



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA**  
**DIPARTIMENTO DI CHIMICA GENERALE**

DIPCHIM/RAD-02/08

Determinazione mediante Analisi per Attivazione  
Neutronica Strumentale della provenienza di  
alcuni campioni di materiale laterizio di epoca  
romana nella città di Tortona

Rapporto preparato dal Prof. Massimo ODDONE



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA**

**DIPARTIMENTO DI CHIMICA GENERALE**

### Campionamento

Il campionamento del materiale laterizio (mattoni e malte) è stato fatto su parti dell'acquedotto romano di Tortona il 21 maggio 2008. La quantità di campione prelevata è stata di circa 50 g per entrambi i materiali.

Giardino della Biblioteca Comunale

Prelievo mattone 1 e malta 2



Prelievo mattone 3 e malta 4





**UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PAVIA**  
**DIPARTIMENTO DI CHIMICA GENERALE**



Santuario della Madonna della Guardia

Prelievo mattone 5 e 7; malta 6, 8 e 9: non è possibile riportare le operazioni di campionamento, in quanto il sito è sotterraneo è buio e molto umido.







**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA**  
**DIPARTIMENTO DI CHIMICA GENERALE**

In tabella 1 vengono riportati i campioni con i punti di prelievo.

Tabella 1 - Campioni di materiale laterizio prelevati a Tortona

Luogo	Mattone	Malta
Acquedotto vicino alla scala della biblioteca	1	2
Acquedotto giardino della biblioteca	3	4
Acquedotto Madonna della Guardia Lato Sx	5	6
Acquedotto Madonna della Guardia Lato Dx	7	8
Acquedotto Madonna della Guardia Lato Dx	9 - malta	

#### Preparazione dei campioni

I campione di mattoni sono stati puliti esternamente finemente macinati in un mortaio d'agata ed omogeneizzati in un mortaio d'agata. I campioni di malta sono stati essiccati in stufa a 50°C per 64 ore e omogeneizzati in un mortaio d'agata. I campioni prelevati sono stati sottoposti ad analisi per attivazione neutronica strumentale per la determinazione degli elementi maggiori, minori e in traccia. Preliminarmente sono stati anche sottoposti a controllo della omogeneità, prendendo in esame su campioni di peso variabile tra 50 e 1000 mg. L'analisi della varianza, assunta come rappresentativa della variabilità dovuta al campionamento, ha indicato che campioni di mattoni di peso uguale o superiore a 200 mg erano rappresentativi dei materiali sotto esame.

#### Materiali standard di riferimento

Sono stati impiegati come materiali di riferimento nell'analisi per attivazione neutronica gli standard N.I.S.T. SRM 679 "Brick Clay", standard primario, e N.I.S.T. 1633a "Fly Ash", standard secondario, utilizzato anche per la valutazione dell'accuratezza del metodo analitico impiegato.

#### Irraggiamento

I mattoni e i materiali standard di riferimento sono stati irraggiati nel reattore nucleare di ricerca TRIGA Mark II dell'Università di Pavia da 250 Kw ad un flusso di neutroni termici di circa  $1 \times 10^{12}$  n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> per 10 ore.

#### Misura della radioattività indotta

La radioattività indotta è stata misurata mediante spettrometria delle radiazioni  $\gamma$  usando un rivelatore al Ge iperpuro, accoppiato ad un sistema di analisi spettrale ORTEC gestito da un personal computer. I conteggi sono iniziati dopo 5 giorni dalla fine dell'irraggiamento e sono stati ripetuti dopo 10 e 24 giorni. Sono stati determinati: Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Sc, CaO, Cr, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni, Co, Zn, Rb, Sr, Zr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Th e U.

#### RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati ottenuti sono riportati nelle Tabelle 3 e 4: essi rappresentano la media di due o più determinazioni indipendenti. La precisione media, valutata tramite la deviazione standard, è circa del 13%.

Un primo esame dei dati ottenuti mette in evidenza una omogeneità degli stessi; infatti facendo la media del tenore degli elementi esaminati per tutti i mattoni si può osservare che la deviazione standard percentuale è sempre inferiore al 20 %.



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA**

**DIPARTIMENTO DI CHIMICA GENERALE**

L'accuratezza del metodo analitico impiegato può essere valutata dal confronto dei dati ottenuti nel presente lavoro per gli elementi considerati nel materiale standard di riferimento N.I.S.T. SRM 1633a "Coal Fly Ash" e quelli esistenti in letteratura, come mostrato nella Tabella 2.

Tabella 2 - Tenore degli elementi maggiori, minori e in traccia, espresso in  $\mu\text{g/g}$ , nel NIST SRM 1633a (Coal Fly Ash)

Elemento	NIST SRM 1633a (Coal Fly Ash)	
	Letteratura [NIST,1979]	Presente lavoro
Ca%	$1.12 \pm 0.04$	$1.116 \pm 0.013$
Sc	$38 \pm 3$	$37.78 \pm 0.05$
Cr	$193 \pm 5$	$193.7 \pm 0.9$
Co	$43 \pm 4$	$43.5 \pm 0.03$
Zn	$235 \pm 16$	$237 \pm 2$ 0.019.450.019.45 $\pm 0.01$
Rb	$140 \pm 12$	$143 \pm 7$
Zr	$370 \pm 50$	$372 \pm 15$
Sb	$17.1 \pm 0.6$	$17.5 \pm 0.03$
Cs	$10.0 \pm 0.4$	$10.37 \pm 0.02$
Ba	$1400 \pm 200$	$1402.2 \pm 0.8$
La	$83 \pm 3$	$84.2 \pm 0.4$
Ce	$175 \pm 8$	$174.9 \pm 0.6$
Nd	$79 \pm 23$	$79.6 \pm 0.5$
Sm	$17 \pm 2$	$16.9 \pm 0.6$
Eu	$3.5 \pm 0.3$	$3.54 \pm 0.03$
Gd	19	$19.5 \pm 0.7$
Tb	$2.4 \pm 0.4$	$2.39 \pm 0.07$
Ho	-	$4.29 \pm 0.05$
Tm	-	$1.29 \pm 0.04$
Yb	$8.2 \pm 1.3$	$8.25 \pm 0.07$
Lu	$1.1 \pm 0.3$	$1.14 \pm 0.04$
Hf	$7.2 \pm 0.5$	$7.6 \pm 0.7$
Ta	$1.89 \pm 0.14$	$1.90 \pm 0.04$
Th	$24.6 \pm 1.0$	$24.4 \pm 0.3$
U	$10.4 \pm 0.2$	$10.7 \pm 0.7$

L'esame dei dati riportati mette in evidenza un accordo molto soddisfacente che convalida l'attendibilità dei risultati ottenuti.



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA**  
**DIPARTIMENTO DI CHIMICA GENERALE**

Tabella 3 - Tenore di elementi maggiori (%) minori e in traccia ( $\mu\text{g/g}$ ) nei mattoni dell'acquedotto romano di Tortona

Elemento	1	3	5	7
%Na <sub>2</sub> O	1.70±0.02	1.69±0.02	1.72±0.02	1.73±0.02
%K <sub>2</sub> O	3.30±0.03	3.42±0.05	3.56±0.05	3.47±0.02
Sc	15.29±0.05	13.57±0.04	15.96±0.01	16.46±0.04
%CaO	28.72±0.05	28.81±0.08	28.67±0.03	28.79±0.04
Cr	203±11	218±15	211±18	217±17
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.38±0.04	5.89±0.03	5.53±0.05	5.74±0.07
Ni	158±1	153±3	160±4	163±5
Co	18.94±0.08	19.55±0.02	18.14±0.03	19.01±0.03
Zn	113.8±0.2	103.9±0.5	111.4±0.9	107.4±0.5
Rb	127.1±0.9	126.0±0.5	130.3±0.4	150.6±0.3
Sr	294.1±0.7	295.9±0.6	290.0±0.5	296.1±0.1
Zr	109.0±0.2	100.3±0.4	101.1±0.2	108.3±0.5
Sb	1.84±0.04	1.88±0.05	1.84±0.04	1.91±0.01
Cs	6.59±0.06	6.95±0.08	6.83±0.02	6.93±0.06
Ba	424±4	411±6	414±4	419±6
La	38.88±0.09	37.90±0.07	38.18±0.02	38.89±0.06
Ce	57.52±0.05	56.89±0.03	55.90±0.06	55.60±0.04
Nd	39.01±0.07	38.62±0.07	38.67±0.05	39.36±0.04
Sm	8.54±0.02	8.21±0.05	8.23±0.03	8.12±0.04
Eu	1.417±0.003	1.490±0.005	1.481±0.006	1.47±0.008
Gd	7.69±0.03	7.72±0.04	7.84±0.06	7.62±0.03
Tb	1.14±0.09	1.18±0.02	1.13±0.07	1.19±0.01
Tm	0.629±0.005	0.628±0.004	0.628±0.005	0.629±0.006
Yb	3.89±0.07	3.94±0.02	3.98±0.03	3.91±0.06
Lu	0.520±0.006	0.530±0.002	0.540±0.005	0.541±0.006
Hf	8.63±0.02	8.79±0.03	8.70±0.05	8.59±0.04
Ta	1.29±0.03	1.31±0.01	1.32±0.06	1.33±0.08
W	0.99±0.03	0.17±0.09	0.12±0.03	0.99±0.04
Th	12.98±0.05	10.78±0.03	12.03±0.03	12.14±0.07
U	1.89±0.02	1.73±0.01	2.45±0.04	1.97±0.03



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA**  
**DIPARTIMENTO DI CHIMICA GENERALE**

Tabella 4 - Tenore di elementi maggiori (%)minori e in traccia ( $\mu\text{g/g}$ ) nelle malte dell'acquedotto romano di Tortona

Elemento	2	4	6	8	9
%Na <sub>2</sub> O	0.641±0.002	0.635±0.004	0.623±0.003	0.652±0.004	0.637±0.008
%K <sub>2</sub> O	2.147±0.003	2.102±0.005	2.098±0.007	2.156±0.006	2.178±0.005
Sc	3.65±0.06	3.85±0.04	4.72±0.05	4.39±0.02	4.53±0.03
%CaO	23.96±0.05	23.99±0.03	23.94±0.02	22.87±0.03	22.67±0.08
Cr	62±6	54±5	65±3	65±7	65±3
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.94±0.07	3.02±0.01	3.09±0.06	3.09±0.02	2.98±0.05
Ni	34.5±0.3	38.8±0.6	33.9±0.2	34.2±0.7	31.9±0.7
Co	4.94±0.03	5.15±0.04	4.93±0.02	4.56±0.03	4.52±0.02
Zn	24.6±0.4	22.7±0.6	20.4±0.2	22.6±0.5	23.8±0.4
Rb	38.5±0.3	36.4±0.8	37.0±0.8	39.6±0.4	36.3±0.3
Sr	510.8±0.2	510.2±0.4	518.2±0.6	502.1±0.8	511.0±0.5
Zr	93.8±0.3	97.7±0.5	91.8±0.2	100.1±0.9	99.4±0.4
Sb	0.38±0.04	0.41±0.07	0.40±0.06	0.36±0.07	0.37±0.02
Cs	1.99±0.02	2.17±0.08	2.12±0.04	2.20±0.06	2.12±0.04
Ba	136±2	130±9	141±8	140±5	145±7
La	14.09±0.07	14.13±0.09	14.45±0.08	13.92±0.05	14.09±0.04
Ce	26.09±0.04	27.06±0.07	26.55±0.03	26.80±0.03	26.09±0.04
Nd	13.75±0.04	12.08±0.02	12.81±0.03	13.31±0.09	13.75±0.04
Sm	2.64±0.05	2.71±0.03	2.71±0.06	2.69±0.05	2.64±0.07
Eu	0.440±0.009	0.442±0.003	0.450±0.005	0.443±0.007	0.44±0.004
Gd	3.47±0.03	2.25±0.05	2.13±0.02	2.24±0.02	3.47±0.09
Tb	0.551±0.002	0.531±0.002	0.530±0.004	0.554±0.004	0.551±0.002
Tm	0.307±0.006	0.292±0.003	0.300±0.005	0.317±0.005	0.307±0.004
Yb	1.93±0.01	1.92±0.05	1.93±0.04	1.98±0.02	1.93±0.07
Lu	0.252±0.002	0.243±0.007	0.241±0.003	0.240±0.002	0.250±0.004
Hf	2.91±0.08	2.89±0.04	2.84±0.02	2.90±0.03	2.92±0.07
Ta	0.98±0.03	1.02±0.03	1.00±0.05	1.04±0.02	1.03±0.04
W	1.14±0.03	1.09±0.07	1.11±0.01	1.02±0.04	1.05±0.02
Th	4.29±0.06	4.37±0.05	4.46±0.07	4.21±0.04	2.83±0.09
U	0.95±0.04	0.99±0.02	1.03±0.02	0.99±0.06	0.95±0.02

Il tenore di calcio potrebbe essere un primo indicatore di provenienza; infatti l'abbondanza media del Ca nei mattoni è assai simile al tenore di CaO nei terreni del tortonese - Oltrepo pavese (28.2±0.8) %, e decisamente diverso dal tenore nei terreni della Lomellina (12.8±0.2) % [Meloni et al 2000].



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA**

**DIPARTIMENTO DI CHIMICA GENERALE**

Questa indicazione non può tuttavia essere considerata in quanto il tenore di calcio potrebbe essere stato modificato nel trattamento tecnologico di fabbricazione: ad esempio mediante l'aggiunta di smagrante. Per avere indicazioni più attendibili si è fatto ricorso all'analisi discriminante lineare utilizzando un programma di calcolo ed utilizzando i dati di composizione dei suoli dell'Oltrepo e della Lomellina. Inizialmente si è fatta l'ipotesi che i mattoni appartenessero al gruppo dell'Oltrepo; i dati dell'analisi mettono in evidenza che Cr, Cs, Ba, Co, Rb e Yb sono gli elementi con il maggior potere discriminante e che esiste una chiara separazione tra il gruppo dei terreni della Lomellina e quello formato dai terreni dell'Oltrepo con i mattoni di Tortona (Figura 1) e si può pertanto concludere che per la loro fabbricazione è stata utilizzata argilla proveniente da tale area.

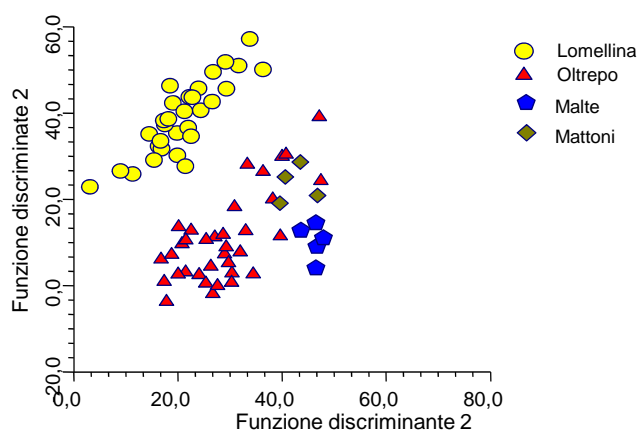


Figura 1- Analisi discriminante lineare con due gruppi: i terreni della Lomellina ed i terreni dell'Oltrepo e i campioni di laterizi provenienti da Tortona.

#### Riferimenti bibliografici

S. Meloni, M. Oddone, N. Genova, A. Cairo "The production of ceramic materials in Roman Pavia: an archaeometric neutron activation analysis investigation of clay sources and archaeological artifacts" J. Radioanal. Nucl. Chem., 244 (2000) 553-558.

National Institute for Science & Technology, Certificate of Analysis SRM 1633a "Coal Fly Ash", Gaithersburg, MD, (1979).

Pavia, 01/09/2008