

Universita' Degli Studi Di Roma "La Sapienza"
Corso di Laurea Specialistica in
Scienze Applicate ai Beni Culturali ed alla Diagnostica per la loro Conservazione
Indirizzo delle metodologie chimiche
A.A. 2008-2009

Esame di: **Laboratorio di Chimica del Restauro**
PhD M.P. Sammartino
Dr. G. Visco
Dr. G. Guida
PhD S. H. Plattner

La Fluorescenza a Raggi X e le Sue Applicazioni

***Determinazione della Provenienza di Ossidiane Archeologiche
nell'Area del Mediterraneo***

Studente: **Michela De Paoli**



Indice

I	I raggi X	pag. 3
II	La fluorescenza X	pag. 4
III	Sorgenti di radiazione primaria	pag. 6
IV	Le apparecchiature (fisse – portatili)	pag. 7
V	Campi di applicazione	pag. 10
VI	La fluorescenza X e i beni storico-artistici	pag. 10
VII	Determinazione attraverso XRF della provenienza di ossidiane archeologiche nell'area del mediterraneo	pag. 11
	1) introduzione	pag. 11
	2) l'ossidiana	pag. 10
	3) le fonti di approvvigionamento di ossidiana nell'area del mediterraneo	pag. 13
	4) applicazione della metodologia WD-XRF (distruttiva)	pag. 16
	5) applicazione della metodologia ED-XRF (non distruttiva)	pag. 17
	6) risultati delle analisi chimiche con WD-XRF	pag. 17
	7) confronto tra i risultati con WD-XRF e le analisi ED-XRF	pag. 21
	8) conclusioni	pag. 23
	Bibliografia - webgrafia	pag. 23

I raggi X

Il 28 dicembre 1895 Wilhelm Röntgen spedì alla rivista della Würzburg's Physical-Medical Society il primo articolo formale e pubblico riguardante i raggi X dal titolo: "*Riguardo ad un nuovo tipo di raggi: comunicazione preliminare*". Röntgen chiamò la radiazione "X" per indicare che era ancora di tipo sconosciuto ma fu solo l'inizio di anni di studi e di innovazioni che ebbero come protagonista questa nuova porzione dello spettro elettromagnetico (Fig. 1), grazie alla quale Röntgen ricevette, nel 1901, il primo Premio Nobel per la fisica.

In generale possiamo definire con il termine di "radiazione" un agente che trasporta energia da un punto ad un altro attraversando lo spazio o la materia. Il percorso della radiazione sarà condizionato dalle interazioni della radiazione con la materia che incontra. Ci sono due tipi di radiazioni: radiazioni costituite da particelle che trasportano energia sotto forma di energia cinetica (elettroni, protoni, neutroni, particelle alfa, ecc.) e radiazioni elettromagnetiche che trasportano energia in quantità discrete chiamate "quanti" di energia (fotoni) aventi massa zero (*).

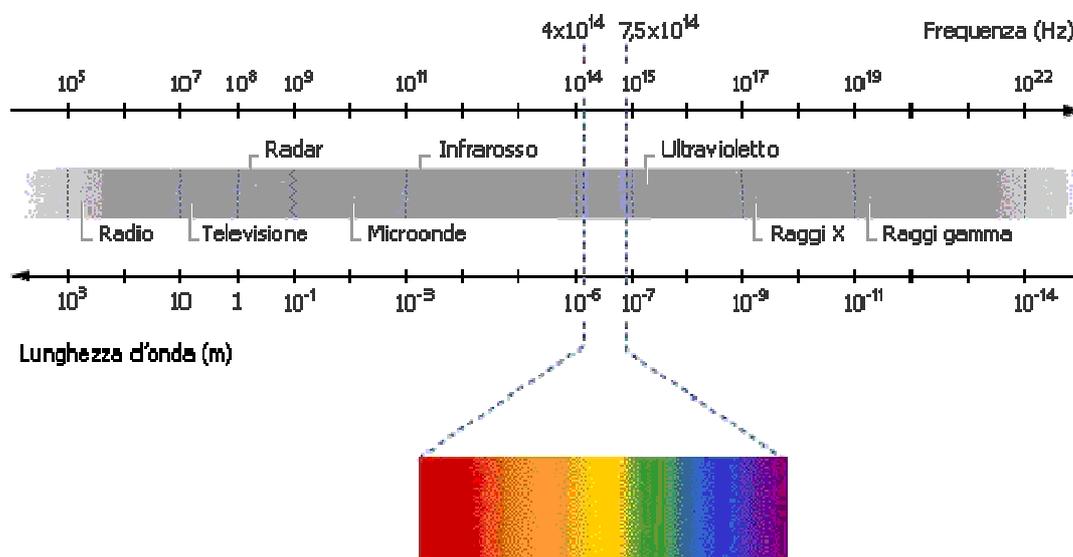


Fig. 1: *Spettro elettromagnetico, evidenziata la zona del visibile*

I raggi X fanno parte, accanto a onde radio, microonde, infrarosso, luce visibile, luce ultravioletta e raggi gamma delle radiazioni elettromagnetiche, l'unica differenza fra questi tipi di radiazioni è la quantità di energia del fotone.

Due importanti caratteristiche della radiazione elettromagnetica sono: la traiettoria rettilinea e la capacità di attraversare gli oggetti. La quantità di materiale che la radiazione può attraversare dipende dalla composizione del materiale e dall'energia della radiazione. Le radiazioni di bassa energia, come la luce visibile con lunghezza d'onda λ (lambda) tra 760 e 380 nm, non penetrano molto profondamente nella maggior parte dei materiali, ma i raggi X, con λ tra 10 nm e 10 pm sono a più alta energia possono attraversare notevoli spessori anche in lapidei e metalli, invece i raggi gamma, con λ al di sotto di 10 pm sono davvero difficili da fermare con complesse schermature.

I raggi X e i raggi gamma vengono distinti in base alla loro origine: i fotoni X sono prodotti da elettroni atomici (origine elettronica), mentre quelli gamma da transizioni all'interno di un nucleo

* un fotone, in realtà, è privo di massa a riposo ma possiede una sua massa dinamica, infatti in quanto corpuscolo può urtare un elettrone cedendogli parte della sua quantità di moto (Effetto Compton o diffusione anelastica). Un elettrone ha una massa di circa $9.10 \cdot 10^{-31}$ Kg (0.511 MeV/c²). Un neutrino ha invece una massa da 100 mila a un milione di volte inferiore ad un elettrone

atomico (origine nucleare). Sarebbe qui necessaria una lunga dissertazione fra trasparenza ed opacità di un mezzo ad una radiazione con lunghezza d'onda λ , bisognerebbe citare la legge di assorbimento di Beer....., sarebbero da descrivere le finestre di trasparenza di molti materiali, ma non è questo lo scopo delle tesina.

Quando i raggi X penetrano in un oggetto, alcuni interagiscono con l'oggetto stesso, ma i rimanenti, sempre viaggiando in linea retta e colpendo una superficie sensibile ai raggi, possono produrre un'immagine che dà indicazioni della dimensione, della struttura e della composizione interna dell'oggetto, a seconda della posizione rivelatore - oggetto.

Escludiamo dalla descrizione la radiografia X in cui il rivelatore è posto in opposizione alla sorgente con in mezzo l'oggetto. L'interazione fra raggi X di opportuna λ ed il nucleo atomico produce un effetto simile a quello tra le palle di un biliardo che viene definita come X-ray diffraction (XRD). I raggi X diffratti, di solito a 360 gradi, sono raccolti da un rivelatore in funzione dell'angolo di diffrazione. Questa è una tecnica unica per lo studio della struttura cristallina di un solido non amorfo.

La Fluorescenza X

La Fluorescenza X viene indicata anche attraverso la sigla XRF che rappresenta l'acronimo dell'espressione inglese X-Ray Fluorescence. Questa tecnica analitica viene usata per misurare la composizione elementare di materiali, basata sull'emissione di radiazione di fluorescenza da parte di un campione esposto ai raggi X. La radiazione X primaria, proveniente da una sorgente radioattiva o da un tubo radiogeno, incidente sulla superficie del campione, provoca l'emissione di radiazione X di fluorescenza caratteristica degli elementi presenti. La radiazione X che incide sul campione ha energia massima di qualche decina di KeV e l'informazione che si ottiene proviene dagli strati più superficiali del campione, cioè da quelli che la radiazione caratteristica riemessa riesce ad attraversare.

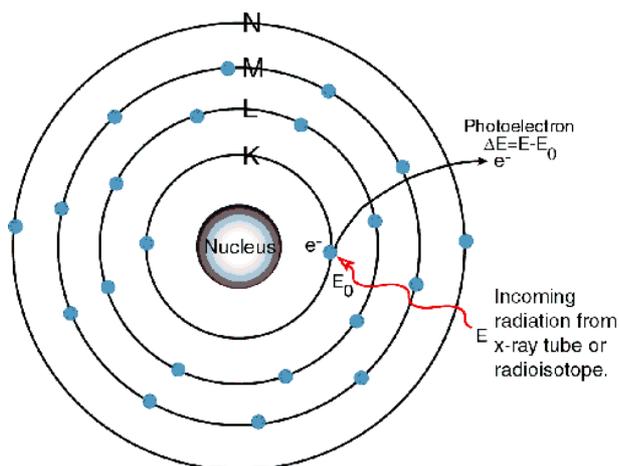


Fig. 2: fotone incidente

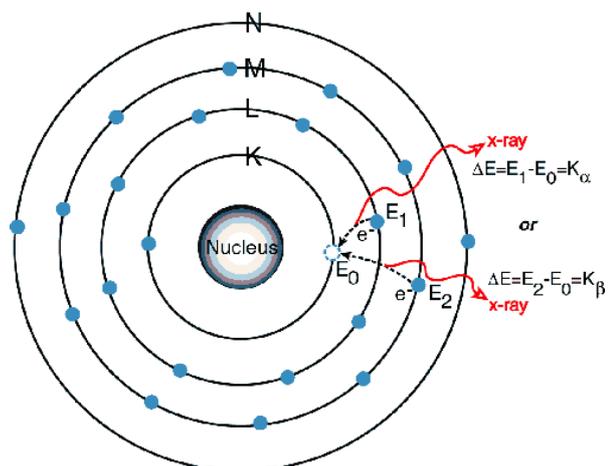


Fig. 3: possibile riemissione di fotoni

Il principio di funzionamento è il seguente: i raggi X della sorgente primaria opportunamente collimati a formare un sottile fascio di radiazione, colpiscono il punto da analizzare ed eccitano per effetto fotoelettrico gli stati elettronici più profondi degli atomi presenti, provocando l'estrazione di un elettrone da una delle orbite K, L e M più vicine al nucleo (Fig. 2). Gli atomi così eccitati si diseccitano immediatamente emettendo radiazione X monocromatica di energia caratteristica della differenza di energia fra i livelli elettronici coinvolti e cioè dell'elemento coinvolto (Fig. 3). Per

esempio gli atomi di ferro sono caratterizzati da una riga a 6.4 keV (riga $K\alpha$) e da una riga a 7 keV (riga $K\beta$); gli atomi di rame sono caratterizzati da una riga a 8 keV (riga $K\alpha$) ed una a 8.9 keV (riga $K\beta$) e così via.

Vi possono essere varie interazioni fra le radiazioni emesse, anche in funzione della struttura, che potrebbe complicare la misura per cui non si sceglie un angolo specifico ma si cerca di raccogliere tutta l'energia dispersa (ED - XRF).

Dall'esame della fluorescenza X caratteristica emessa dagli atomi si identificano quindi con una discreta sicurezza gli elementi chimici. L'aspetto significativo degli spettri X di emissione degli atomi è che essi variano con grande regolarità in funzione del numero atomico, tuttavia una delle limitazioni della tecnica è che in genere, a causa della rapida diminuzione dell'energia delle righe di fluorescenza con il numero atomico Z , non vengono rilevati elementi chimici aventi numero atomico inferiore a quello del fosforo ($Z > 15$). Ciò esclude la possibilità di osservare, ad esempio, tutti i composti organici.

Il campione, colpito dalla radiazione primaria, emette radiazione secondaria. Ogni singolo fotone che raggiunge il rivelatore interagisce con esso cedendogli la propria energia e provocando l'emissione di un impulso elettrico di ampiezza proporzionale all'energia ceduta. Questi impulsi vengono inviati alla scheda multicanale che provvede a selezionarli e contarli nei vari canali in base alla loro ampiezza.

Per far sì che ad ogni canale, corrisponda una determinata energia, è necessario tarare la strumentazione, utilizzando alcuni elementi noti, nello stesso assetto sperimentale, meglio se nella stessa matrice, con il quale si analizzano i campioni oggetto di studio.

Il risultato di ogni misura è uno spettro di fluorescenza (Fig. 4) cioè un grafico in cui in ascisse c'è l'energia dei raggi X e in ordinate il corrispondente numero di conteggi raccolti in un intervallo di tempo prefissato (tipicamente 200 s).

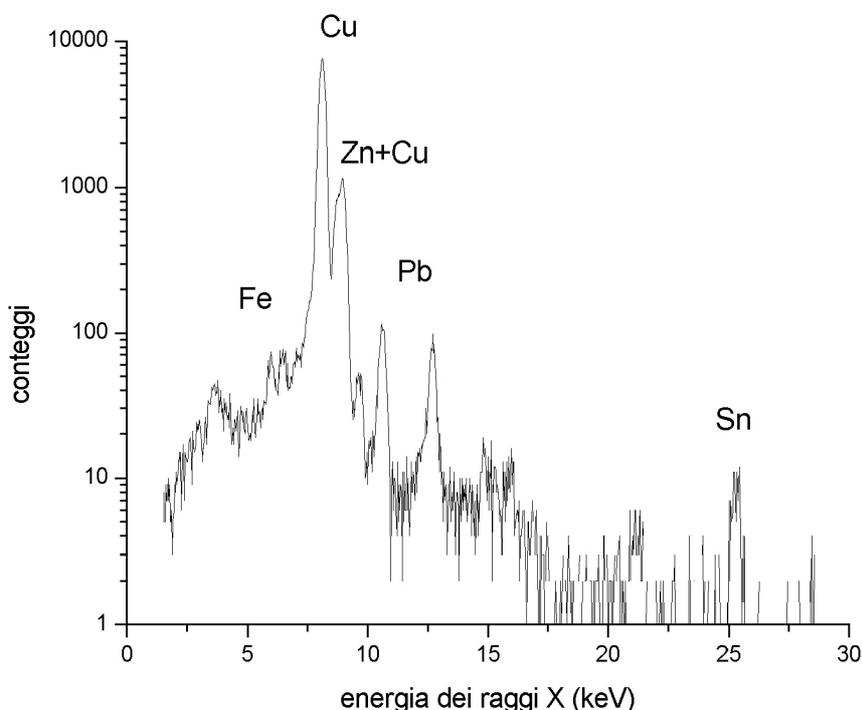


Fig. 4: *Tipico spettro di fluorescenza*

Gli spettri vengono quindi analizzati mediante programmi computerizzati. Durante questo processo si suggerisce al sistema che all'interno del campione è possibile trovare determinati elementi chimici (bisogna sempre tenere presente che sullo spettro di fluorescenza sono rilevate

anche le righe del metallo di cui è costituito l'anodo e che non sono rappresentative dell'oggetto in esame). Il programma calcola la migliore curva che riproduce i dati sperimentali e come risultato fornisce i conteggi relativi ad ogni elemento suggerito. Si scartano gli elementi chimici i cui conteggi non siano compresi nel limite di tre volte la deviazione standard, poiché non significativi rispetto allo spettro. Questa è l'analisi qualitativa.

Per ottenere la composizione in peso degli elementi, cioè una misura semiquantitativa, occorre moltiplicare i conteggi relativi ai vari elementi per dei fattori che tengono conto dell'efficienza della strumentazione usata.

Tuttavia effettuare determinazioni strettamente quantitative è impossibile poiché l'intensità delle righe caratteristiche di un certo elemento, legata alla sua concentrazione, dipende essenzialmente da due fattori. Il primo è la composizione globale della regione interessata dalla misura che in parte rimane sconosciuta poiché, come detto in precedenza, gli elementi leggeri non vengono rilevati. Il secondo fattore è la distribuzione in profondità dell'elemento, a causa dell'effetto schermo ai raggi X che ogni strato di materiale esercita sui sottostanti e che quindi può interferire con la rivelazione degli elementi più profondi. Inoltre la radiazione emessa da un elemento posto in profondità deve riattraversare la matrice per emergere ed essere rivelato. Inoltre la tecnica XRF ha il limite di individuare soltanto gli elementi chimici e non i composti cui essi appartengono.

Purtroppo alcuni operatori ed alcuni software associano a questa analisi "elementale", semiquantitativa, gli ossidi superiori degli elementi, ad esempio CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 per una ceramica.

Sorgenti di radiazione primaria

Come detto in precedenza il principio di funzionamento della Fluorescenza X si basa sulla radiazione emessa da una sorgente primaria che, interagendo con l'oggetto in esame, produce emissione di radiazione X secondaria. Le sorgenti di radiazione primaria sono di due tipi: sorgenti radioattive e generatori di raggi X.

Le sorgenti radioattive maggiormente utilizzate sono ^{241}Am ; ^{109}Cd ; ^{57}Co ; ^{238}Pu ; $^{147}\text{Pm}/\text{Al}$. L'unico a non emettere radiazioni direttamente è il promezio che emette raggi γ attraverso l'interazione con l'alluminio della matrice in cui viene immerso. L'uso di queste sorgenti presenta tuttavia diversi svantaggi dovuti al fatto che la loro attività si dimezza in tempi piuttosto brevi (fatta eccezione per Americio e Plutonio) e di conseguenza il tempo necessario per effettuare la misura diviene più lungo, periodicamente vanno sostituiti, inoltre trasportare e maneggiare materiale radioattivo in luoghi non attrezzati ne limita notevolmente l'impiego. Il vantaggio invece è che queste sorgenti, essendo molto compatte e leggere, contribuiscono a rendere tutto il sistema maneggevole e quindi trasportabile.

Il generatore di raggi X o tubo radiogeno (Fig. 5) invece consiste in un tubo di vetro sotto vuoto spinto che contiene un catodo ed un anodo ad alta tensione. Il vuoto è essenziale affinché non si abbiano scariche elettriche indesiderate tra il fascio di elettroni e il gas o altre particelle all'interno del tubo (fenomeno chiamato *arcing*). Gli elettroni vengono emessi da una spirulina metallica per effetto termoionico, tramite riscaldamento effettuato con una piccola differenza di potenziale (da 10 a 24 Volt). La nube elettronica intorno al catodo viene accelerata da una differenza di potenziale tra anodo (+) e catodo (-), misurata in kilovolts (kV), che proietta gli elettroni verso l'anodo (tipicamente di tungsteno o di molibdeno). Il numero di elettroni estratti rappresenta la corrente del tubo e si misura in milliampere (mA).

Gli elettroni colpiscono l'anodo e rilasciano la loro energia che si trasforma in calore (per il 99%) e in radiazione X (per l'1%).

Il tubo radiogeno è contenuto a sua volta in una guaina metallica, generalmente di alluminio, che assolve alla funzione di fornire resistenza meccanica e formare una guaina e schermare parte della radiazione incoerente.

All'interno di questa guaina vi è uno strato di olio la cui funzione è quella di fornire isolamento elettrico e dissipare il calore. Infine c'è una schermatura di piombo che protegge il tubo da altre sollecitazioni meccaniche e l'ambiente circostante, cioè il personale che si trova ad utilizzare lo strumento, dalla fuoriuscita di raggi X non desiderati che devono uscire solo da una finestra prestabilita (solitamente di Berillio).

I tubi radiogeni emettono una radiazione X di molte lunghezze d'onda diverse, cioè policromatica: tali lunghezze d'onda dipendono dal tipo di metallo di cui è costituito l'anodo, dalla tensione apportata tra catodo e anodo e dalla ddp applicata per riscaldare il catodo.

Per quanto riguarda la tensione apportata tra catodo e anodo più questa è alta, tanto più breve è la lunghezza d'onda dei raggi X che quindi risulteranno maggiormente energetici e penetranti; mentre operando a tensione più bassa si avranno raggi X molli meno energetici e penetranti. Riguardo invece alla ddp applicata per riscaldare il catodo aumentando la corrente aumenta proporzionalmente l'intensità della radiazione emessa. E' opportuno quindi che il tecnico di laboratorio, che utilizza una strumentazione XRF, sappia regolare questi parametri a seconda delle necessità.

Sul fascio di raggi X uscente dal tubo radiogeno può essere posto un filtro, solitamente una sottile lamina metallica di alluminio, ferro o rame, dello spessore di alcuni decimi di millimetro, allo scopo di attenuare la componente a bassa energia, che costituisce la gran parte della radiazione diffusa che sovraccarica inutilmente l'apparato di rivelazione.

L'uso di un generatore presenta diversi vantaggi rispetto alle sorgenti radioattive: si raggiungono intensità del fascio più elevate e la tensione di alimentazione del tubo può essere variata a seconda della necessità. Inoltre devono essere adottate precauzioni solo durante il funzionamento dell'apparato, poiché quando la macchina è spenta non emette radiazioni e non pone problemi di sicurezza durante lo stoccaggio e il trasporto. Anche le autorizzazioni preventive all'utilizzo risultano molto più rapide e facili da ottenere secondo le disposizioni legislative vigenti. E' semplice dedurre quindi che la scelta del generatore è decisamente significativa e va fatta in funzione delle applicazioni cui il sistema è destinato.

Le apparecchiature (fissa – portatile)

La strumentazione XRF ha avuto negli ultimi quindici anni un ennesimo grande impulso a seguito dello sviluppo tecnologico che ha messo a disposizione apparecchiature sempre più maneggevoli, compatte e con una sensibilità e risoluzione sempre migliori.

Soprattutto nel campo dei beni storico-artistici poter usufruire di un apparato portatile è un vantaggio notevole, tuttavia a seconda della metodologia che si desidera utilizzare non sempre è possibile un'applicazione di questo tipo poiché la radiazione caratteristica emessa dal campione può essere rivelata in funzione della sua lunghezza d'onda (tecnica Wave Dispersive WD-XRF, fig. 6-7) o della sua energia (tecnica Energy Dispersive ED-XRF, fig. 8-9). Nel primo caso si ha una maggior sensibilità, ma non è possibile costruire apparecchi portatili. Infatti, per separare le lunghezze d'onda della radiazione emessa, è necessario ricorrere a un delicato sistema di diffrazione e ad un rivelatore posizionabile con precisione ad angoli variabili e per avere una buona separazione

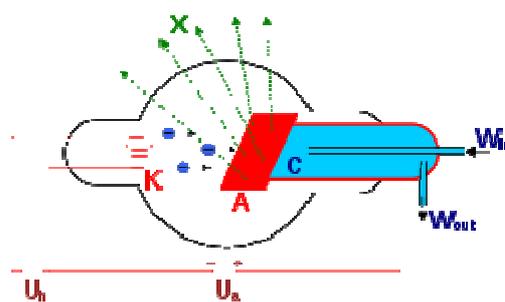


Fig. 5. Tubo radiogeno

tra le emissioni alle differenti lunghezze d'onda è necessaria una distanza sufficientemente grande tra il dispersore e rivelatore.

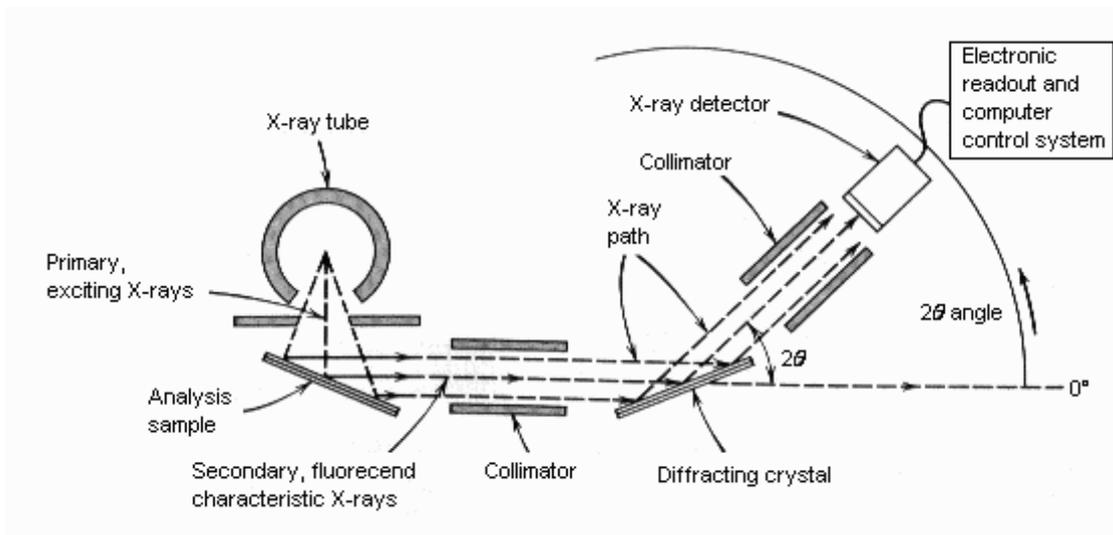


Fig. 6: *Schema semplificato spettrometro WD-XRF*

Nell'analisi energy dispersive, invece, la radiazione di fluorescenza emessa dal campione viene rivelata, in funzione dell'energia, da un rivelatore a stato solido (di solito di Germanio o Silicio) che permette di individuare in un'unica misura tutti gli elementi rivelabili presenti nel campione.



Fig. 7: *Spettrometro WDX 200 prodotto dalla Skyray Instrument*

Questo consente, tra l'altro, di accorciare i tempi di misura in modo drastico rispetto all'analisi wave dispersive. I migliori rivelatori hanno l'inconveniente di dover essere raffreddati con azoto liquido, infatti sono dotati di un serbatoio (dewar) che lo contiene e che fa aumentare le dimensioni dell'insieme. A ciò si aggiunge il problema di disporre di una riserva di azoto liquido.

Tuttavia, per le analisi in dispersione di energia, è possibile avere spettrometri portatili poiché sfruttano tubi radiogeni a bassa potenza e rivelatori che non richiedono raffreddamento con azoto liquido, tipo rivelatori a semiconduttore di ioduro di mercurio (HgI^2) funzionanti a temperatura ambiente, o rivelatori al silicio (Fig. 10), raffreddati termoelettricamente per effetto Peltier oppure ad azoto liquido. Infine la strumentazione viene collegata a

schede multicanale tascabili e computer portatili.

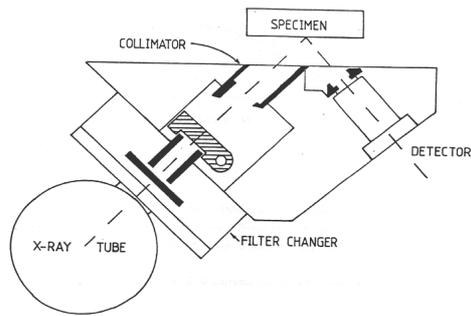


Fig. 8: *Schema semplificato spettrometro ED-XRF*

Uno strumento ED-XRF fornisce, di solito, composizioni percentuali dell'elemento sul totale, ad esempio Cu 85% Sn 7% Pb 1.3%, fino ad un minimo fra 0.5 e 0.1%. Di questo bisogna tener conto nelle indagini statistiche.



Fig. 9: *Spettrometro ED 2000 prodotto dalla Oxford Instruments*

Elemento fondamentale di uno strumento ED-XRF e' il rivelatore, che oggi e' molto ridotto nelle dimensioni come quello in fig. 10.



Fig. 10: *XR-100CR X-Ray Detector by Amptek*

Campi di applicazione

La Fluorescenza a raggi X è una tecnica impiegata soprattutto nel campo archeometrico, poiché consente l'analisi degli elementi chimici presenti in manufatti realizzati con diversi materiali. Nell'analisi dei dipinti, può essere utilizzata come ausilio al restauro per ottenere uno screening preliminare, inteso ad ottimizzare il numero e le scelte delle zone di prelievo per successive ricerche attraverso tecniche di misura complementari riducendo così il numero di prelievi eventualmente necessari.

Spesso è impiegata per lo studio della tecnica pittorica adottata dall'artista, tramite la sua tavolozza dei colori, permettendo studi di datazione e informazioni utili alle operazioni di restauro.

Per i manufatti metallici serve ad identificare il tipo di lega utilizzata, possono essere analizzati oggetti in metallo di ogni tipo e dimensione, dai gioielli alle monete, dai piccoli bronzi alle grandi statue. Sulla base di determinati elementi o degli elementi comuni o di differenza tra l'oggetto in esame ed altri campioni, anche di riferimento, è possibile collocare geograficamente o temporalmente in modo assoluto e/o relativo un manufatto. Analizzando le patine superficiali e confrontandole con una zona pulita si possono ricavare anche informazioni sullo stato di conservazione e sui processi di deterioramento e di invecchiamento subiti da un manufatto.

La fluorescenza X si può applicare, ottenendo buoni risultati, anche su oggetti in vetro, ceramica, plastica, cemento, nonché su fotografie, disegni e stampe antiche.

Il ricercatore però deve ricordare che il fenomeno della fluorescenza avviene negli "strati superficiali" dell'oggetto e la profondità dipende dalla matrice (ad esempio, bassa nei metalli, alta nel legno). Studiando perciò un materiale a più strati, (un vetro, una ceramica) i risultati che otteniamo ci danno informazioni riguardo ad un valore medio di tutta la matrice oppure solo del primo strato, in funzione della penetrazione.

La Fluorescenza X e i beni storico-artistici

La Fluorescenza X è un'indagine diagnostica particolarmente adatta allo studio dei Beni Culturali poiché rientra nei metodi non distruttivi (ED-XRF), quindi quasi totalmente innocua per la superficie dell'oggetto in esame, dato che non vi è alcuna sorta di prelievo (Fig. 11). Da ciò ne consegue la ripetibilità delle analisi che possono essere eseguite più volte sullo stesso campione e con diversi tipi di indagini diagnostiche. Anche se classificato come non distruttiva, l'applicazione di raggi X ad un campione potrebbe produrre qualche problema da valutare prima della misura. Da non sottovalutare anche la sua rapidità di esecuzione e la sua economicità rispetto ad altre tecniche di laboratorio.

Questo connubio tra XRF e opere d'arte inizia alla fine degli anni '60 con lo studio principalmente di leghe metalliche poiché materiali più semplici, sia per struttura che per composizione, rispetto ad altri tipi di materiali quali vetro o superfici policrome.



Di quanto questa tecnica divenne importante per lo studio di manufatti di interesse storico - artistico se ne ebbe prova pochi anni dopo, quando nel 1973 durante il convegno promosso dall'Accademia Nazionale dei Lincei ben dieci interventi riguardarono l'impiego dell'XRF come tecnica di indagine non distruttiva nello studio dei beni culturali. Ovviamente la maggior parte degli elaborati si occupavano degli aspetti metodologici della tecnica trattandosi delle prime applicazioni su opere d'arte.

Nel 1982 una mostra tenutasi al Musée Rath di Ginevra attesta definitivamente che l'impiego di questa tecnica non era più prerogativa del mondo accademico ma ormai era entrata in dotazione nell'ambito di istituzioni museali e che negli anni era diventata un'operazione di routine.

Determinazione attraverso XRF della provenienza di ossidiane archeologiche nell'area del Mediterraneo

1) Introduzione

Durante il periodo Neolitico l'area del Mediterraneo ha rappresentato una delle più importanti rotte commerciali delle popolazioni preistoriche. In questo periodo la principale attività dell'uomo era sicuramente concentrata nell'industria litica e la produzione e l'uso di manufatti realizzati con l'ossidiana hanno promosso la circolazione sia di materiale grezzo che lavorato nel bacino del Mediterraneo. Gli studi di provenienza di questi materiali hanno subito negli ultimi decenni un forte incremento dovuto specialmente alla sempre più stretta collaborazione tra mondo umanistico e scientifico. Le possibili fonti geologiche di approvvigionamento di ossidiana nell'area del Mediterraneo sono situate nelle isole italiane di Lipari, Pantelleria, Sardegna e Palmarola e nelle isole Greche di Melos e Giali. Per identificare l'area geologica di origine delle ossidiane è stata applicata come tecnica analitica la Fluorescenza a raggi X, facendo un confronto tra la sua applicazione non distruttiva e distruttiva.

In passato il metodo maggiormente utilizzato per determinare la composizione dei vetri naturali è stato l'analisi per attivazione neutronica (N.A.A.), che dava risultati analitici validi, soprattutto sui campioni grezzi di ossidiana, tuttavia questa tecnica, poiché induce una possibile trasformazione fisica e chimica dei campioni è semi-invasiva, inoltre la sua applicazione implica l'uso di procedure analitiche molto costose. Il campione deve essere trasportato presso l'acceleratore fonte di neutroni, di contro la N.A.A. è spesso considerata una "tecnica di riferimento" molto accurata.

Poiché le ossidiane provenienti dall'area del Mediterraneo sono facilmente distinguibili, da un punto di vista composizionale, per lungo tempo il principale ostacolo è stato metodologico. Infatti in questo tipo di studi è molto importante utilizzare un metodo analitico non distruttivo, economico e di facile applicazione che permetta di analizzare tutto ciò che viene rinvenuto negli scavi archeologici senza alcuna limitazione, per identificare ritrovamenti particolarmente significativi. Per rispondere a questa necessità è stata applicata la fluorescenza a raggi X in dispersione di energia, la validità di questa metodologia è stata ampiamente verificata per tutte le ossidiane dell'area del Mediterraneo, di cui si sono studiati la composizione chimica e la variabilità geochemica delle differenti fonti di approvvigionamento, che in passato erano già state stabilite attraverso l'applicazione della fluorescenza a raggi X in dispersione di lunghezza d'onda.

Questo studio infatti, oltre a verificare la capacità dell'XRF in dispersione di energia nel distinguere le differenti fonti di approvvigionamento di ossidiana, rappresenta un ulteriore controllo dell'affidabilità del metodo XRF non distruttivo nell'attribuzione dell'origine dell'ossidiana.

2) L'Ossidiana

L'ossidiana è un vetro vulcanico la cui formazione è dovuta al rapido raffreddamento delle lave. All'interno dei vulcani le temperature e le pressioni sono così elevate da fondere i silicati dando origine ad una lava con composizione simile a quella di un vetro, questa a contatto con l'aria, si raffredda rapidamente dando origine all'ossidiana. Il veloce raffreddamento non consente agli atomi di ordinarsi per formare un cristallo.

E' tra i materiali più usati durante l'antichità poiché, dal 3000 a.C. fino alla fine del IV-III millennio, periodo durante il quale il traffico dell'ossidiana risulta più attivo, l'uomo non conosceva ancora l'uso dei metalli, foggia le sue armi e i suoi strumenti con lame di selce oppure costruiva accette, scalpelli ed altri strumenti da taglio, levigando, con lavoro pazientissimo, sulla sabbia, pietre particolarmente dure, come i serpentini o i basalti.

L'ossidiana, invece, presentava delle caratteristiche tecniche di grande vantaggio rispetto ad ogni materiale allora conosciuto poiché era una delle materie più taglienti che l'uomo avesse a disposizione. Infatti era più dura della selce e non richiedeva ulteriori complicate operazioni di levigatura; un vero e proprio vetro naturale prodotto dai vulcani anziché dall'uomo.



Nel tempo venne impiegata sia per fabbricare lame taglienti sia per realizzare alcuni oggetti d'arte, inoltre per le sue qualità estetiche (lucentezza, durezza), è stata apprezzata oltre che per realizzare, spesso come sostituta della selce, attrezzi (coltelli, punte di freccia, raschiatoi, lame e rasoi), anche elementi decorativi come pendenti, statue, specchi. Inoltre c'è chi vi riconosceva proprietà divinatorie e si costruivano sfere d'ossidiana attraverso le quali i veggenti potevano predire il futuro.



Non tutti i vulcani però hanno prodotto questo prezioso materiale dell'antichità ma solo pochi fra essi, quelli che hanno lave più acide, cioè la cui composizione è costituita da più del 60% di silicati. Questo tipo di lave sono molto viscosi, scorrono lentamente e danno origine ad ampie colate.

Ossidiane sono presenti nel vicino oriente, nei monti dell'Armenia e nelle catene del Tauro, la cava più grande è in Messico, ma quella di Lipari è la più ricercata in quanto ha delle caratteristiche di purezza superiore ad ogni altra. Infatti i giacimenti più preziosi e ricchi di ossidiana lavorabile sono situati nel bacino del Mediterraneo e in Italia si trovano, oltre che a Lipari, sulle isole di Palmarola, Sardegna e Pantelleria.

Grazie alle recenti metodologie d'indagine è possibile ricostruire le vie commerciali dell'ossidiana che iniziano con una traversata via mare e proseguono con una catena di scambi via terra confermando un'ampia distribuzione territoriale, che ne ha fatto materia prima di scambio di notevole importanza nella Preistoria, anche per il suo elevato valore.

I percorsi commerciali coprivano lunghe distanze: infatti, si trovano testimonianze d'ossidiana che dalle Eolie raggiungeva le coste francesi o dalla Sardegna giungeva in Italia settentrionale, mentre il giacimento dell'isola di Pantelleria è l'unico che esportava l'ossidiana verso l'Africa settentrionale, dove i rari ritrovamenti sono localizzati soprattutto in Tunisia e nell'isola di Malta.

Da una serie di studi risulta che l'arcipelago delle Eolie ha avuto un ruolo di primo piano nello sviluppo del commercio dell'ossidiana. Il centro protagonista spetta sicuramente all'isola di Lipari che alimentava il Sud e il Centro dell'Italia (Sicilia, Calabria, Puglia, Abruzzo); mentre la Sardegna (Monte Arci) esportava verso la Corsica, l'isola d'Elba, la Toscana, la Lombardia, la Liguria e probabilmente la Provenza. L'ossidiana delle isole Pontine (Palmarola), invece, è stata ritrovata in Liguria e nelle isole Tremiti nell'Adriatico.

Tutt'oggi l'ossidiana viene usata dall'uomo, ovviamente non per realizzare punte di freccia, coltelli, lame (o sfere per predire il futuro!), ma, visto che dal Paleolitico l'uomo si è evoluto in maniera esponenziale, oggi "l'oro nero" dell'antichità viene usato per creare lame di bisturi per la microchirurgia e la cardiocirurgia, grazie alle superfici affilatissime e di piccole dimensioni che è possibile realizzare. E' usata inoltre come pietra ornamentale o come gemma per produrre gioielli in quanto l'ossidiana, come pietra dura, viene considerata una semipreziosa.

3) Le fonti di approvvigionamento di ossidiana nell'area del mediterraneo

Come già detto in precedenza le fonti di approvvigionamento di ossidiana nell'area del Mediterraneo sono localizzate nelle isole Italiane della Sardegna, Lipari, Palmarola, Pantelleria e nelle isole Greche di Melos e Gyali, vedi Fig. 12.

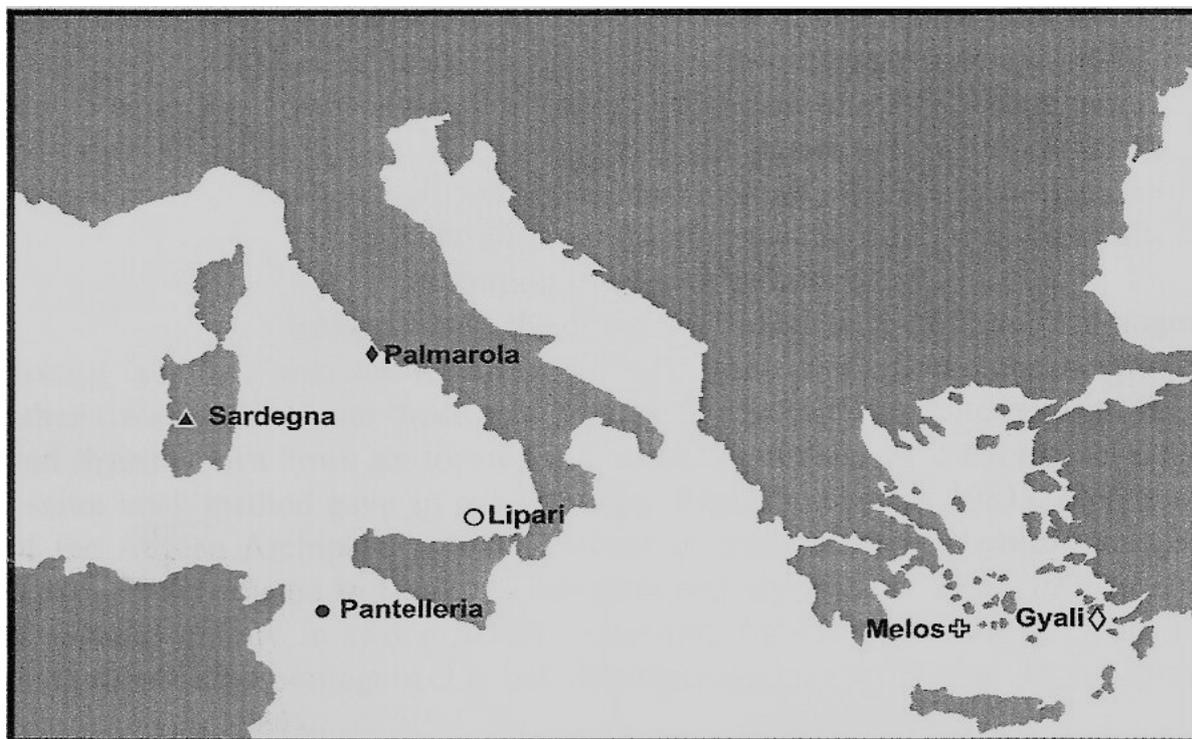
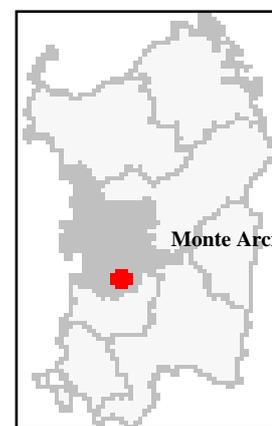


Fig. 12: Distribuzione nell'area del Mediterraneo degli affioramenti di ossidiana del periodo Neolitico

Gli affioramenti di vetro vulcanico in queste isole sono molto numerosi ma non tutto il materiale estratto possiede le proprietà tecniche necessarie per produrre manufatti. Per esempio vi sono affioramenti di ossidiana anche nell'isola Greca di Antiparos ma, poiché di bassa qualità, non è stata mai utilizzata per realizzare manufatti ma soltanto come materiale grezzo.

La regione del **Monte Arci** in Sardegna è stata interessata da diversi fenomeni vulcanici antecedenti al Plio-Pleistocene, tra 2.5 e 1.5 milioni di anni fa. Il primo episodio generò un'elevata quantità di rioliti sub-alcaline, sia con inclusioni di materiali femici (ferro-magnesio) che senza. Questo tipo di ossidiana è stata datata usando differenti metodi geocronologici, come il metodo isotopico dell'Argon ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) che ha dato come indicazione 3.16-3.24 Ma (Ma: 1Megaannum = 1Milione di anni). Studi di provenienza di ossidiane archeologiche dalla regione del Monte Arci (Sardegna) hanno individuato tre possibili fonti: Conca Cannas (SA), Santa Maria Zuarbara (SB) e Perdas Urias (SC).



Sono stati individuati, utilizzando diverse metodologie, cinque gruppi differenti per caratteristiche geochimiche che sono: SA, SB1, SB2, SC1 e SC2. Quest'ultima distinzione tra SC1 e SC2 non è significativa da un punto di vista archeologico poiché basata su differenze di composizione non significative.

Lipari, che è la più grande delle isole Eolie, ha avuto un'attività vulcanica iniziata 230000 anni fa e conclusasi poco prima dell'epoca Romana (AD 580) caratterizzata da una successione di dieci cicli, ognuno dei quali ha avuto come inizio un rilascio di prodotti piroclastici al quale è seguito un flusso di lava. Sull'isola di **Lipari** vi sono parecchi affioramenti di ossidiana di ottima qualità, ma l'unica che è stata impiegata nel periodo Neolitico è quella di Vallone Gabellotto – Fiume Bianco datata al massimo tra 11400 e 8600 anni BP (ecco un altro modo di contare gli anni!

Before Present: "anni dal presente" per presente si intende il 1950 d.C.) tramite il metodo delle tracce di fissione (*), del quale è visibile un blocco di elevate dimensioni in uno spesso deposito di piroclasti.



Palmarola, che è l'isola più a ovest dell'Arcipelago Pontino, nel golfo di Gaeta, è formata da rocce vulcaniche calco-alcaline dell'età del Pliocene fra 5,2 milioni di anni fa e 1,8 milioni di anni fa. Mentre la formazione di un affioramento di rioliti sodiche è stata data 1.7 Ma. L'ossidiana di Palmarola proviene sia dal primo che dal secondo deposito, quindi sia come lava che come blocchi.

L'affioramento si trova lungo il versante più a sud che va da Tramontana fino a Punta Vardella che viene considerato il secondo deposito. Le due tipologie sono distinguibili macroscopicamente anche se piuttosto simili dal punto di vista della composizione chimica: la prima è più trasparente e la seconda più opaca. Le ossidiane datate con il metodo delle tracce di fissione risalgono a 1.7 Ma.



Pantelleria ha avuto un lungo periodo di attività vulcanica effusiva iniziato 50000 anni fa e terminato 8000 anni fa, diviso in sei principali cicli eruttivi. La parte visibile (affiorante) dell'isola e la maggior parte dei depositi di ossidiana sono più giovani di 50000 anni BP, questo significa che si sono formati subito dopo la creazione del Tufo Verde, che è datata 49600 anni BP.

A **Pantelleria** è possibile distinguere tre gruppi di ossidiana in base alle loro caratteristiche geochemiche: Balata dei Turchi, Salto La Vecchia e Lago di Venere. Il carattere per-alcinalo, dovuto alla loro genesi (cristallizzazione frazionata di magma basaltico) permette un facile riconoscimento di queste ossidiane rispetto alle altre dell'area del Mediterraneo. Inoltre il differente contenuto di Zirconio permette un efficace separazione delle tre fonti di approvvigionamento.



Per quanto riguarda le isole Greche, le ossidiane di Gyalì (anche Yali o **Yali**) sono estremamente omogenee e facilmente distinguibili, sia dalle altre fonti della stessa regione, sia da quelle dell'area del Mediterraneo.



Il deposito di ossidiana e di lava riolitica sono localizzati nella parte nordorientale dell'isola. Il metodo delle tracce di fissione^{**} ha fornito un'età di 30 Ka (Ka: 1 Kiloannum = 1000 anni).

Un'altra isola dell'Arcipelago dell'Egeo, fonte di ossidiana di buona qualità, è Melos (anche **Milos**), i depositi riolitici e di lava derivano da un'attività vulcanica, fig. 13, risalente al Basso Pleistocene e sono localizzati in due principali affioramenti: Aghia Nikia e Demenegakion.

Anche in questo caso le ossidiane sono omogenee dal punto di vista della composizione ma sono distinguibili tra loro in funzione della differente quantità di Zirconio.

^{**} Il metodo delle tracce di fissione è basato sul rilevamento dei danni provocati alle strutture cristalline da parte delle disintegrazioni radioattive conseguenti alla fissione di ^{238}U . Le impronte dei danni sono messe in evidenza con opportuni procedimenti chimici e vengono contate servendosi del microscopio ottico. Il rapporto tra il numero di tracce di fissione *vecchie* (cioè già presenti nel campione) e di tracce di fissione *nuove* (ottenute sottoponendo il campione a un bombardamento con quantità note di ^{238}U) corrisponde al tempo trascorso da quando il minerale subì un certo raffreddamento. L'ampiezza degli intervalli misurabili con questo metodo va da 300.000 a 300 milioni d'anni.



Fig. 13: L'arcipelago dell'Egeo e una mappa dell'isola di Milos

4) Applicazione della metodologia WD-XRF (distruittiva)

La Fluorescenza a raggi X in dispersione di lunghezza d'onda è stata applicata per caratterizzare sessantacinque campioni di ossidiana, estratti direttamente dai principali affioramenti di vetro vulcanico dell'area del Mediterraneo. I campioni, ridotti in polvere, sono stati sottoposti ad analisi svolte presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università della Calabria usando uno spettrometro Philips PW 1480 (Fig. 14) con tubo al rodio e porta campioni automatico provvisto di 99 posizioni di caricamento.

Si tratta di uno strumento "floor-top" ben diverso da un portatile economico sia per WD (quasi impossibile da realizzare attrezzatura portatile), sia per ED (troppo spesso usati a sproposito).



Fig. 14: Spettrometro Philips PW 1480

Sono stati determinati gran parte degli elementi in traccia: Niobio (Nb), Stronzio (Sr), Zirconio (Zr), Rubidio (Rb), Ittrio (Y), Nichel (Ni), Cromo (Cr), Cerio (Ce), Lantanio (La), Cobalto (Co) e Vanadio (V). I risultati hanno fornito un'attribuzione inequivocabile delle differenti fonti di approvvigionamento di ossidiana.

5) Applicazione della metodologia ED-XRF (non distruttiva)

La Fluorescenza a raggi X in dispersione di energia ha reso possibile identificare l'area di origine delle ossidiane utilizzate per produrre manufatti, analizzando direttamente i manufatti stessi, senza alcuna preparazione preliminare dei campioni e senza lasciare tracce visibili nell'area di analisi. Sono stati studiati tutti i frammenti dei sessantacinque campioni di ossidiana degli affioramenti geologici già studiati con WD-XRF, con una forma simile agli scarti di lavorazione ritrovati di solito nei siti archeologici, utilizzando lo stesso spettrometro Philips PW 1480 usato per l'analisi in dispersione di lunghezza d'onda. La superficie migliore, quindi maggiormente regolare, dei frammenti è stata fissata con un autoadesivo su un supporto appropriato, posizionato nel porta campioni (Fig.15) e sottoposto a radiazione X.



Fig. 15: Porta campioni dello spettrometro e un frammento di ossidiana posto sul supporto

L'unico ostacolo all'uso dell' ED-XRF sulle ossidiane archeologiche è puramente di natura geometrica ed è legato al fatto che l'irraggiamento superficiale non è planare e varia da campione a campione. Proprio per questa ragione è impossibile pensare ad una diretta proporzione tra intensità della radiazione X secondaria e concentrazioni assolute. Tuttavia se noi consideriamo che la radiazione X secondaria emessa da due elementi chimici simili, analizzati simultaneamente, nello stesso campione, subisce variazioni simili, allora l'intensità della radiazione di questi elementi può essere considerata come concentrazione reale e impiegata per costruire diagrammi di identificazione.

La grandezza dei frammenti analizzati va da 1 a 5 cm, è stata scelta in funzione delle dimensioni medie dei supporti da inserire nello spettrometro.

Sono stati selezionati solo cinque elementi chimici: Niobio (Nb), Stronzio (Sr), Zirconio (Zr), Rubidio (Rb), Ittrio (Y) poiché sufficienti per identificare le differenti aree. Questa scelta è pienamente giustificata dall' elevata sensibilità di questi elementi chimici ai processi magmatici che portarono alla formazione dei fusi riolitici, che una volta solidificati, hanno dato ossidiana.

6) Risultati delle analisi chimiche con WD-XRF

I valori medi delle analisi degli elementi chimici anidri, svolte con Fluorescenza a raggi X in dispersione di lunghezza d'onda, sui sessantacinque campioni di ossidiana del Mediterraneo, sono riportati in Tabella 1. Sono stati analizzati tutti gli elementi maggiori e alcuni degli elementi in traccia.

Va precisato che il modo più corretto di presentare i dati, visto che stiamo parlando di una analisi di tipo "elementale" e semiquantitativa, sarebbe quello di riportare unicamente gli elementi chimici rilevati, tuttavia è cattiva consuetudine associare a questi gli ossidi corrispondenti, come si può osservare in questo caso.

	SA (15)		SC (11)		SBI (6)		SB2 (3)		Gyali (4)		Palmarola (8)		Lipari (4)		Pantelleria SL (2)		Pantelleria BT (2)		Pantelleria LV (2)		Melos (8)	
	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
SiO ₂	75.06	0.07	73.05	0.22	74.33	0.55	75.49	0.11	78.41	0.71	74.47	0.17	75.62	0.60	74.99	2.49	71.22	0.96	69.20	0.64	77.09	0.21
Al ₂ O ₃	13.56	0.03	14.01	0.09	13.59	0.23	13.12	0.03	11.68	0.38	13.10	0.06	12.54	0.32	6.64	0.72	7.60	0.03	10.41	0.26	12.67	0.13
Fe ₂ O ₃	1.58	0.03	2.01	0.06	1.84	0.15	1.53	0.01	1.03	0.04	1.90	0.07	1.84	0.07	7.75	0.66	9.18	0.83	7.71	0.65	1.18	0.01
MnO	0.06	0.00	0.04	0.01	0.05	0.01	0.04	0.00	0.04	0.01	0.08	0.01	0.07	0.01	0.26	0.02	0.31	0.02	0.29	0.01	0.06	0.00
MgO	0.26	0.01	0.46	0.02	0.36	0.04	0.28	0.00	0.23	0.01	0.19	0.02	0.18	0.01	0.11	0.00	0.14	0.02	0.33	0.04	0.36	0.01
CaO	0.66	0.01	0.98	0.02	0.82	0.09	0.63	0.01	0.63	0.02	0.52	0.01	0.74	0.03	0.25	0.03	0.32	0.04	0.48	0.07	1.35	0.03
Na ₂ O	3.50	0.02	3.29	0.03	3.46	0.04	3.38	0.01	3.66	0.10	4.77	0.10	4.01	0.07	6.14	0.60	6.85	0.01	6.51	0.35	3.79	0.04
K ₂ O	5.15	0.02	5.73	0.04	5.25	0.05	5.33	0.06	4.18	0.15	4.84	0.11	4.91	0.13	3.56	0.33	4.09	0.11	4.50	0.18	3.31	0.03
TiO ₂	0.11	0.00	0.33	0.01	0.20	0.03	0.15	0.00	0.13	0.01	0.11	0.01	0.09	0.01	0.29	0.13	0.28	0.03	0.55	0.03	0.17	0.01
P ₂ O ₅	0.06	0.00	0.11	0.01	0.08	0.01	0.06	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00
Nb	56	1	30	1	45	7	30	1	17	1	72	3	39	4	280	33	339	16	223	7	8	1
Y	37	1	24	1	30	5	21	1	13	1	74	2	44	4	167	14	199	5	127	4	15	2
Rb	257	2	175	2	245	2	246	1	137	5	399	16	288	7	156	15	177	2	126	8	117	3
Zr	96	1	213	3	132	17	120	9	103	3	263	8	147	21	1467	140	1720	21	1207	138	111	12
Sr	31	1	134	3	68	13	40	4	69	1	9	1	19	2	6	0	11	4	6	0	105	3
Ni	3	1	3	1	4	1	3	0	3	0	3	1	4	2	3	0	3	1	15	18	3	1
Cr	3	1	3	1	3	1	3	1	4	1	2	1	5	3	6	2	5	0	9	6	4	2
V	3	1	14	2	8	3	2	0	3	1	1	1	2	1	1	1	2	2	5	1	6	1
La	26	4	70	4	35	3	31	3	43	3	98	4	67	9	230	18	256	5	163	23	28	3
Ce	57	4	132	7	73	3	65	0	64	8	185	6	126	18	413	25	468	20	299	33	47	6
Co	3	1	4	1	3	1	3	0	2	1	3	1	3	0	12	0	13	1	11	2	3	1
Ba	127	4	899	19	255	39	164	-38	780	31	31	7	29	3	69	4	80	18	74	23	474	7

Tabella 1: Analisi degli elementi maggiori e in traccia delle ossidiane dell'area del Mediterraneo: gli elementi maggiori sono espressi in percentuale in peso mentre quelli in traccia in ppm (parti per milione)

Per classificare le ossidiane è stato utilizzato un diagramma che mette in relazione il contenuto di silice con quello dei composti alcalini (Fig. 16a), da questo si evince che tutte le ossidiane, oggetto di questo studio, fanno parte del gruppo delle rocce riolitiche.

Nel dettaglio (Fig. 16b) si evidenzia chiaramente come i raggruppamenti corrispondano ai differenti affioramenti di ossidiana sopra esposti, tuttavia sono visibili alcune sovrapposizioni soprattutto tra Sardegna e Lipari e parzialmente con Palmarola. Melos e Gyali sono invece nettamente separate dagli altri gruppi a causa del loro elevato contenuto di silice e di conseguenza basso contenuto di composti alcalini.

Anche l'ossidiana di Pantelleria è distante dagli altri raggruppamenti a causa del suo carattere per alcalino.

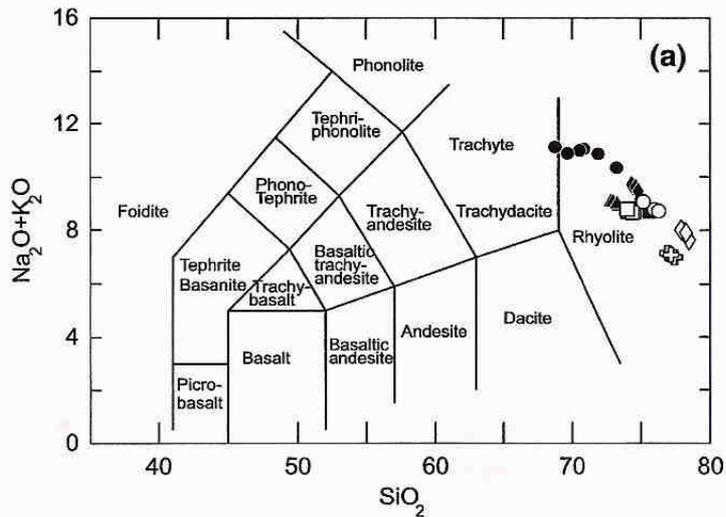


Fig. 16a, in alto: *Diagramma di classificazione silice - composti alcalini: tutte le ossidiane fanno parte delle rocce riolitiche*

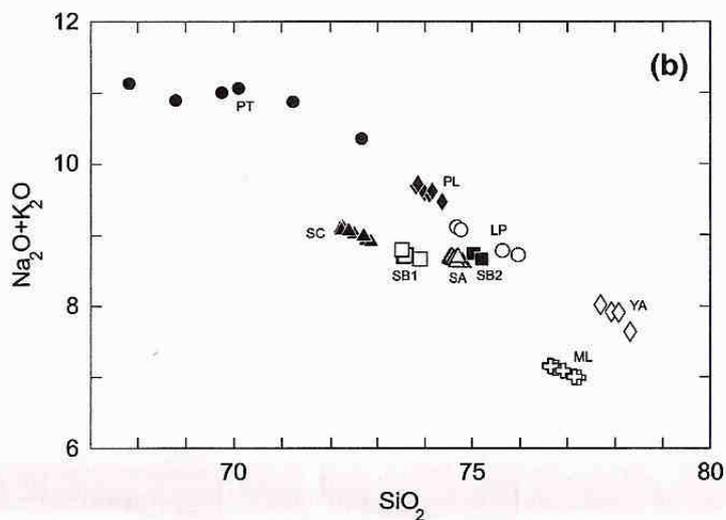


Fig. 16b, in basso: *Dettaglio del diagramma: PT, Pantelleria; PL, Palmarola; SA, SB1, SB2 e SC, Sardegna – M. Arci; LP, Lipari; ML, Melos; YA, Gyali.*

Le concentrazioni assolute di alcuni elementi in tracce, che sono particolarmente sensibili ai processi di genesi subiti dai fusi riolitici, confermano la presenza dei raggruppamenti già evidenziati.

Il diagramma binario Nb ppm versus Zr ppm (Fig. 17a) mostra come le ossidiane del Monte Arci (Sardegna) si possono chiaramente dividere in quattro gruppi, SA, SC, SB1 e SB2, che erano già conosciuti in letteratura, caratterizzati dall'essere piuttosto omogenei dal punto di vista della composizione all'interno del gruppo stesso, ma molto differenti dagli altri gruppi.

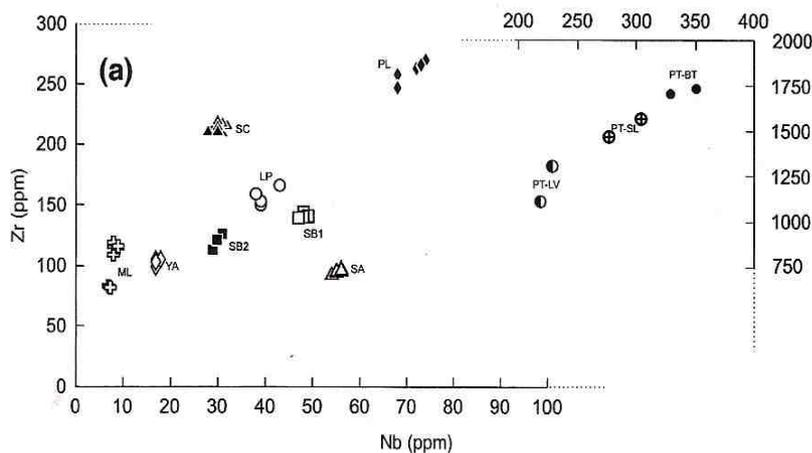


Fig. 17a, in alto: *Diagramma binario Nb versus Zr in ppm*

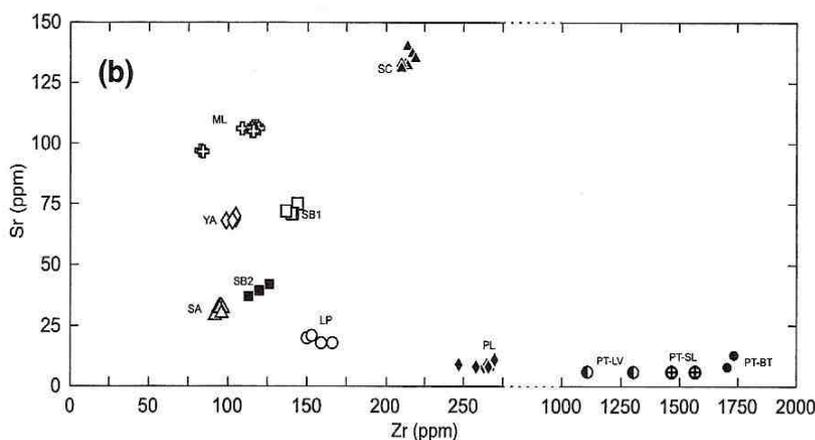


Fig. 17b, in basso: *Diagramma binario Zr versus Sr in ppm. Legenda: PT, Pantelleria; PL, Palmarola; SA, SB1, SB2 e SC, Sardegna – M. Arci; LP, Lipari; ML, Melos; YA, Gyalì.*

I campioni di ossidiana che provengono da Conca Cannas e Uras fanno parte del gruppo SA, quelli di Pau, Perdus Urias e Sennixeddu appartengono al gruppo SC mentre quelli di Santa Maria Zuarbara e Marrubiu rispettivamente appartengono al gruppo SB1 e SB2.

Il diagramma in figura 17a mostra anche come i gruppi di ossidiane di Palmarola, Lipari, Melos e Gyalì siano ben separati tra loro ma, all'interno dello stesso gruppo, siano tuttavia omogenei da un punto di vista geochemico.

Le ossidiane di Melos mostrano una leggera differenza nel contenuto di Zirconio tra i due affioramenti presenti nell'isola che sono Aghia Nikia e Demenegakion.

Mentre l'alto contenuto in Zirconio delle ossidiane di Pantelleria, dovuto al fatto che sono le uniche nell'aria del Mediterraneo ad essersi formate attraverso cristallizzazione frazionata da fluidi basaltici, induce ad una netta separazione rispetto alle altre fonti di approvvigionamento, anche tra queste è possibile distinguere almeno tre gruppi: lago di Venere, Salto La Vecchia e Balata dei Turchi, rispettivamente con un incremento dei valori di Zirconio.

Nel Diagramma binario Zr versus Sr (Fig. 17b) il contenuto di Sr mostra il formarsi dei medesimi gruppi appena osservati nel diagramma binario Nb versus Zr.

Palmarola e Pantelleria mostrano entrambe un basso contenuto di Sr, ma nel diagramma occupano aree distanti a causa del diverso contenuto di Zr. I quattro gruppi della Sardegna si distinguono bene grazie al loro differente contenuto di Sr, così come Lipari e le isole Greche.

I diagrammi appena mostrati confermano come pochi elementi in traccia quali Zr, Sr e Nb siano sufficienti a distinguere le fonti di ossidiana del Mediterraneo usando le Fluorescenza a raggi X in dispersione di lunghezza d'onda. Gli altri elementi in traccia rilevati quali Rb, Y, Ba, Ce e La sono ugualmente validi per evidenziare i medesimi risultati.

7) Confronto tra i risultati con WD-XRF e le analisi ED-XRF

Da un punto di vista metodologico lo step successivo consiste nel mettere a confronto i risultati ottenuti con WD-XRF degli elementi in traccia delle ossidiane del Mediterraneo con quelli ottenuti con ED-XRF studiando gli stessi campioni analizzati in frammenti interi.

Quando si applica la fluorescenza a raggi X in dispersione di energia, come già detto, è impossibile correggere gli effetti della superficie, dovuti alla forma e all'irregolarità della superficie stessa irraggiata, che è diversa da campione a campione, in contrasto con la superficie perfettamente piana che si ottiene polverizzando il campione e analizzandolo con WD-XRF.

Proprio per questa ragione con la tecnica ED-XRF sono stati rilevati solo cinque elementi chimici: Niobio (Nb), Stronzio (Sr), Zirconio (Zr), Rubidio (Rb), Ittrio (Y), sufficienti per caratterizzare le diverse aree di provenienza.

I diagrammi in figura 18 sono rappresentativi del confronto tra le due metodologie usate.

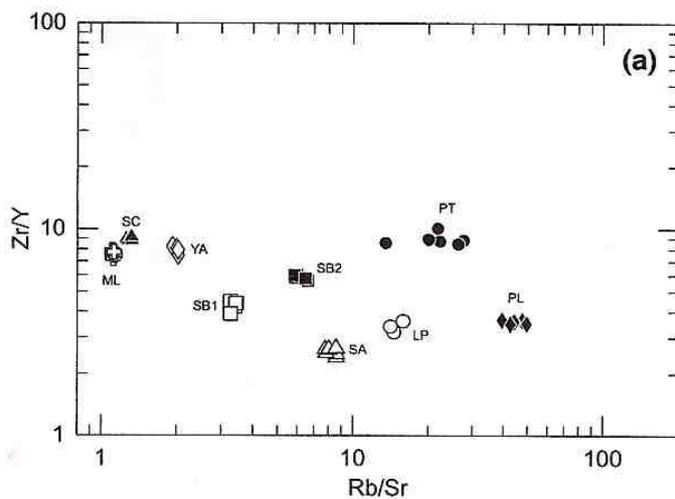


Fig. 18a: Diagramma Rb/Sr versus Zr/Y da analisi WD-XRF

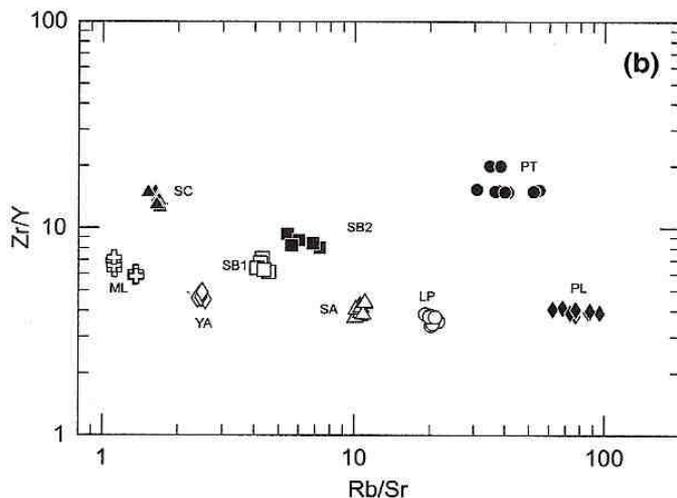


Fig. 18b: Diagramma Rb/Sr versus Zr/Y da analisi ED-XRF

Il diagramma Rb/Sr versus Zr/Y in figura 18a si riferisce agli elementi chimici, in ppm, studiati attraverso la fluorescenza a raggi X in dispersione di lunghezza d'onda e mostrano come le varie fonti di approvvigionamento, Lipari, Palmarola, Pantelleria, Sardegna e le isole Greche, siano ben separate, senza nessun possibile dubbio di sovrapposizione tra gruppi.

In figura 18b invece il diagramma Rb/Sr versus Zr/Y si riferisce agli elementi chimici studiati attraverso la fluorescenza a raggi X in dispersione di energia, anche questo evidenzia la presenza di alcuni gruppi, che sono perfettamente distinti e comparabili con quelli ottenuti usando la tecnica XRF distruttiva.

Simili osservazioni possono essere fatte con i diagrammi Nb/Zr versus Nb/Sr in figura 19a e 19b ottenuti anch'essi dall'applicazione di entrambe le metodologie.

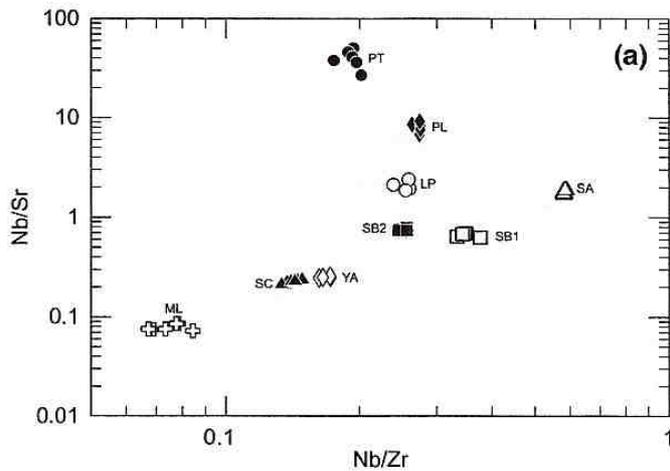


Fig. 19a Diagramma Nb/Zr versus Nb/Sr da analisi WD-XRF

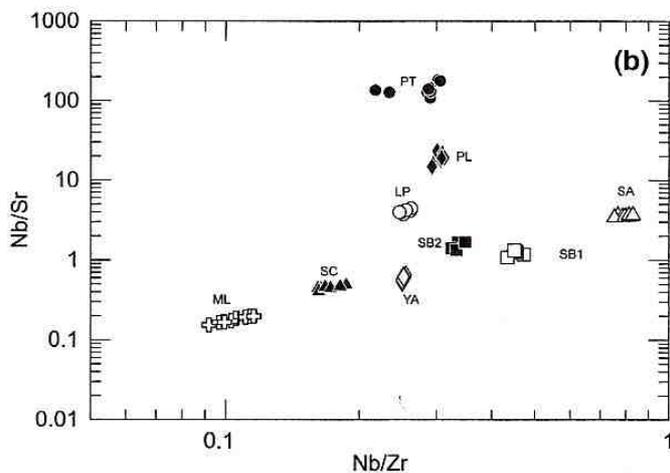


Fig. 19b Diagramma Nb/Zr versus Nb/Sr da analisi ED-XRF

I confronti fatti sottolineano, in maniera marcata, la similarità dei risultati ottenuti con le differenti metodologie e mostrano, di conseguenza, la validità della tecnica XRF non distruttiva per discernere le varie fonti di approvvigionamento di ossidiana dell'area del Mediterraneo.

E' importante sottolineare l'elevata sensibilità della metodologia non distruttiva nel rilevare anche piccole variazioni di composizione all'interno di zone diverse di uno stesso affioramento, osservate principalmente per Melos Palmarola e Pantelleria.

E' possibile utilizzare anche altre combinazioni degli elementi chimici analizzati, ma i pochi diagrammi riportati sono un esempio di come è possibile distinguere le fonti di vetro vulcanico del Mediterraneo anche solo rapportando alcuni di questi dati.

Inoltre i valori delle concentrazioni degli elementi non sono mai equivalenti ai valori delle loro intensità, le differenze osservate sono legate soprattutto alle differenze strumentali ma non influenzano il riconoscimento dei gruppi.

Nell'applicazione ED-XRF l'attribuzione dell'origine dei manufatti archeologici avviene attraverso il confronto tra le intensità degli elementi chimici, ottenute da frammenti di cui si conosce l'origine e questi manufatti, analizzati insieme, di conseguenza i risultati ottenuti rappresentano un'ulteriore controllo delle possibili deviazioni dello strumento. In alcuni casi, per esempio, per frammenti archeologici di provenienza incerta, è necessario impiegare un diagramma triangolare.

Questo metodo è stato già utilizzato per quasi duemila frammenti archeologici, a cominciare da numerosi siti Italiani e Europei. E' stata stabilita la provenienza del 95% dei frammenti

analizzati, i pochi rimanenti di origine incerta spesso sono di dimensioni non sufficienti per essere irradiati dai raggi X.

8) Conclusioni

Il confronto tra i risultati ottenuti applicando WD-XRF e ED-XRF mostra che, dalle intensità delle radiazioni ottenute studiando direttamente i campioni di ossidiana, si è in grado di distinguere le fonti di approvvigionamento di vetro vulcanico dell'area del Mediterraneo, con la stessa efficacia del metodo che prevede di doverli ridurre in polvere.

Anche se applicando il metodo non distruttivo si ottengono le intensità dei raggi X solo di cinque elementi in traccia (Nb, Sr, Zr, Rb, Y), mentre con il metodo distruttivo sia di elementi maggiori che di undici elementi in traccia, quindi la fluorescenza a raggi X in dispersione di lunghezza d'onda sembra darci informazioni maggiori, questi elementi chimici sono particolarmente indicativi dei processi genetici subiti dal vetro vulcanico e di conseguenza è ugualmente possibile distinguere, con un'elevata precisione, gli affioramenti di ossidiana delle diverse isole del Mediterraneo e delle molteplici fonti all'interno di uno stesso affioramento.

Inoltre la fluorescenza a raggi X in dispersione di energia, se condotta simultaneamente su manufatti di origine sconosciuta e su frammenti di provenienza certa, ci permette di stabilire l'esatta origine di questi manufatti, con la stessa affidabilità del metodo distruttivo, tuttavia riducendo i costi, il tempo necessario per svolgere le analisi e lasciando a disposizione di future e più accurate analisi i manufatti che non vengono minimamente alterati o danneggiati da prelievi di materiale.

Va sottolineato come questo confronto tra WD-XRF e ED-XRF sia stato possibile ed abbia dato validi risultati perché applicato allo studio di un materiale omogeneo, come il vetro vulcanico, che non presenta alterazioni, evidenti trasformazioni della matrice o inclusi di altra natura. Nel caso specifico, inoltre, va ricordato che ci si è avvalsi dell'utilizzo di una strumentazione di alto livello, che ha permesso di svolgere le analisi con precisione e che ha fornito risultati affidabili, l'uso di una strumentazione meno sofisticata, ad esempio come molti dei dispositivi XRF portatili di scarsa qualità che sono in commercio, avrebbe reso vano, a livello metodologico, l'intento che si proponeva questo studio.

Bibliografia

- Seccaroni C. – Moiola P., “Fluorescenza X Prontuario per le analisi XRF portatile applicata a superfici policrome”, Nardini Editore, 2° Edizione, Firenze 2004.
- De Francesco A.M., Crisci G.M., Bocci M. 2008, Non-destructive analytic method using XRF for determination of provenance of archaeological obsidians from the Mediterranean area: a comparison with traditional XRF methods, *Archaeometry*, 50, 337-350.

Webgrafia

<http://www.dylog.it/hitech/ita/raggix/pdf/RaggiXControlloQualita.pdf>

http://web.tiscali.it/analisi_nd/materiali.htm

<http://www.geo.unifi.it>

http://www.cainapoli.it/site2/mus_ossi.htm

http://www.igioliellidelmare.com/giolielli_artigianali.php?act=ric_stor&id=53