



Spettrometria di massa inorganica: principi ed applicazioni

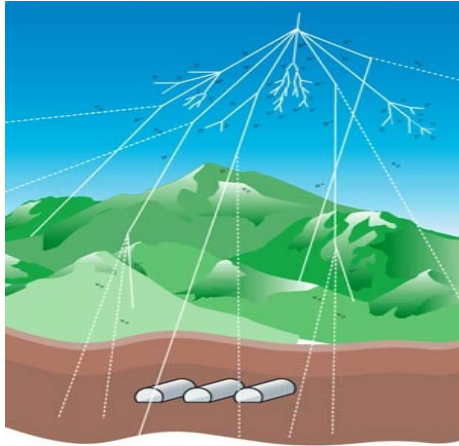
Stefano Nisi

Servizio di Chimica ed Impianti Chimici
Laboratori Nazionali del Gran Sasso-INFN

Programma INFN per Docenti (PID 2024)
LNGS, 8-12 Aprile 2024

Laboratori Nazionali del Gran Sasso

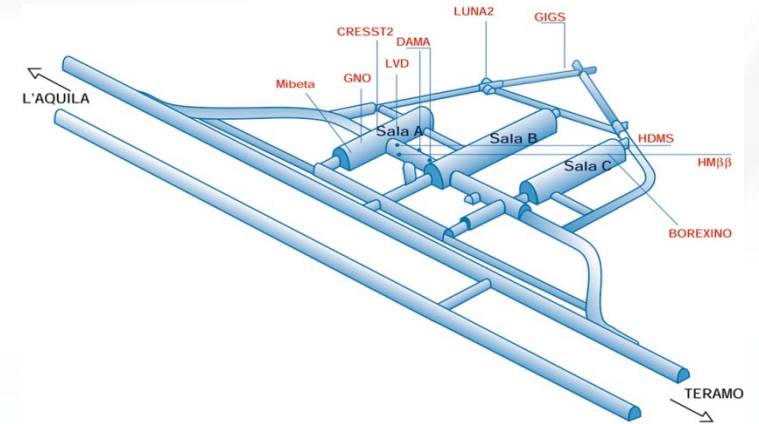
Studio di fenomeni fisici rari ed a bassa energia



1400 m di roccia (3600 mwe)

Raggi cosmici ridotti di 10^6

Riduzione del flusso di
neutroni pari a 10^4



- Il laboratorio sotterraneo assicura il basso fondo esterno adatto agli esperimenti

- Selezione materiali altamente radio-puri per basso fondo interno

K Pb Th U

Servizio di Chimica e Impianti Chimici

- Supporto utenti
- «Decontaminazione» parti apparati sperimentali/schermature
- Purificazione su piccola scala di composti chimici

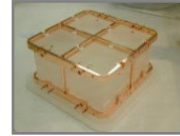
Chimica Analitica

- Tecniche di spettrometria di massa inorganica applicata alla selezione di materiali radio-puri
- Misure di elementi in traccia e rapporti isotopici di Pb e Sr applicate ai beni culturali (dipinti, reperti metallici e biologici, tracciabilità prodotti alimentari)

Servizio di chimica e impianti chimici (SC-IC) @ LNGS

Misure di radiopurezza mediante ICP-MS

- Selezione materiali radiopuri per la produzione di microcomponenti ad alte prestazioni in ambito elettronico
- Misura dei rapporti isotopici in composti usati nei diversi esperimenti



Tracciabilità di prodotti alimentari attraverso la misura di rapporti isotopici



Studio dell'origine geografica dello zafferano mediante analisi multi-elementale



Misure di elementi in traccia e rapporti isotopici di Pb e Sr applicate ai beni culturali (dipinti, reperti metallici e organici)



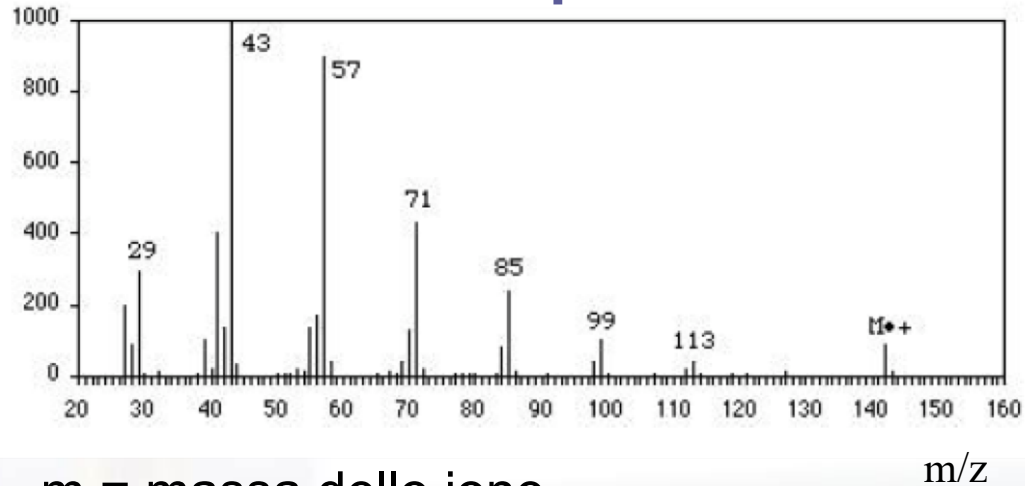
Che cosa è la spettrometria di massa?

- Identifica e quantifica elementi o composti presenti nel campione



Intensity

Spettro di massa



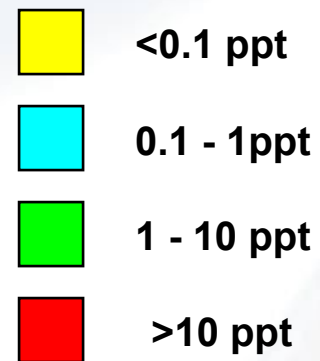
m = massa dello ione
z = carica dello ione



- Info Qualitativa
- Info Quantitativa
- info Comp. Isotopica

Elementi misurabili

H																	He
Li 0.8 *0.05	Be 0.2											B 4	C	N	O	F 100	Ne
Na 15 *0.04	Mg 1 *0.04											Al 5 *0.04	Si 500	P 40	S >1000	Cl >1000	Ar
K 200 *0.2	Ca 300 *0.5	Sc 3	Ti 4	V 0.7	Cr 2 *0.08	Mn *0.2	Fe 100 *0.3	Co 1 0.3	Ni 6 *0.1	Cu 6 *0.02	Zn 1 *5	Ga 0.7	Ge 0.9	As 2	Se 20	Br 100	Kr
Rb 0.1	Sr 0.06	Y 0.09	Zr 0.08	Nb 0.1	Mo 0.3	Tc	Ru 0.3	Rh 0.1	Pd 0.4	Ag 0.1	Cd 0.4	In 0.06	Sn 0.2	Sb 0.6	Te 1	I 0.8	Xe
Cs 0.05	Ba 0.4	LA	Hf 0.2	Ta 0.09	W 0.3	Re 0.3	Os	Ir 0.3	Pt 0.5	Au 0.2	Hg 1	Tl 0.05	Pb 0.3	Bi 0.1	Po	At	Rn
Fr	Ra	AC	* Class 1000 cleanroom with ShieldTorch														



LA	La 0.07	Ce 0.08	Pr 0.06	Nd 0.08	Pm	Sm 0.1	Eu 0.1	Gd 0.1	Tb 0.07	Dy 0.2	Ho 0.07	Er 0.2	Tm 0.03	Yb 0.2	Lu 0.04
AC	Ac	Th 0.03	Pa	U 0.03	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



1ppq
(10⁻¹⁵ g/g)

1ppt
(10⁻¹² g/g)

1ppb
(10⁻⁹ g/g)

1ppm
(10⁻⁶ g/g)

Il senso dei numeri...

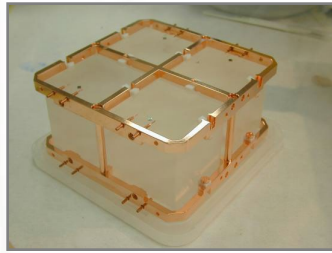
limite tra concretezza ed astrazione

$g \cdot g^{-1}$

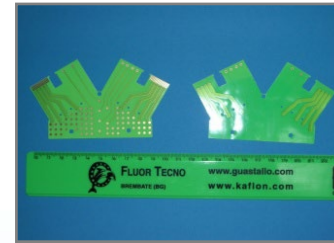
10^{-2}	%	unità misura comune vita quotidiana: sconti, interessi...
10^{-3}	‰	nel campo delle probabilità individua già un evento raro
10^{-6}	ppm	1mm su 1 Km, 1cm ³ su 1m ³ , probabilità di vincere lotteria
10^{-9}	ppb	1mm su 1000 Km, 8 persone rispetto popolazione mondiale
10^{-12}	ppt	1mm sul doppio della distanza Terra-Luna 2*384400 Km
10^{-15}	ppq	1 chicco di riso (30mg) su 30 miliardi di Kg di riso!!!
10^{-18}	ppqt	Liberate la vostra fantasia ...(DL ²²⁶ Ra in H ₂ O@LNGS))

Misure di radiopurezza

- \approx 200 campioni/anno (matrici complesse)
- alcune centinaia campioni/anno (reagenti ed acqua)



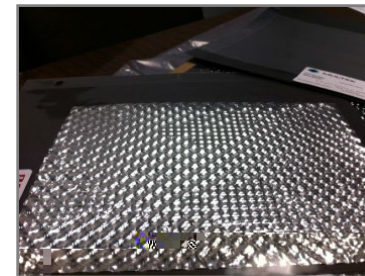
Cu, TeO₂ e reagenti
-CUORE-



Printed Circuit Board (PCB)
-GERDA-



Metalli e leghe-GERDA, XENON,
DARK SIDE-



Al-Mylar materiali superisolanti-
XENON, DARK SIDE-

Esempi applicazioni interdisciplinari @ LNGS

- Biomedica
- Tracciabilità prodotti alimentari
- Geologia
- Idrogeologia
- Archeometria



Validation of a method for the quantitative multi-element profiling of brain tissues

Patologie
Neurodegenerative

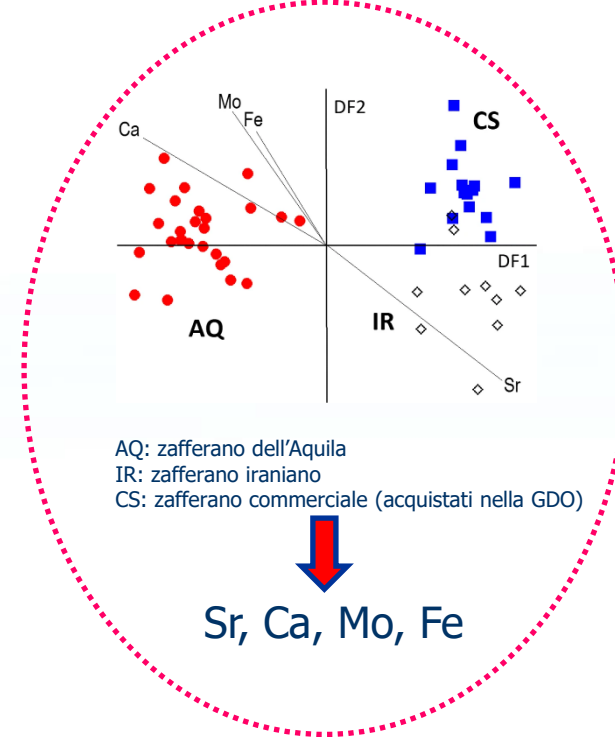
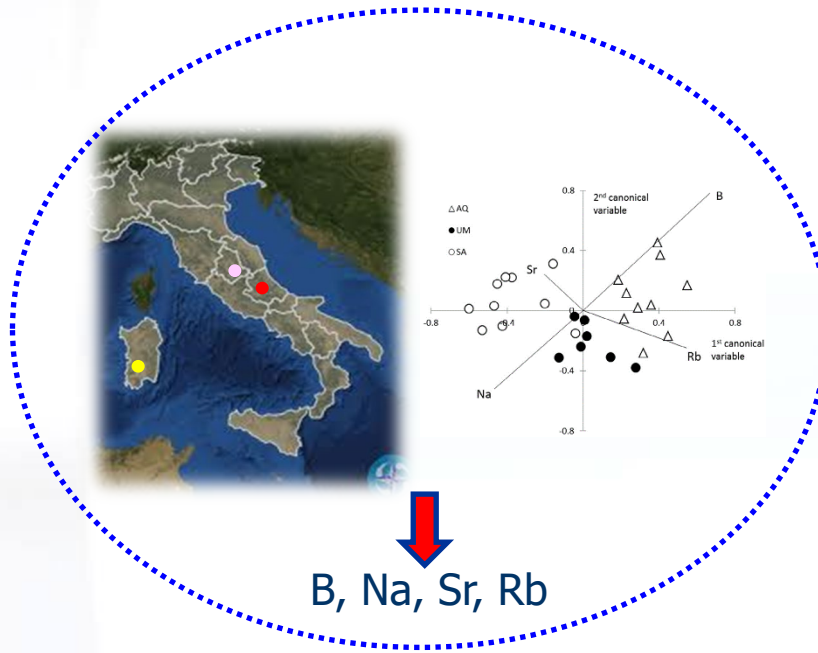


concentrazione di alcuni elementi in tessuti cerebrali:

Li, Al, Cr, Co

Ciavardelli et al, "**Characterization of element profile changes induced by long-term dietary supplementation of zinc in the brain and cerebellum of 3xTg-AD mice by alternated cool and normal plasma ICP MS**", Metallomics, 2012

Investigation of the geographical origin of saffron through elemental fingerprint approach



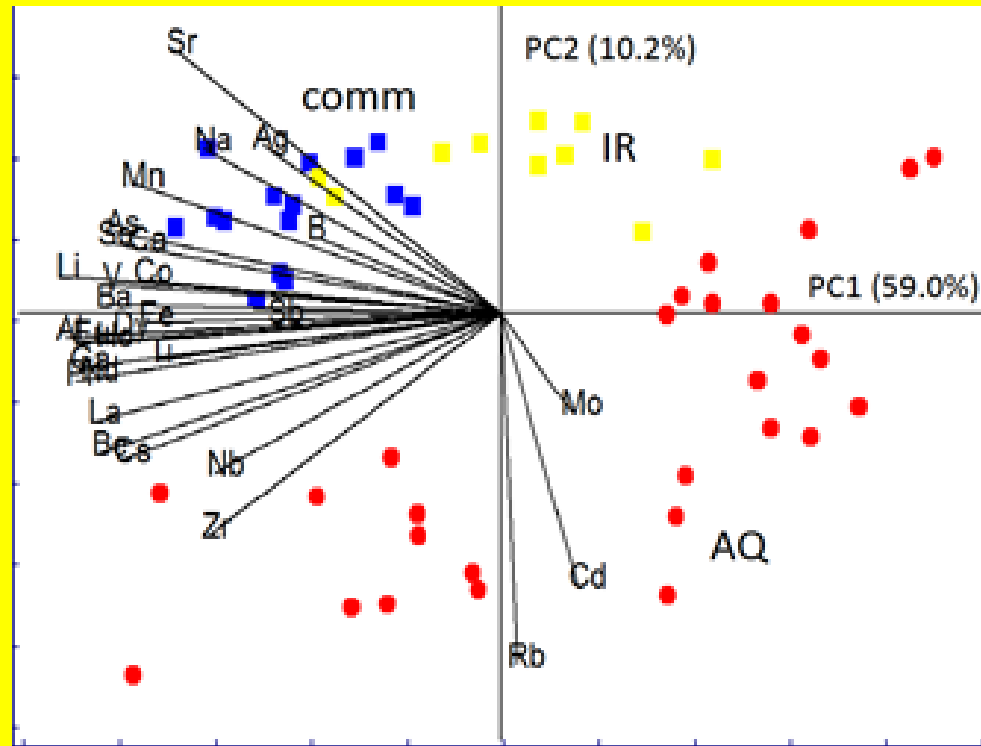
K, Cr, Mn, Ni, Zn, Rb, Sr, Mo, Cs, Nd, Eu, Pb, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^2\text{H}$: variabili significative per la discriminazione geografica

1. D'Archivio A.A. *et al.* Analysis of the mineral composition of Italian saffron by ICP-MS and classification of geographical origin. Food Chem. 157, 485-489 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.068>;
2. D'Archivio, A.A. *et al.* Geographical discrimination of saffron (*Crocus sativus* L.) using ICP-MS elemental data and class modeling of PDO Zafferano dell'Aquila produced in Abruzzo (Italy). Food Anal. Methods 12, 2572-2581 (2019). <https://doi.org/10.1007/s12161-019-01610-8>;
3. Perini M. *et al.* Stable isotope ratio analysis combined with inductively coupled plasma-mass spectrometry for geographical discrimination between Italian and foreign saffron. Journal of Mass Spectrometry (2020), Volume 55, Issue 11. <https://doi.org/10.1002/jms.4595>.

Analisi PCA Confronto
zafferano aquilano con
campioni commerciali e
dall'Iran

Exploratory Principal Component Analysis

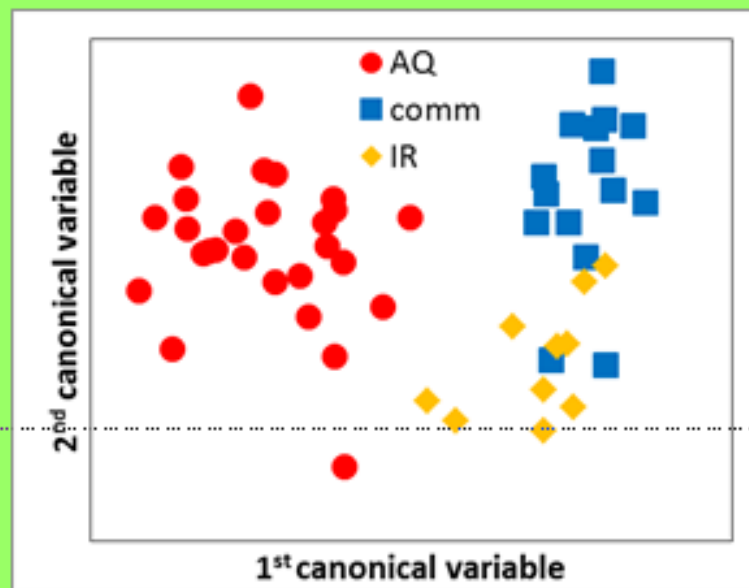
- non-discriminant elements identified by ANOVA () were removed
- those elements showing concentrations close to the respective detection limits () were not considered in multivariate analysis
- logarithmic transformation and autoscaling of ICP-MS data



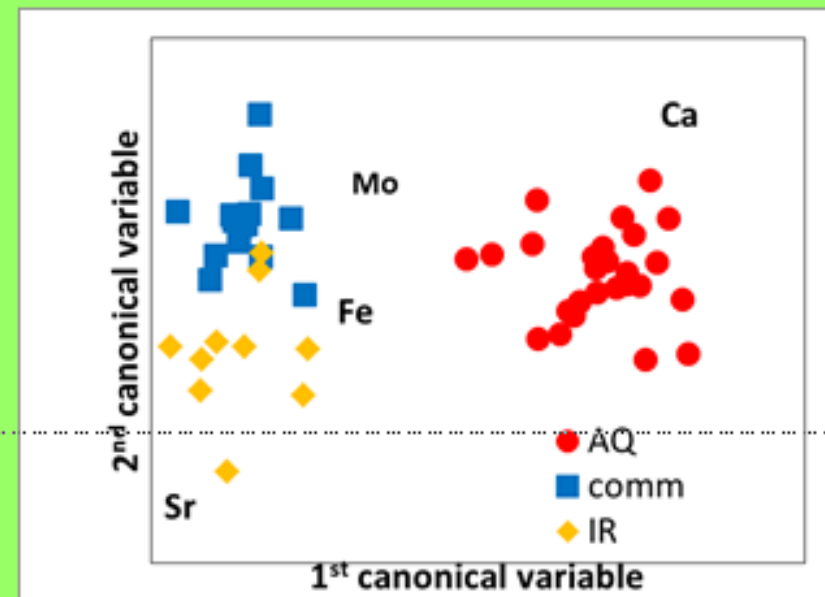
Analisi LDA Confronto
 Zafferano aquilano con
 campioni commerciali e
 dall'Iran

Linear Discriminant Analysis

First 5 PCs extracted from autoscaled data



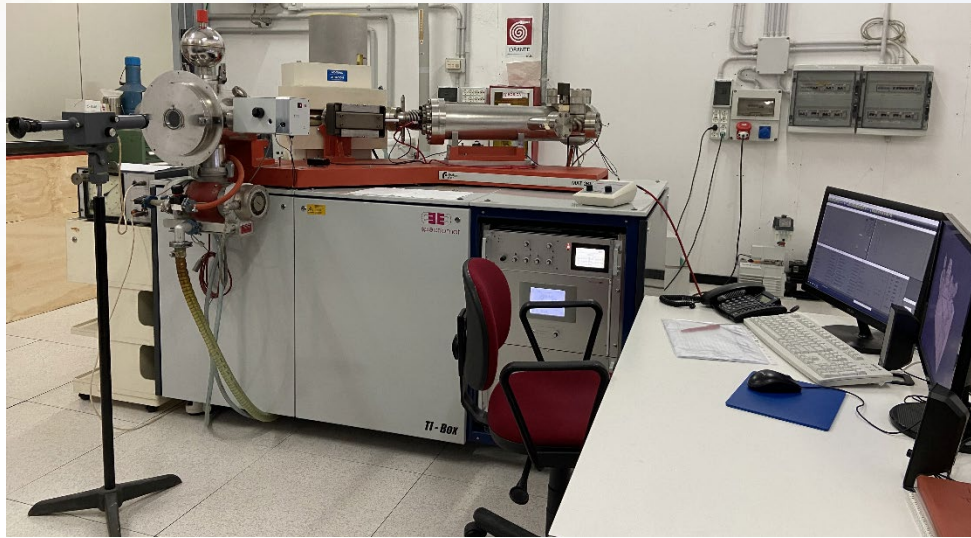
Four elements (Fe, Ca, Mo, Sr) selected by stepwise LDA



% of correct classifications/predictions (CV with 5 cancellation groups)

variables	computed classes			predicted classes		
	AQ	comm	IR	AQ	comm	IR
first 5 PCs extracted from the autoscaled data	98.9	86.7	82.9	88.9	86.7	90.0
four elements selected by stepwise LDA: Fe, Ca, Mo, Sr	100.0	96.0	80.0	100.0	86.7	80.0

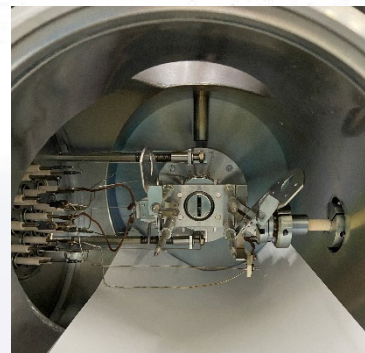
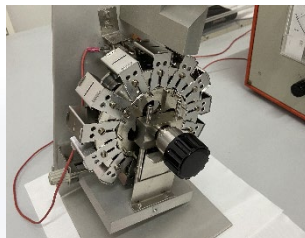
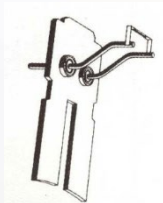
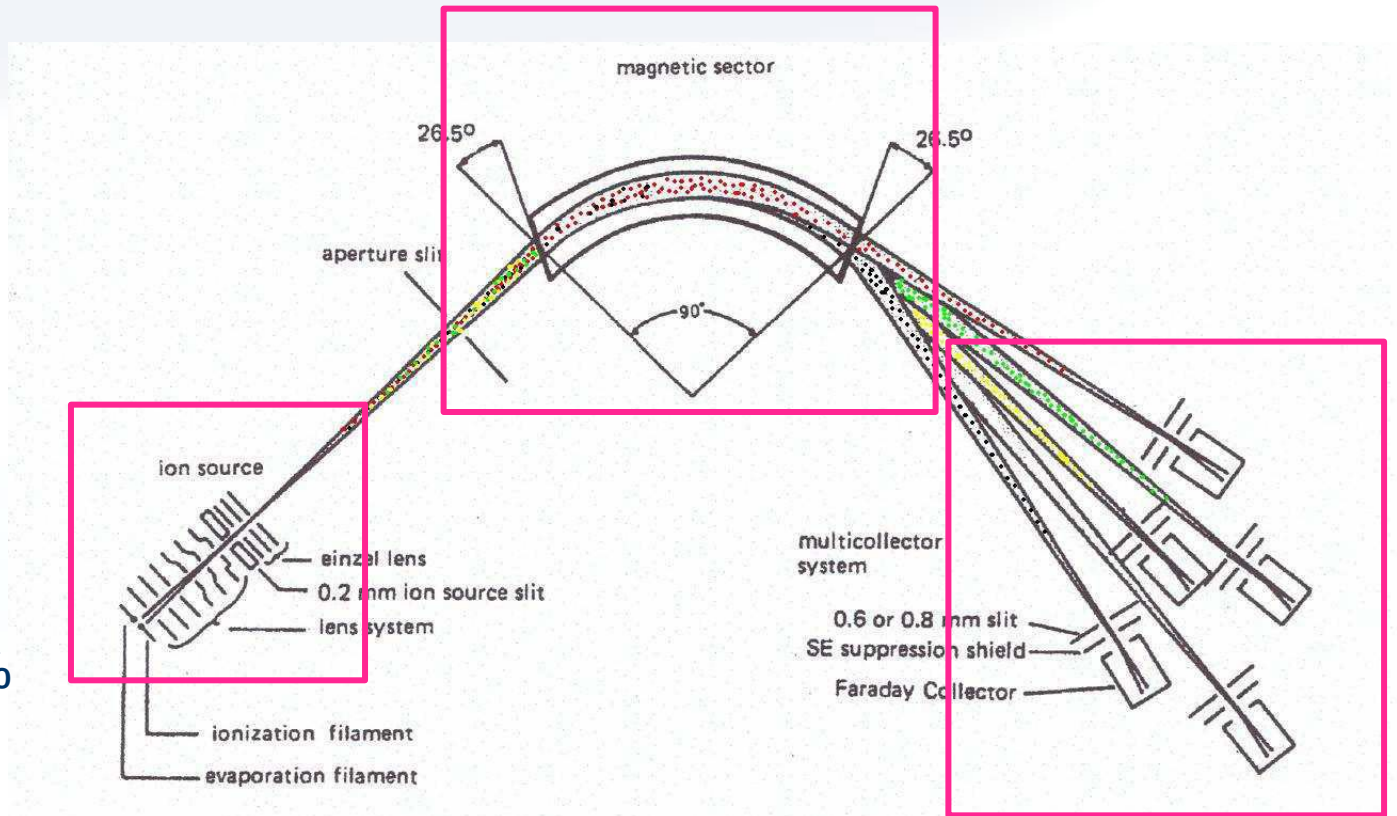
Analisi isotopiche ad alta precisione con TIMS



TIMS MAT 261 Thermo Finnigan

Discriminazione tra rapporti isotopici $< 0.01\%$

Precisione interna $> \underline{0.005\%}$



Principali applicazioni della misura dei rapporti isotopici



$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ come indicatore dell'origine geografica

0,56% 9,86% 7,00% 82,6%



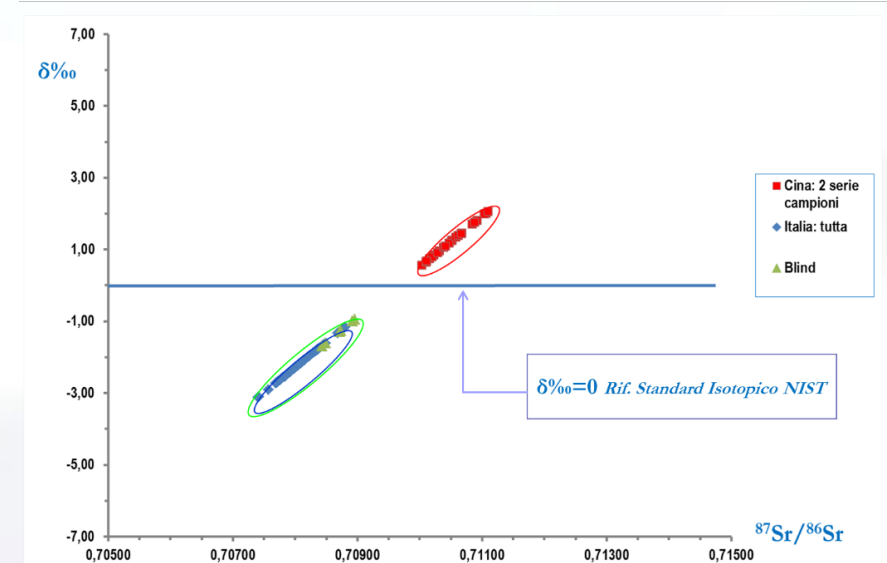
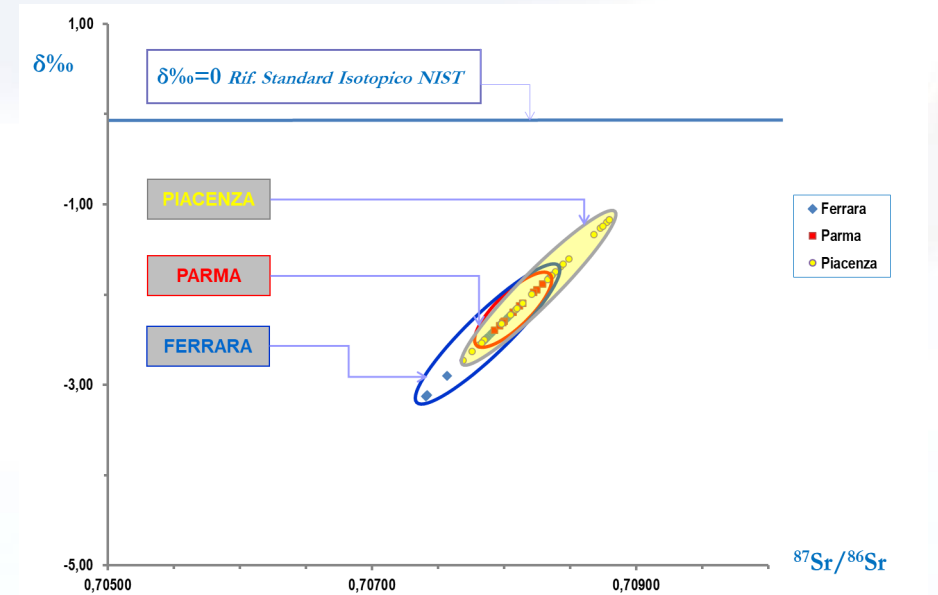
Decadimento naturale β^- del ^{87}Rb : $T_{1/2} = 4.8 * 10^{10} \text{ y}$

- ✓ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ rapporto riflette variazioni dello ^{87}Sr radiogenico nel suolo
- ✓ composizione isotopica dello stronzio di un campione può dare informazioni sull'**origine geografica**
- ✓ Processi biologici (metabolismo vegetale ed animale) **non causano significativo frazionamento** isotopico dello Sr

Tracciabilità alimentare - Pomodori



- ✓ 118 campioni (freschi, passata, concentrato, in scatola, ...)
- ✓ Rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
- ✓ TIMS = tecnica analitica robusta per la discriminazione dell'origine geografica del prodotto sia esso fresco che lavorato





Tracciabilità alimentare

Pecorino di Farindola (progetto Pecoplus)

Progetto finanziato dalla Regione Abruzzo Piano Sviluppo Rurale (2007-2013)

Arricchimento in elementi di funzionalità, sicurezza alimentare e tracciabilità del Pecorino di Farindola



Approccio multidisciplinare

- NMR
- ICP-MS
- TIMS
- Parametri biologici

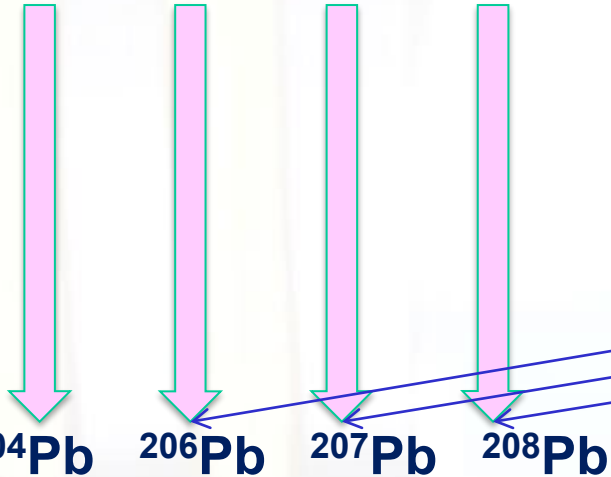
- ✓ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è un parametro significativo per la determinazione dell'origine geografica di un prodotto alimentare. Non sempre è sufficiente!!!
- ✓ Scarsa disponibilità di data base
- ✓ Importanza della conoscenza approfondita della filiera di produzione (dal terreno al prodotto finale)

Integrazione dei valori $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ con altri parametri: oligoelementi, NMR, tracce composti organici (amminoacidi, acidi grassi) ecc

Archeometria: Isotopi del Pb

Piombo primordiale

^{204}Pb ^{206}Pb ^{207}Pb ^{208}Pb



1,4% 24,1% 22,1% 52,4%

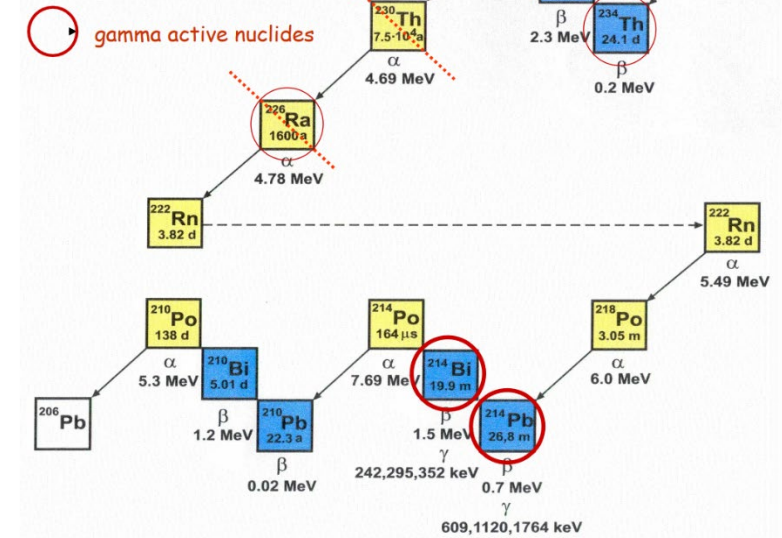
Piombo della nostra era

^{238}U ^{235}U ^{232}Th
 $4,5 \times 10^9 \text{ y}$ $0,7 \times 10^9 \text{ y}$ $13,9 \times 10^9 \text{ y}$

^{206}Pb ^{207}Pb ^{208}Pb
Piombo radiogenico

^{238}U decay chain

by courtesy of Dr. G. Heusser



mass spectrometry

Piccole differenze nella composizione isotopica del piombo presente nelle rocce e nel suolo sono determinate dall'**età geologica** e dall'**origine geografica**

Convegno Internazionale Archeo.Metalli - Archaeo.Metals

Giacimenti, circolazione, metallurgia monetale

Tecniche di analisi per l'archeologia e la numismatica: prospettive interpretative e ricerche in corso

The Pupak shallows - first shipwreck with a cargo of Roman lead ingots discovered at the Eastern Adriatic Sea



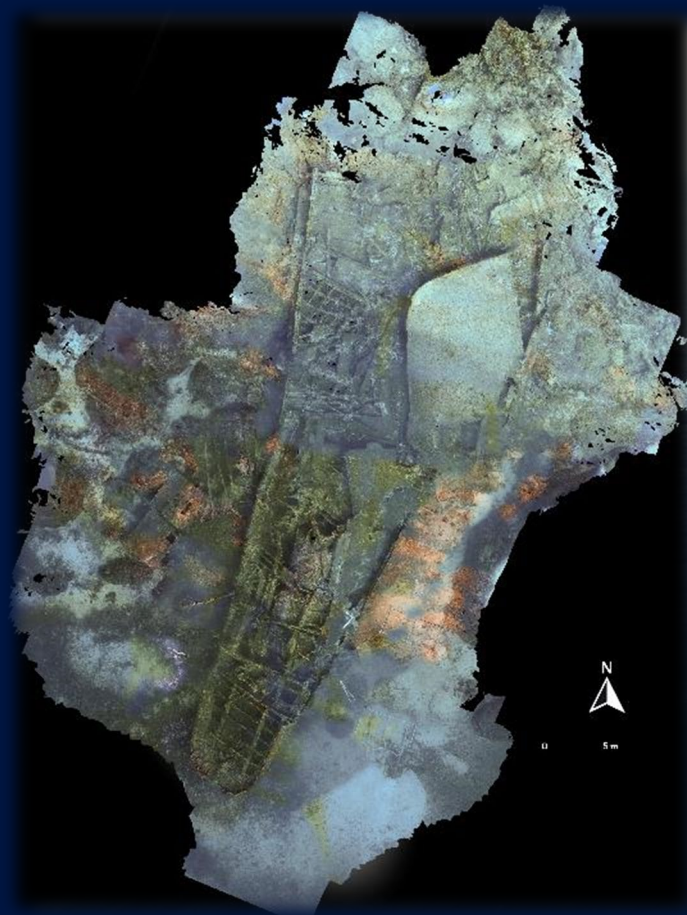
Università degli Studi di Napoli Federico II-Dipartimento Studi Umanistici & INFN-Laboratori Nazionali del Gran Sasso
Napoli-Assergi, 13-14 settembre 2023

The archipelago of Pelagosa island



The Pelagosa archipelago is located near the geographic centre of the Adriatic Sea. It includes the islands of Grande and Piccola Pelagosa that are surrounded by 13 reefs, and the islet of Galiola with the adjacent Pupak shallows. The name Palagruža originates from the Greek word pelagos - “the open sea” or “dangerous waters”. The total land surface of the archipelago is only 0,32 square km – 0,123 square miles.

The Pupak shallows – underwater archaeological sites



The Pupak shallows located 4 nautical miles southeast of the Pelagosa was the most dangerous point in navigation across the waters of the archipelago. Numerous ships crashed on its reefs. The depths surrounding this shallows hide various archaeological remains: four wrecks from the period of Classical Antiquity, armed Venetian merchantman from the 16th century, British merchantman from the 19th century, and one steamboat wreck from the 20th century.

The lead ingots from the Pupak shallows site



The discovery of this shipwreck is of great significance because, until now, only 3 Roman lead ingots, found as isolated finds, have been documented in the Croatian undersea. Judging by the number of documented finds of cargo, amphorae were the main part of the load, while the lead ingots were secondary. During the research of the site, so far 25 lead ingots have been found. Their number provides evidence that the lead ingots were part of a mixed commercial cargo. They were not part of the ship's stores that served for repairs of leaks, anchors lead stocks, hull sheathing or sounding weights during navigation.

Lead ingots – lead isotope analysis



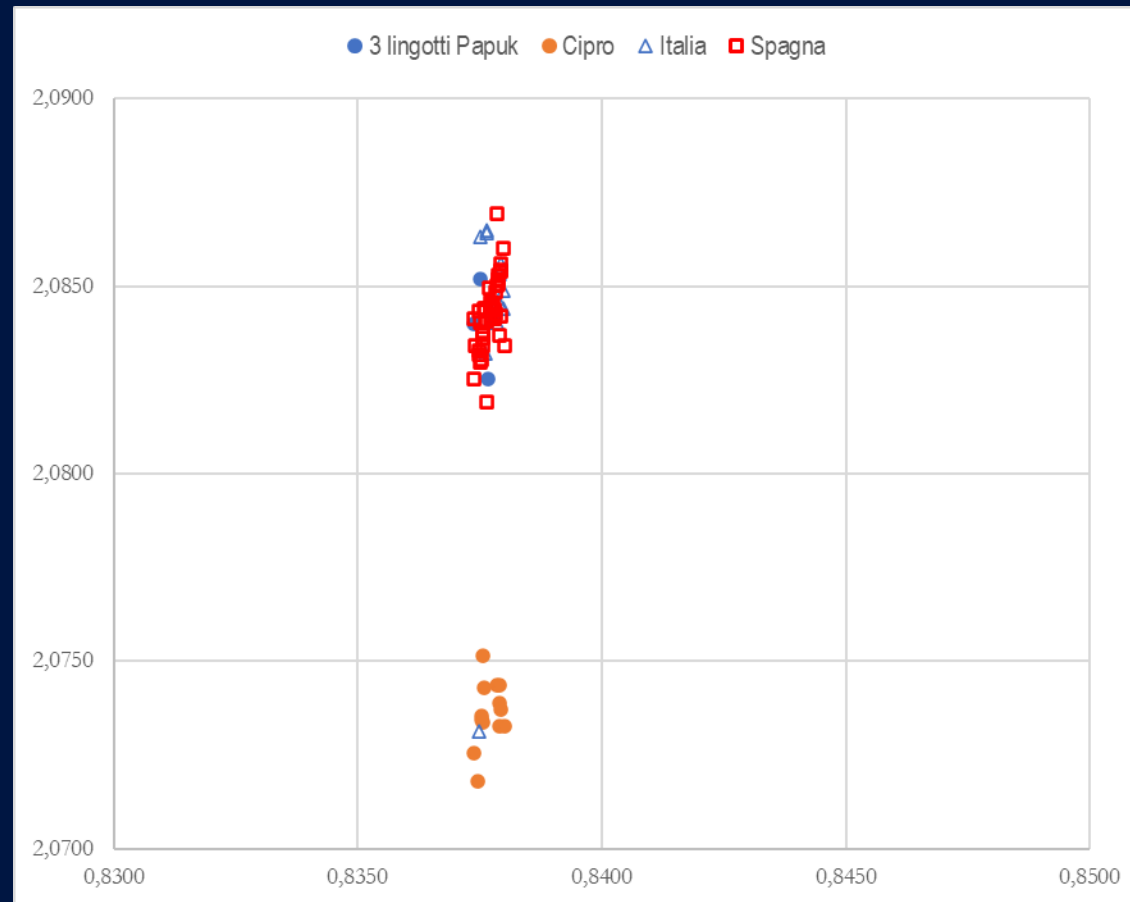
SAMPLE	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	s	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	s	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	s	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	s	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	s
Pupak 1	0,83766	0,00008	2,08254	0,00019	39,102	0,011	15,682	0,004	18,756	0,005
Pupak 44	0,83751	0,00008	2,08520	0,00019	39,074	0,023	15,690	0,007	18,737	0,008
Pupak 111	0,83739	0,00013	2,08399	0,00030	39,037	0,011	15,670	0,004	18,719	0,005

Table 1. Lead isotope ratios measured in three samples of ingots from the Pupak shallows site

With the aim of determination of geographical origin, the samples of three lead ingots with preserved marks (N 1, N 44, N 111) were subjected to lead isotope analysis at the Laboratorio Nazionale del Gran Sasso - INFN. The isotopic ratios of lead were measured by Thermal Ionization Mass Spectrometry. The achieved results were processed and compared with the LIMS Database consisting of about 1800 reference samples related to mining districts mainly active in the Mediterranean basin in ancient times.

(Source of tables, graphs and data: Nisi S., Trincherini, Studio e considerazioni sulla origine geografica di 3 lingotti di piombo, preliminary report, Laboratori Nazionali del Gran Sasso-INFN, 2023.)

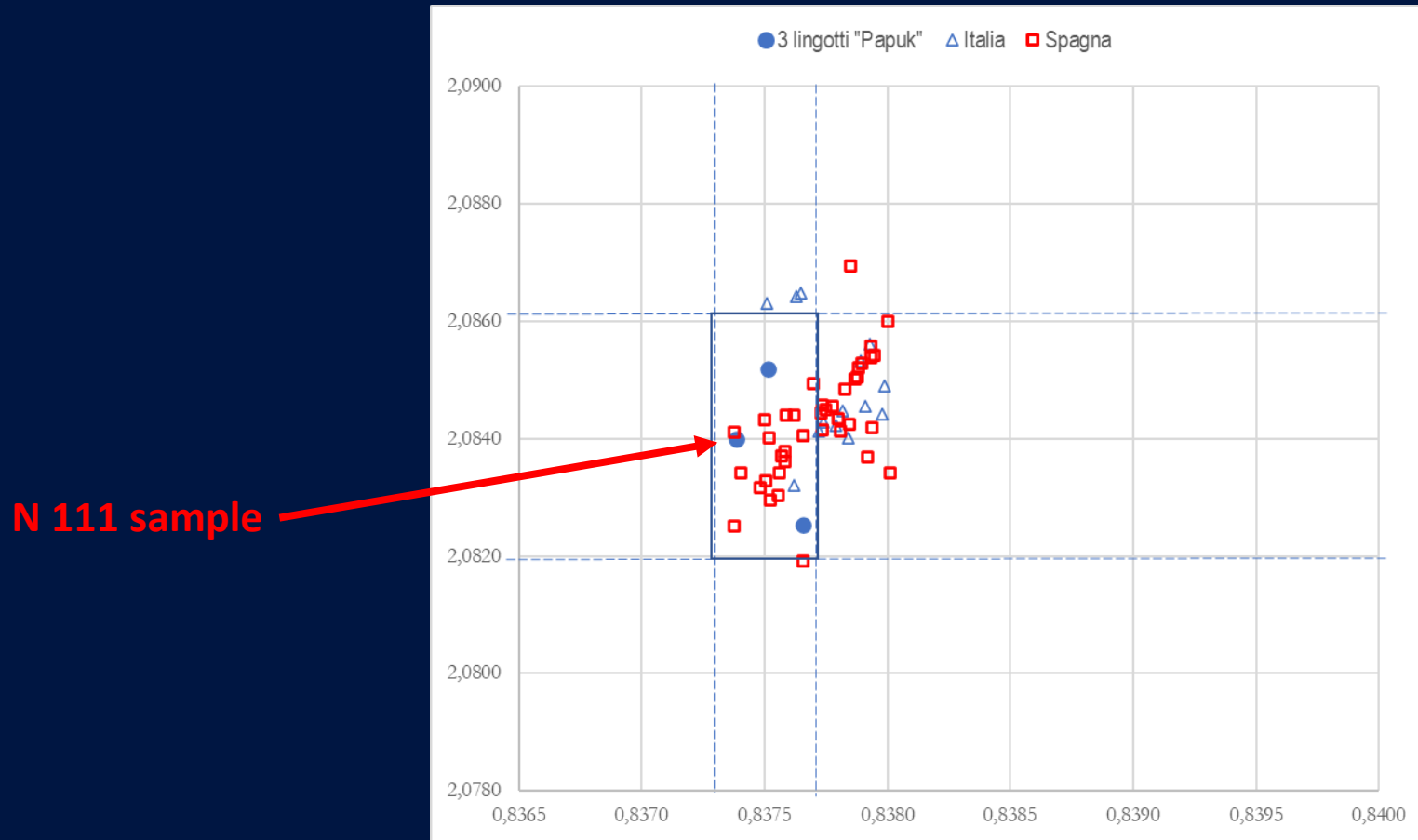
Lead ingots – results of lead isotope analysis



Graph 1. Distribution of the 3 ingots (blue circles) within a selected part of the LIMS Database

The samples of the 3 ingots are enclosed in the cluster maps with a large number of isotopic ratios extracted from the LIMS Database. Of the geographical areas, only two - Spain and Italy fall within the cluster. The references relating to the Greek-Cypriot areas are excluded because they fall very far apart.

Lead ingots – results of lead isotope analysis



Graph 2. Enlargement of the cluster in graph 1 and new definition

This graph highlights how the part of the mining sites closest to the samples under examination (blue circles) are almost exclusively of South-East Spanish origin. Even from a graphical point of view alone it is easy to verify the geographical origin of the 3 ingots. In the case of the N 111 sample, the complete overlap with an element of the Database can be seen. The remaining two samples – N 1, N 44 are close to different elements of the Database.

Lead ingots – results of lead isotope analysis

Ingots	$d/\sigma \leq 1$	p	$d/\sigma \leq 2$	p	Country	Region	Wide Cluster Mineral District	Close Cluster (Mine)-Ore-[Site]
Pupak 111	1	100			Spain	Sud-Est	Cartagena-Mazarrón	[Cartagena]
Pupak 44	1	>95			Spain	Sud-Est	Cartagena-Mazarrón	Cartagena (Emilia)
Pupak 1			1	~90	Spain	Sud-Est	Cartagena Sierra de	[Cartagena-La Union]

Table 2. Geographical origin of the lead contained in the 3 Pupak shallows ingots - the punctual calculation method
 d = distance calculated between the sample and the closest mining site, σ = standard deviation calculated with the theory of error propagation, p = percentage probability of belonging to the indicated geographical origin.

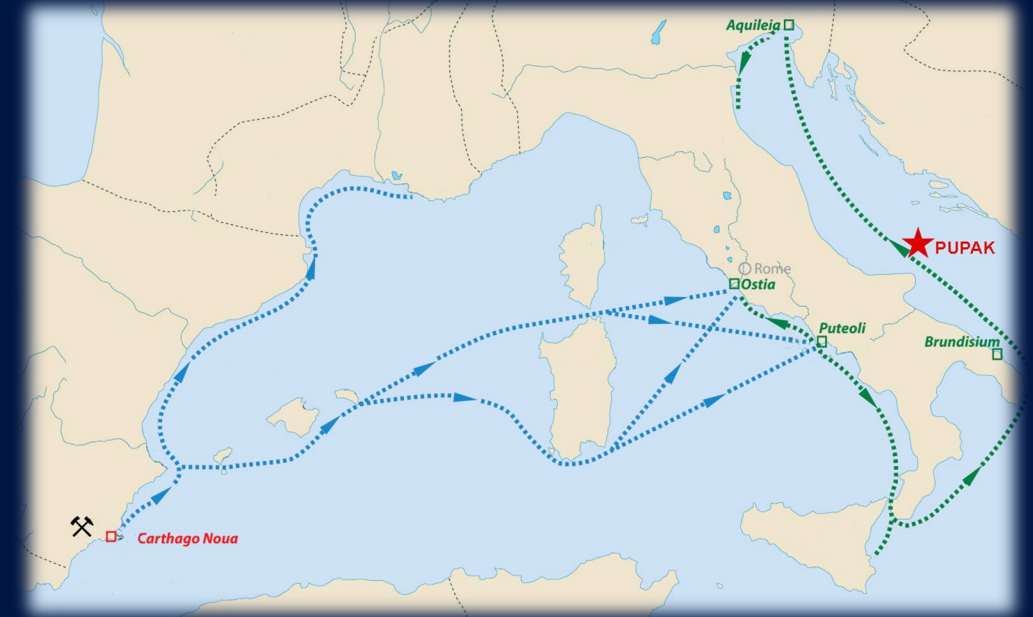
Final results of the TIMS lead isotope analysis:

The origin of the lead from the Cartagena-Mazarrón mining district in south-eastern Spain, was confirmed for all 3 Pupak shallows ingot samples, both by the graphic cluster and by the punctual analysis where the probability of origin was calculated between 90% and 100%.

The Pupak shallows - shipwreck with a cargo of Roman lead ingots from 1st century BC

Summary of research results:

- The site at the Pupak shallows is the first shipwreck with a cargo of lead ingots discovered on the eastern coast of the Adriatic Sea
- The stamps of three manufacturers have been identified from 25 of extracted ingot finds
- Ingots of these 3 producers are for the first time documented together in the context of a shipwreck
- The Cartagena-Mazarrón mining district origin of the lead is confirmed in all 3 producers ingot samples by the lead isotope analyses conducted at the Laboratori Nazionali del Gran Sasso – INFN
- The location of shipwreck at the Pupak shallows is also proof of an open sea position of maritime trade route for the redistribution of Spanish lead products from Western Mediterranean and Italy towards destinations in Adriatic Sea



Location of Pupak shallows shipwreck at Adriatic Sea
Blue lines – export routes. green lines redistribution routes
Map created on the basis of article published by C. Domergue and C. Rico, 2013

The Pupak shallows – future research plans



IPERION HS

Integrating Platforms for the European
Research Infrastructure ON Heritage
Science

The main goal of shipwreck research in near future will be focused on conducting archaeometric analysis of ship's cargo and equipment finds.

The implementation of analysis is necessary for a new and comprehensive interpretation of the shipwreck and its findings.

Thanks to the grant received by IPERION HS – Integrating Platform for the European Research Infrastructure ON Heritage Science, 33 samples of shipwreck finds will be analyzed until end of this year. The majority of them are selected from the group of finds made of lead: 16 ingots and 10 ship's equipment items.

Given the absence of data on finds from the Adriatic Sea in the existing databases of lead isotopes, the lead isotope analysis results will represent a significant addition and novelty that will expand the existing knowledge about ancient metallurgy and trade activities.

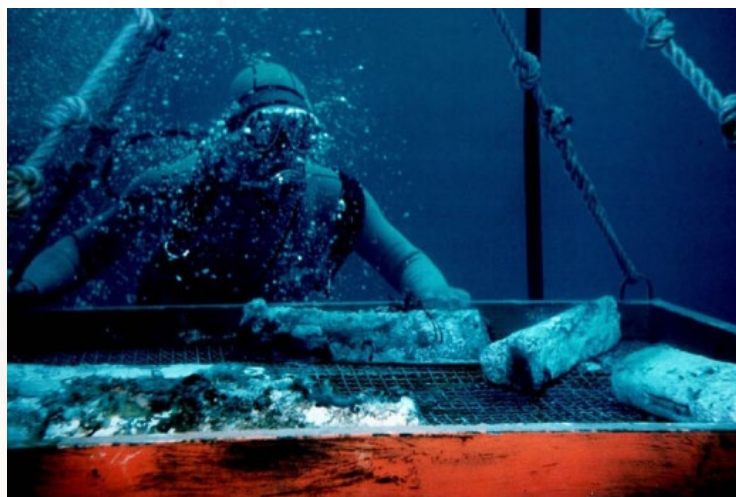


- Tutti i lingotti sono raggruppati in due cluster
- Tutti i campioni che non appartengono ai cluster sono attrezzature di navigazione
- Solo un paio di questi campioni hanno stessa provenienza dei lingotti: riparazioni a bordo
- Tre campioni di attrezzature sono compatibili con aree minerarie del nord Europa sfruttate solo in periodi storici più recenti: probabilmente appartengono a naufragi successivi: datazione ^{14}C



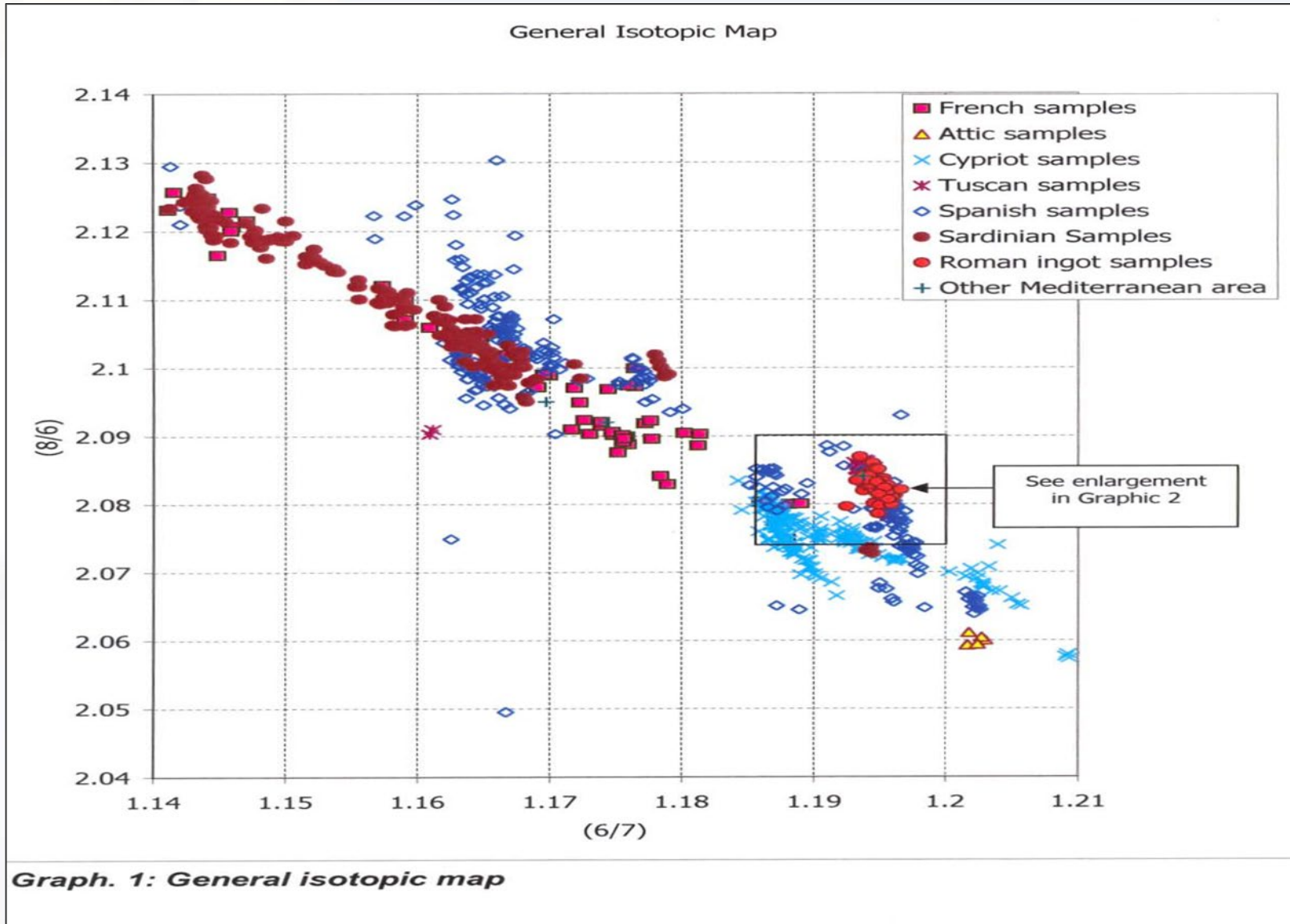
Archeometria: provenienza lingotti piombo romano

Uno studio è stato effettuato su **lingotti di piombo ispano-romani** scoperti in tre diverse località del Mediterraneo occidentale: Santa Severa (RM), Ibiza e Torre de la Sal (costa orientale della Spagna). La misura dei **rapporti isotopici del piombo** e il successivo confronto con i database disponibili, uniti a considerazioni di tipo storico e archeologico, ha consentito di individuare con elevata probabilità il giacimento dal quale sono stati estratti i minerali usati per la realizzazione dei lingotti: essi appartengono alle miniere di Cartagena-Mazarrón (Spagna sud-orientale).



Data base costruito sulla misura dei rapporti isotopici di quanti più campioni possibili di provenienza certa

Attribuzione



La ricerca della attribuzione a una specifica origine geografica avviene per confronto con un *data base* costruito sulla misura dei rapporti isotopici di quanti più campioni possibili di provenienza certa.

Ci riferiamo a un "corposo" *data base* costituito da migliaia di campioni (area Mediterranea) provenienti in parte dalla letteratura e in consistente misura da misure effettuate in laboratorio.

Collaborazione tra LNS, Università di Salerno (DiSPaC), Parco Archeologico di Pompei



Pompei non coniava moneta propria: massiccia presenza di moneta di importazione, fenomeno imitazione, situazione cristallizzata al 79 d.c. Periodo storico esaminato III-I sec a.c.

Scopo dello studio

- ✓ Caratterizzazione delle monete coniate dalla zecca di Ebusus
- ✓ Caratterizzazione delle imitazioni campane
- ✓ Ricerca fonte approvvigionamento materiale usato per la produzione delle imitazioni

- Sorprendentemente il **Pb usato nella zecca di Ebusus non proveniva dalle Baleari** ma dal distretto di Cartagena-Mazaron(Sud-est Spagna). Produzione locale di Pb non sufficiente?
- La misura dei rapporti isotopici del Pb nelle monete di imitazione campana ha dimostrato **piena compatibilità con le originali** quindi con la stessa area mineraria di Cartagena-Mazaron
- Stretti legami commerciali tra le coste campane e del sud est della Spagna, ipotesi di relazioni tra le persone che coniavano moneta ad Ebusus e chi produceva imitazioni in Campania fino ad ipotizzare la presenza locale di un gruppo di genti ebusitane.

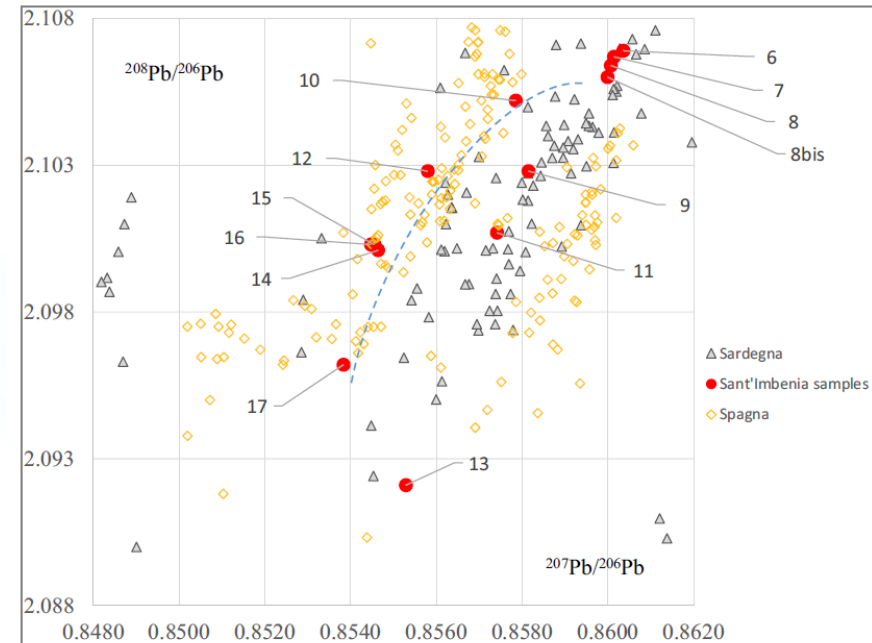
IN GENERALE...

- Questo lavoro ha dimostrato le potenzialità della misura dei rapporti isotopici del Pb in campo archeologico e nello studio dei beni culturali
- Necessità di **competenze interdisciplinari** come archeologi, geologi, storici, storici dell'arte, chimici, fisici...

Villaggio nuragico di Sant'Imbenia



- ✓ Studio di 18 reperti metallici risalenti al IX sec a.C.
- ✓ Rapporti isotopici del Pb
- ✓ Confronto con data base disponibili



- ✓ **Provenienza** metallo usato per la realizzazione dei manufatti riconducibile a giacimenti situati nella **Sardegna sud occidentale** (alcuni Sardegna centrale e altri alle coste iberiche)
- ✓ Conferma della centralità del sito nelle attività commerciali dell'intera Sardegna



Ciclo di affreschi nella Chiesa di San Panfilo in Tornimparte (AQ), Saturnino Gatti, [1491-1494]

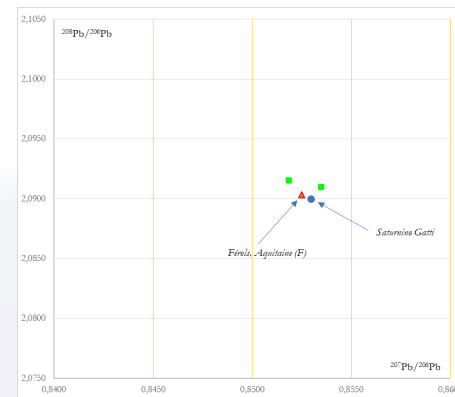


Pannello E, dettaglio del pannello del cristo risorto

Elementi	Concentrazione [mg*kg ⁻¹]	Concentrazione [%]
Na	265	0,03
Mg	2100	0,2
Ca	62000	6
Mn	55	0,005
Cu	74	0,007
Zn	520	0,05
Ba	1000	0,1
Pb	450	0,05

Il campione in esame non si tratta di biacca: $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$

²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb
0,85295 ± 0,0003	1,1724 ± 0,0003	2,0900 ± 0,0007	18,26 ± 0,03	15,57 ± 0,03	38,16 ± 0,07



- 1 unico campione
- ragionevole coincidenza con alcuni siti minerari del Sud della Francia (miniera Férols)

Necessario prelevare ulteriori campioni (soprattutto biacca)



PID 2024

Esperienza Laboratorio Spettrometria di Massa: che cosa vogliamo fare ?

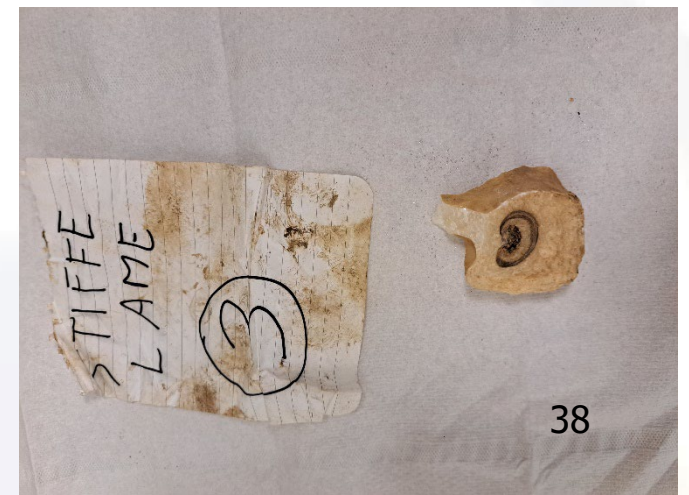
Programma INFN per Docenti (PID 2024)
LNGS, 8-12 Aprile 2024

PID 2024: Studio campioni grotte Stiffe



Campione 3:

Frammento della porzione terminale di una stalattite posta sulla volta. La posizione antecedente la rottura (altezza rispetto all'alveo) era tale che il frammento e la parte rimanente della stalattite non presentano deposizione superficiale della fascia nera. All'interno sono visibili depositi scuri organizzati in strati sottili.



Studio campioni grotte Stiffe



Campione 4:

Frammento di roccia provenienti dall'alveo torrentizio e costituito dalla matrice litologica carbonatica caratteristica del sito. Il frammento presenta zone scure tipiche del deposito della fascia nera presente sui lati dell'alveo torrentizio. Nelle zone più chiare sono presenti altri depositi superficiali di modesta entità dovuti alla permanenza dei frammenti nelle acque del torrente presumibilmente avvenuta negli ultimi decenni (dopo i lavori valorizzazione fine anni ottanta).

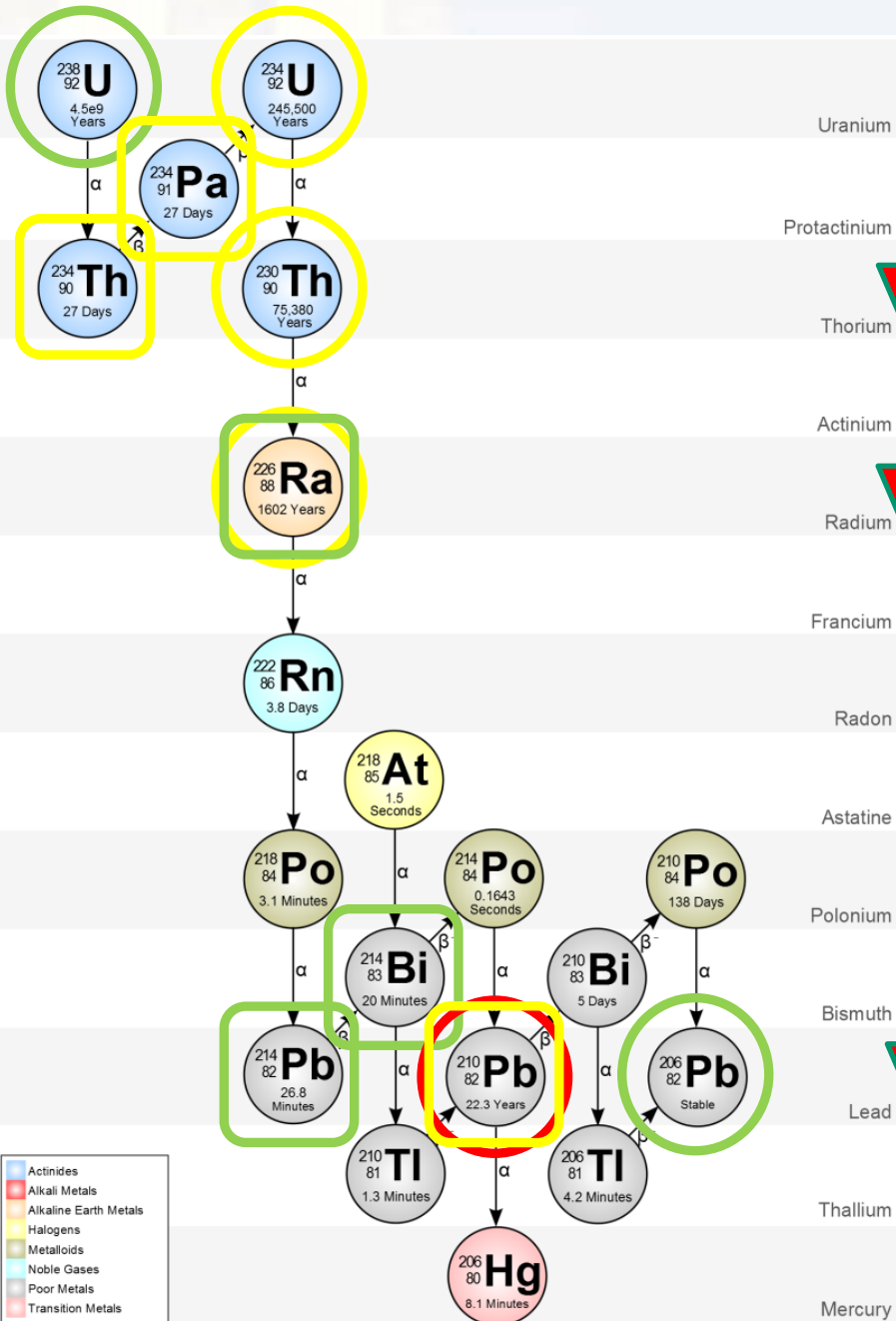


Analisi Semi-Quantitativa dei tre campioni

Comment	SQ Unit	47 Ti	51 V	55 Mn	56 Fe	59 Co	60 Ni	89 Y	90 Zr	93 Nb	111 Cd	115 In	121 Sb	140 Ce	141 Pr
		Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.
	ppb	-0,3	0,0	-0,3	-218,7	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	<0.003	<0.000	0,0	0,0	<0.000
	ppb	-0,3	0,0	-0,3	-219,1	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	<0.003	<0.000	0,0	0,0	<0.000
anello nero Stallatite "Stiffe lame 3"	ppb	18170,6	3597,3	5272510,5	1399203,3	7530,3	23115,1	7971,9	2192,6	175,5	623,4	5,3	265,2	16689,4	3109,3
	ppb	-0,3	0,0	-0,2	-208,1	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	<0.003	<0.000	0,0	0,0	<0.000
	ppb	-0,3	0,0	-0,3	-209,5	0,0	-0,1	0,0	0,0	<0.000	<0.003	<0.000	0,0	0,0	<0.000
	ppb	-0,3	0,0	-0,2	-210,9	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	<0.003	<0.000	0,0	0,0	<0.000
Parte bianca stallatite "Stiffe lame 3"	ppb	-523,8	41,7	938,0	-759796,2	585,2	3403,1	175,8	373,2	1,7	34,1	<1.723	-18,7	64,7	11,4
	ppb	-0,3	0,0	-0,2	-203,5	0,0	-0,1	0,0	0,0	<0.000	<0.003	<0.000	0,0	0,0	<0.000
	ppb	-0,3	0,0	-0,2	-206,8	0,0	-0,1	0,0	0,0	<0.000	<0.003	<0.000	0,0	0,0	<0.000
	ppb	-0,3	0,0	-0,2	-209,9	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	<0.003	<0.000	0,0	0,0	<0.000
Roccia alveo "Stiffe alveo 4"	ppb	1939,8	406,9	38568,6	-611858,0	662,5	3529,1	161,2	78,2	6,8	79,1	<1.577	-4,2	298,5	42,4
	ppb	-0,3	0,0	-0,2	-205,3	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	<0.003	<0.000	0,0	0,0	<0.000
	ppb	-0,3	0,0	-0,2	-206,8	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	<0.003	<0.000	<0.002	0,0	<0.000
	ppb	-0,3	0,0	-0,2	-209,5	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	<0.003	<0.000	0,0	0,0	<0.000

Comment	SQ Unit	146 Nd	147 Sm	153 Eu	159 Tb	163 Dy	165 Ho	166 Er	169 Tm	178 Hf	182 W	205 Tl	208 Pb	232 Th	238 U
		Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.
	ppb	0,0	<0.002	0,0	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	0,0	0,0	0,0	<0.000	<0.000
	ppb	0,0	<0.002	0,0	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	0,0	0,0	0,0	<0.000	<0.000
anello nero Stallatite "Stiffe lame 3"	ppb	11711,5	2383,5	491,4	247,1	1321,5	242,1	628,9	82,3	61,2	1348,8	559,3	2905,1	1326,4	302,7
	ppb	0,0	<0.002	<0.001	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	0,0	<0.001	0,0	0,0	<0.000
	ppb	0,0	<0.002	0,0	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	0,0	0,0	0,0	<0.000	<0.000
	ppb	0,0	<0.002	0,0	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	0,0	0,0	0,0	<0.000	<0.000
Parte bianca stallatite "Stiffe lame 3"	ppb	63,6	18,0	2,9	2,3	18,4	6,0	15,5	2,9	<5.464	52,4	0,1	278,2	10,1	175,8
	ppb	0,0	<0.002	0,0	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	0,0	<0.001	0,0	<0.000	<0.000
	ppb	0,0	<0.002	0,0	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	0,0	0,0	0,0	<0.000	<0.000
	ppb	0,0	<0.002	0,0	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	0,0	<0.001	0,0	<0.000	<0.000
Roccia alveo "Stiffe alveo 4"	ppb	149,4	34,7	4,6	4,9	24,3	7,5	10,8	1,7	-0,7	-18,6	2,4	289,0	24,1	224,0
	ppb	0,0	<0.002	0,0	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	0,0	<0.001	0,0	<0.000	<0.000
	ppb	0,0	<0.002	0,0	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	0,0	<0.001	0,0	<0.000	<0.000
	ppb	0,0	<0.002	0,0	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	<0.000	<0.001	0,0	0,0	0,0	<0.000	<0.000

Datazione stalattiti: catena decadimento ^{238}U (^{230}Th)



ICP-MS



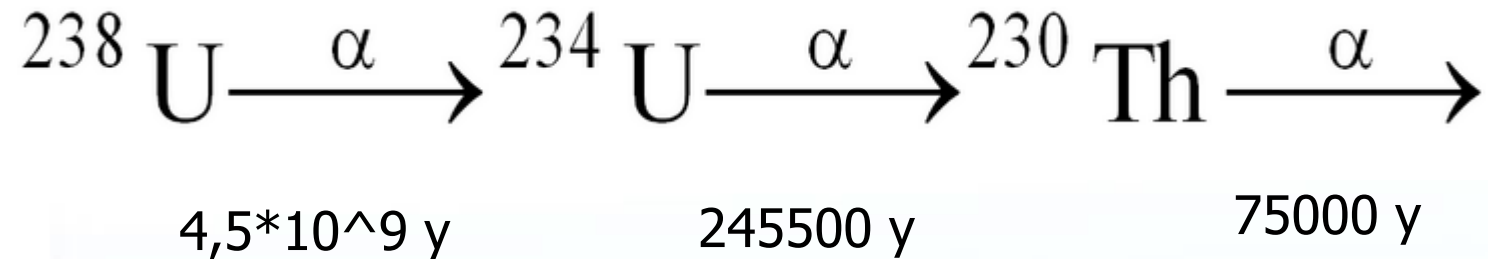
Chemical & physical behaviour different for the nuclides
Rupture of SE is possible

γ-ray Spectrometry



Datazione stalattiti: catena decadimento ^{238}U (^{230}Th)

I sali del Th sono praticamente insolubili in acqua mentre quelli dell'U lo sono molto di più. Le concrezioni calcaree che si formano per precipitazione dei sali disciolti nell'acqua come stalattiti o stalagmiti all'inizio non contengono ^{230}Th che comincerà a formarsi dal decadimento dell' ^{234}U .



Equazione di evoluzione del rapporto di attività in funzione del tempo

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} = \frac{(1 - e^{-\lambda_{230}t})}{\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}} + \left(1 - \frac{1}{\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}}\right) \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \left(1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}\right)$$

Intervallo di applicazione del metodo: 5000 – 350.000 anni

Datazione stalattiti e roccia: risultati



Sample 4



	Spl4 roccia	Stalattite Spl3 anel.nero	Stalattite Spl3 bianco
	ppt	ppt	ppt
Th232(LR)	49114	1688439	20142
U238(LR)	213364	266204	268090
U234(LR)	11,2	16,9	14,4
U235(LR)	1366	1651	1746
Th230(LR)	6,15	17,0	0,6
	ppt	ppt	ppt
U234 Equil238	11,6	15,1	14,6
Th230 Eq 234	3,4	4,9	4,4



L'unico campione databile è la parte bianca della stalattite che avrebbe un'età di circa 15000 anni !

Vostra sfida: datazione di campioni radiali di una sezione di stalattite



Campione 2:

Frammento della porzione terminale di una stalattite posta sulla volta. La posizione antecedente alla rottura era tale che il frammento e la parte rimanente della stalattite non presentano deposizione superficiale della fascia nera.

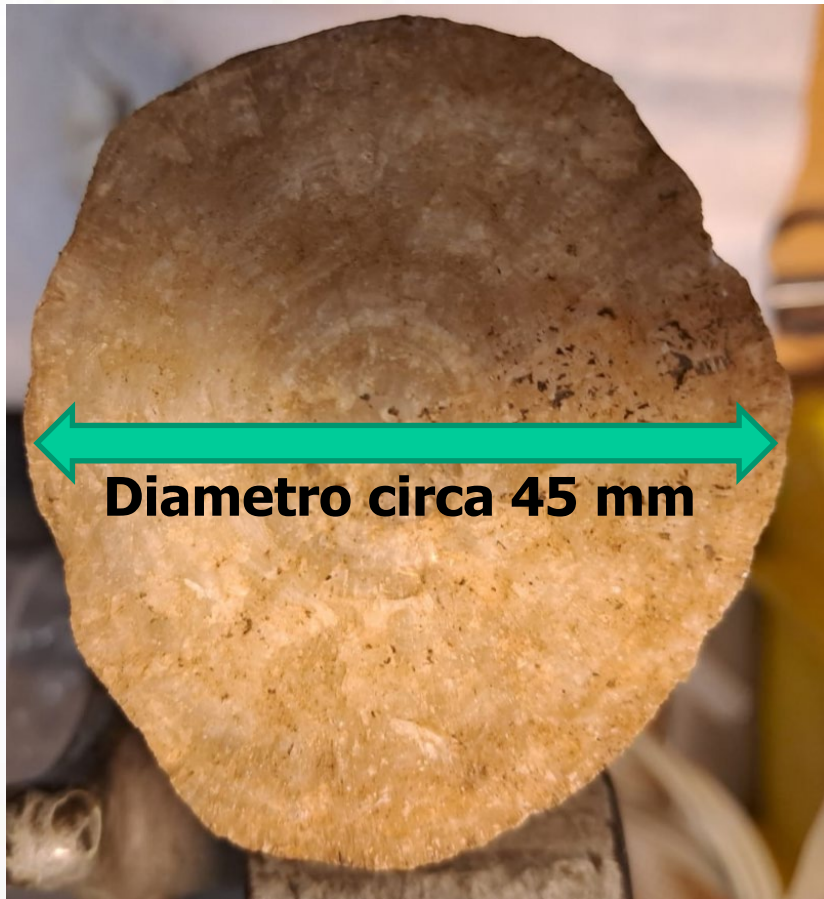
Procedura analitica

- Decontaminazione superficiale mediante lavaggio con HNO_3 diluito
- Mineralizzazione campioni con HNO_3 concentrato
- Separazione Th ed U mediante resine estrazione cromatografica
- Misura concentrazioni isotopi ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th con spettrometro di massa ad alta risoluzione
- Calcolo età campioni applicando l'equazione di evoluzione delle attività

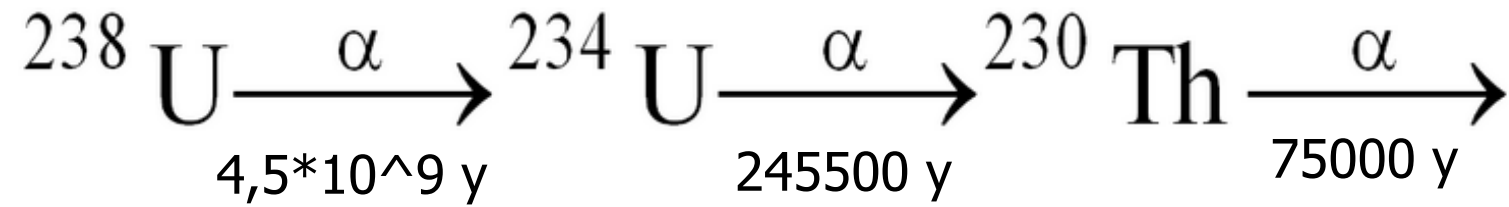


Laboratorio di spettrometria di massa: risultati

Campionamento stalattite numero 2



Metodo datazione equilibrio catena decadimento U238



Ipotesi: Ridotta solubilità dei sali di Th in acqua (verificata con misura Th232)

$$\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{234}\text{U}} = \frac{\left(1 - e^{-\lambda_{230}t}\right)}{\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}}} + \left(1 - \frac{1}{\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}}}\right) \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \left(1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}\right)$$

Serve misurare attività ${}^{230}\text{Th}$, ${}^{234}\text{U}$ e ${}^{238}\text{U}$

Centro 1 B 3e67 g

5,811926072

Dati di uno dei campioni

Intensity AVG

Intensity RSD

[cps]

[%]

Soluzione

Solido

Effic col

ConC Norm

Mis diretta

ppt

ppt

%

ppt

mBq/Kg

ppt solido

Th232	658283	0,74	484,398	2815,285	72,5	3884	15,8	3884
Th230	66,5	7,69	0,019	0,111		0,15	116,4	
U238	28990290,3	0,43	15075,667	87618,659	62,9	139382	1733,9	139382
U235	211447,8	0,2	109,957	639,065		1016,610	81,3	
U234	1884,4	0,73	0,978	5,685		9,043	2083,1	

Valore Misurato

Valore Teorico

235U/238U

0,00729

0,0072_X

234U/238U

6,4879E-05

0,00006_X

234U/238U eq

4,8ppt

Th230/U234 Eq

1,7ppt

$\lambda_{Th230} = 0,693/T_{1/2} Th230$

9,24E-06

(1-att spec 230/234)

0,944108

$\lambda_{U234} = 0,693/T_{1/2} U234$

2,83E-06

6224 Anni

Risultati complessivi

	Bordo 1	Bordo2	media	SD		
Età [y]	10274	10471	10400	200		
	Centro1 A	Centro1 B	Centro2 A	Centro2 B	Media	SD
Età [y]	5121	6224	5934	6575	6000	600

L'errore sulla singola misura è stimato essere inferiore al 10%

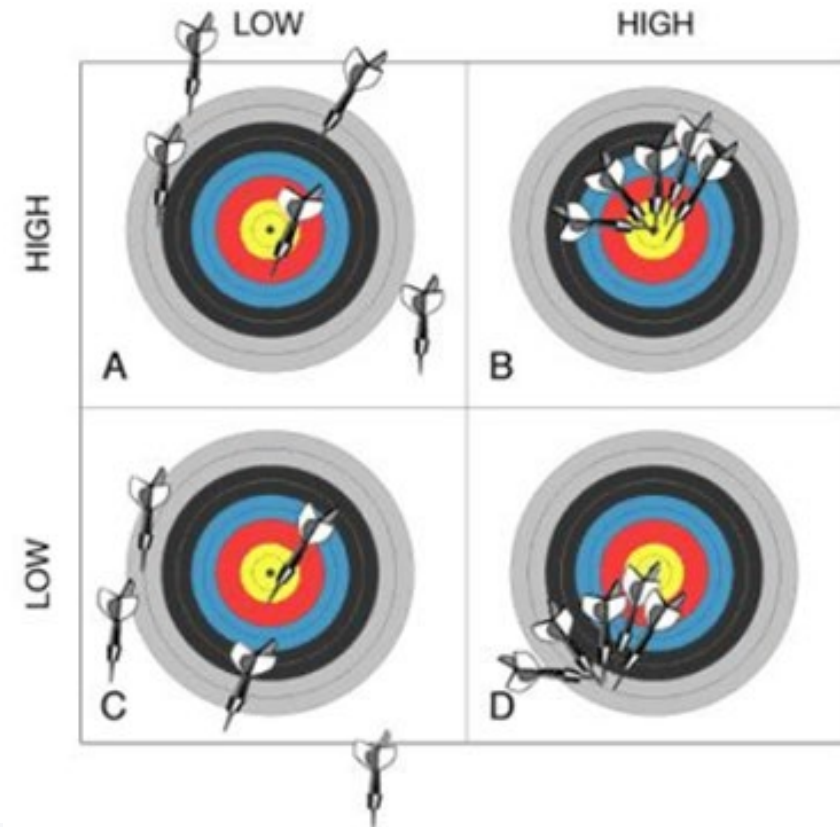
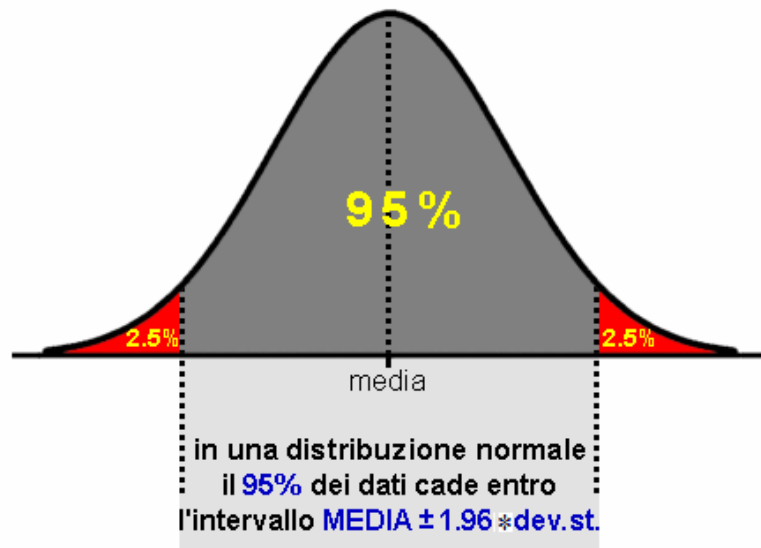
- Ottima riproducibilità tra i campioni
- La parte centrale della stalattite, probabilmente corrispondente alla zona inizialmente cava, risulta di formazione più recente

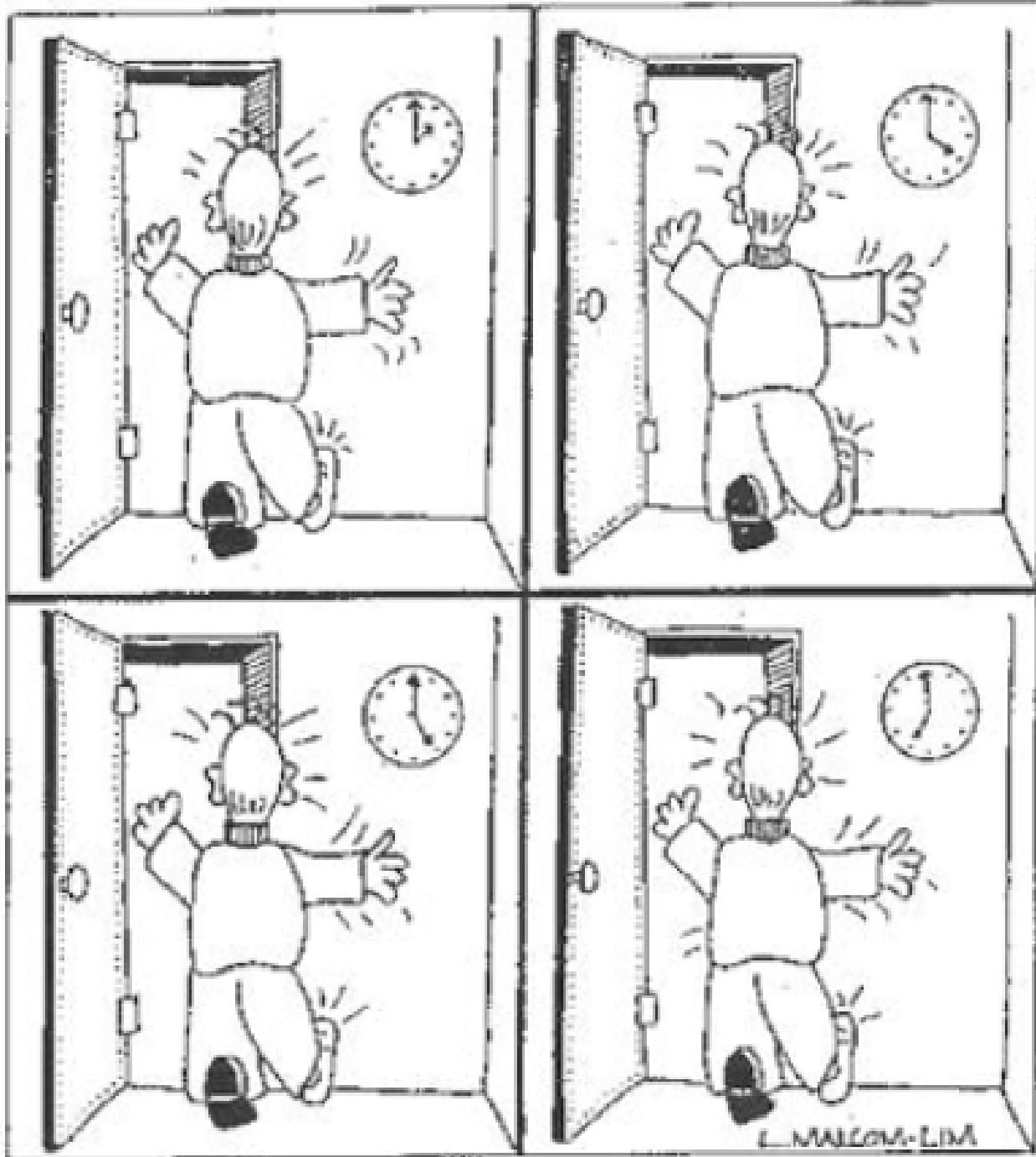
Backup !

Valutazione del dato: accuratezza e precisione

L'accuratezza è influenzata da errori sistematici ed incide sulla media
La precisione è dovuta ad errori casuali ed incide sulla dev. standard

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$





**il
preciso!**

Introduzione al laboratorio: misura della concentrazione

Misura di alcuni elementi in una bottiglia di acqua minerale



Quali elementi chimici si possono trovare nell'acqua?

Ca Mg Na K Cl Si Fe...

Pb As Hg U ?

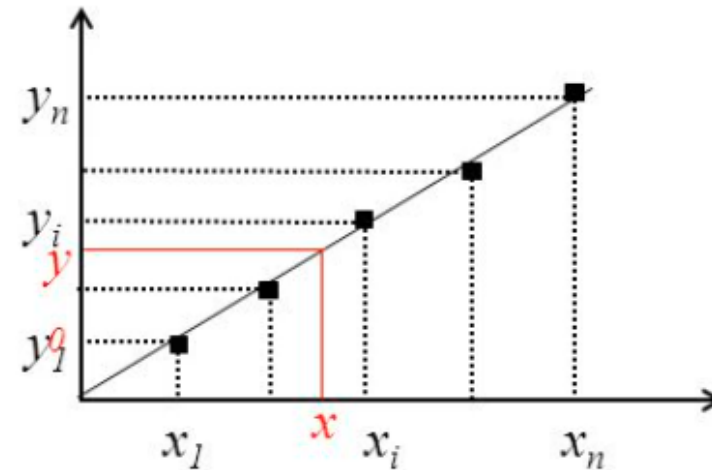
Curva di calibrazione

Calibrazione esterna:

X = soluzioni standard

Y_0 = segnale della soluzione incognita

X_0 = concentrazione incognita



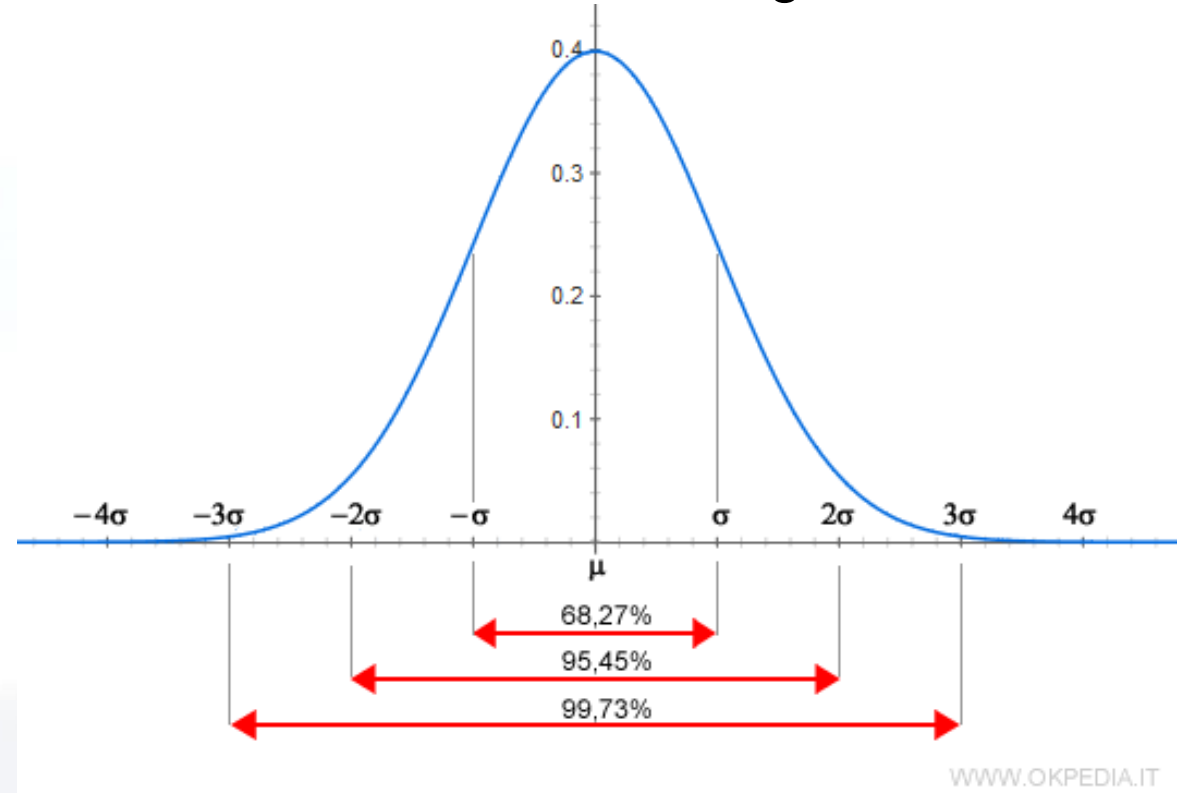
Valore vero, accuratezza e precisione

Qual'è il valore vero di una misura?

è la media di un infinito numero di misure indipendenti

Distribuzione normale o gaussiana

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$



Luogo e periodo storico

La maggior parte delle monete oggetto di questo studio sono state rinvenute grazie allo scavo legato al recente progetto di ricerca chiamato *Pompeii Archaeological Research Project: Porta Stabia-PARP:PS* (regiones VIII,7 e I,1) condotto da University of Cincinnati (OH-USA); altre monete provengono da collezioni private



Vista generale (da Sud) di *insula* VIII,7,1-15 (in primo piano); sulla destra strada Stabiana; sullo sfondo il Vesuvio (© *PARP:PS* - University of Cincinnati).



Le *insulae* VIII,7,1-15 (a sinistra) e I,1 (a destra): in grigio i saggi di scavo del *Pompeii Archaeological Project: Porta Stabia* (© *PARP:PS* - University of Cincinnati) map.

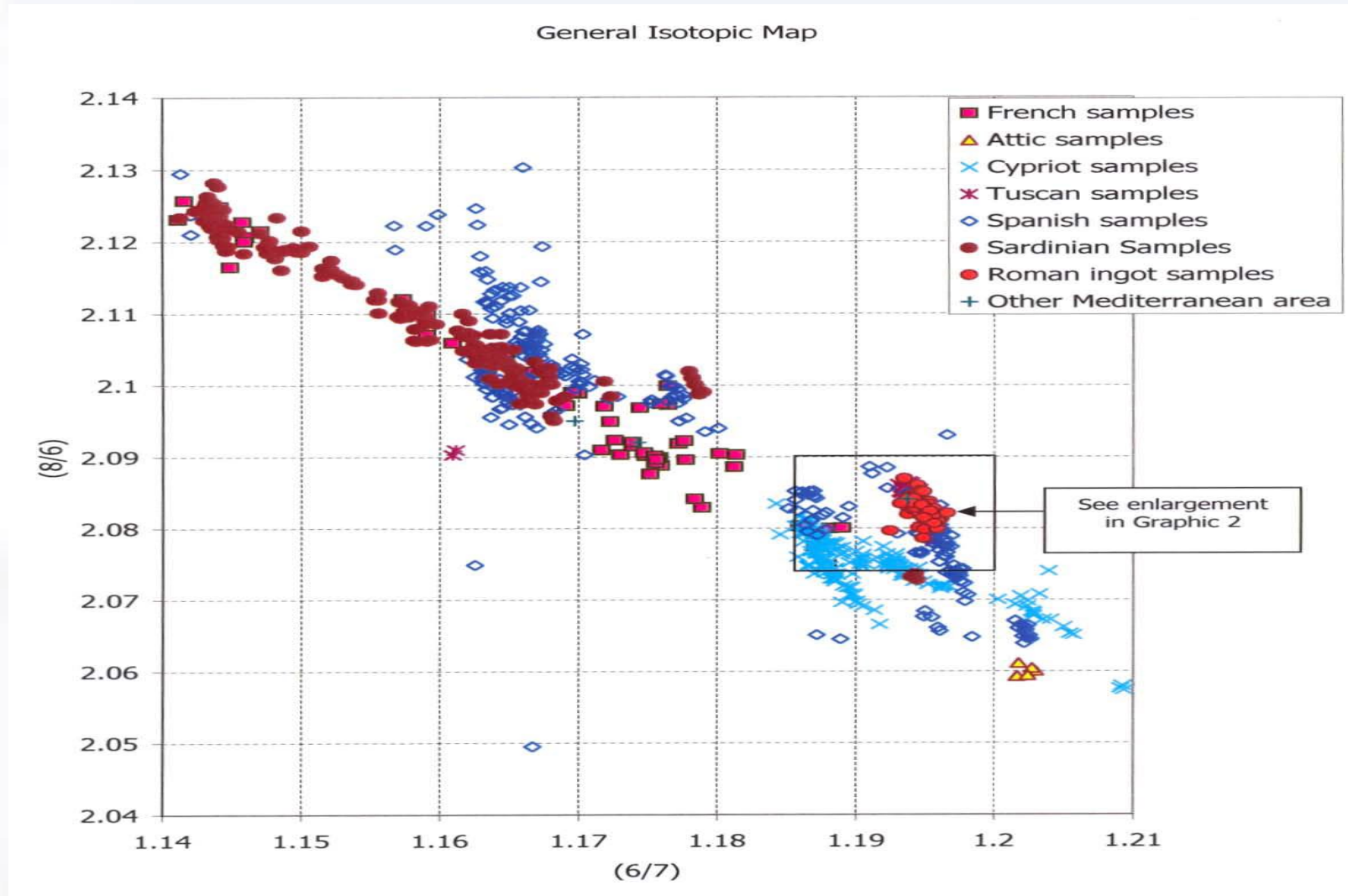
Attribuzione

La ricerca della attribuzione a una specifica origine geografica avviene per confronto con un *data base* costruito sulla misura dei rapporti isotopici di quanti più campioni possibili di provenienza certa.

LIMS è in grado di riferirsi a un “corposo” *data base* costituito da migliaia di campioni (area Mediterranea) provenienti in parte dalla letteratura e in consistente misura dalle misure effettuate dallo stesso LIMS, principalmente nel passato presso il Centro Comunitario di Ricerca (JRC) di Ispra (VA).

Trincherini, P.R., Domergue, C., Manteca, I., Nesta, A. & Quarati, P. (2009). The identification of lead ingots from the Roman mines of Cartagena: the role of lead isotope analysis. Journal of Roman Archaeology. 22, 123-145.

Database disponibile



Graph. 1: General isotopic map

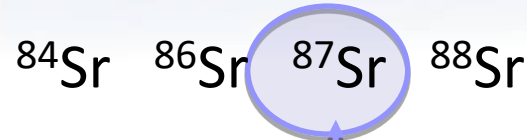
Conclusioni

- Sorprendentemente il Pb usato nella zecca di Ebusus non proveniva dalle Baleari ma dal distretto di Cartagena-Mazaron(Sud-est Spagna). Produzione locale di Pb non sufficiente?
 - La misura dei rapporti isotopici del Pb nelle monete di imitazione campana ha dimostrato piena compatibilità con le originali quindi con la stessa area mineraria di Cartagena-Mazaron
 - Stretti legami commerciali tra le coste campane e del sud est della Spagna, ipotesi di relazioni tra le persone che coniavano moneta ad Ebusus e chi produceva imitazioni in Campania fino ad ipotizzare la presenza locale di un gruppo di genti ebusitane
-

IN GENERALE...

- Questo lavoro ha dimostrato le potenzialità della misura dei rapporti isotopici del Pb in campo archeologico e nello studio dei beni culturali
- Necessità di competenze interdisciplinari come archeologi, geologi, storici, storici dell'arte, chimici, fisici ect

Rapporto isotopico dello Sr come indicatore origine geografica



Decadimento
naturale β^- del ^{87}Rb
 $T_{1/2} = 4.7 * 10^{10} \text{ y}$

- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ rapporto riflette variazioni dello ^{87}Sr radiogenico nel suolo
- composizione isotopica dello stronzio di un campione può dare informazioni sull' **origine geografica**
- Processi biologici (metabolismo vegetale ed animale) **non causano significativo frazionamento** isotopico dello Sr

- G. Fortunato et al, JAAS (2004) 19, 227-234
- P.R. Trincherini et al, Food Chemistry 145 (2014) 349-355



Fondo europeo agricolo
per lo sviluppo rurale:
l'Europa investe nelle
zone rurali



P.S.R. Regione Abruzzo
2007/2013 – Misura 1.2.4.
“Cooperazione per lo
sviluppo di nuovi prodotti,
processi e tecnologie nei
settori agricolo e alimentare
e in quello forestale”



Arricchimento in elementi di funzionalità, sicurezza
alimentare e tracciabilità del Pecorino di Farindola - PecoPlus

Studio autenticità del Pecorino di Farindola mediante la misura del rapporti isotopico dello Sr

M.L. di Vacri, M.Ferrante, S. Nisi

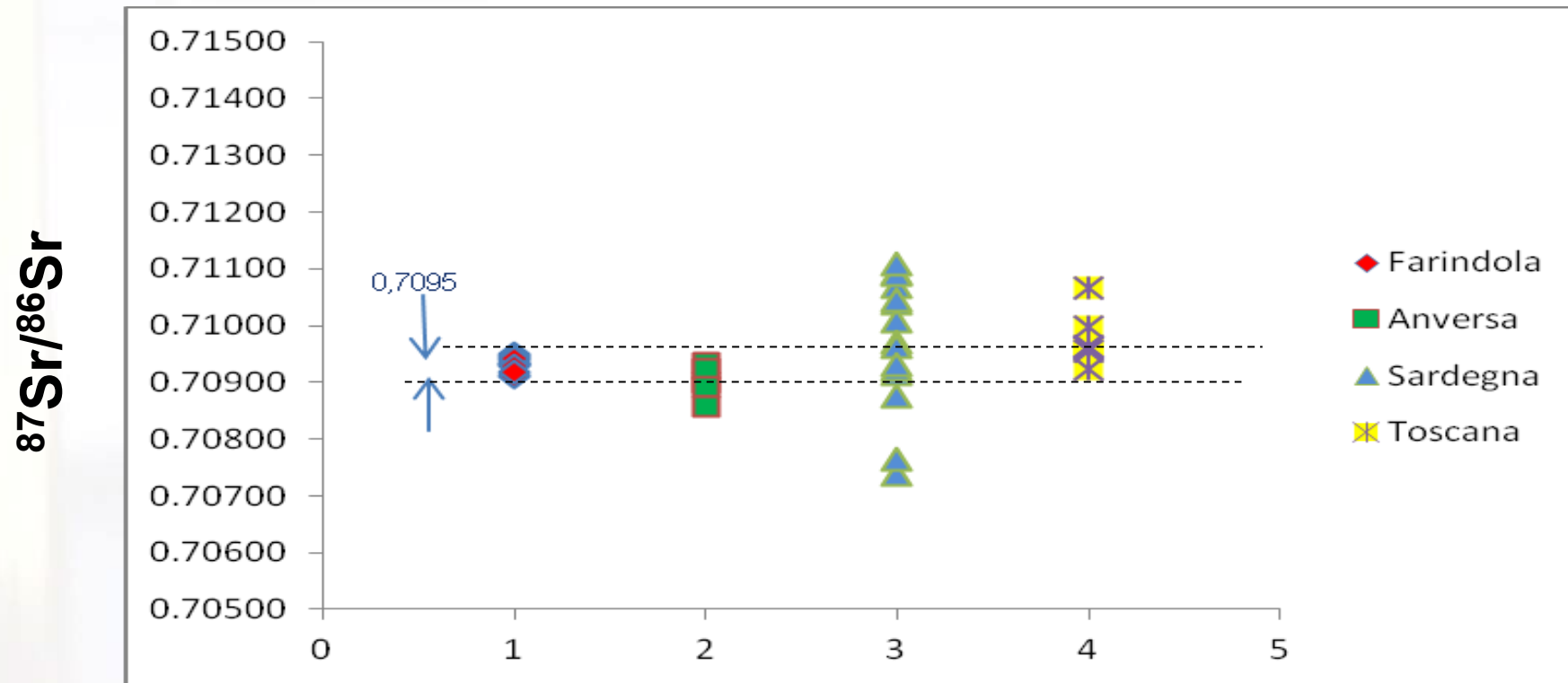
P. R. Trincherini



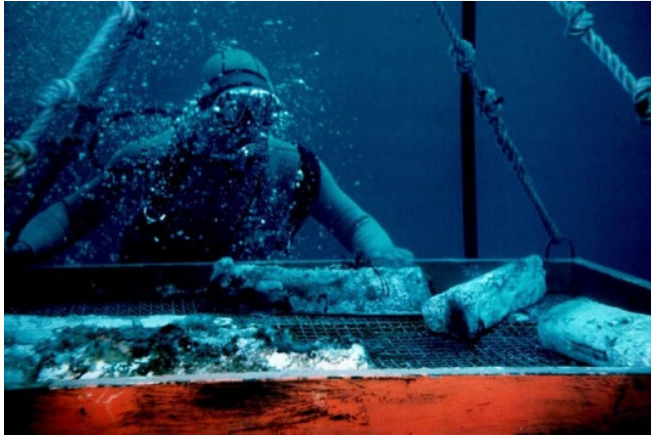
Rapporti isotopici dello stronzio su campioni di formaggio

PECOPLUS

Progetto finanziato dalla Regione Abruzzo Piano Sviluppo Rurale (2007-2013)



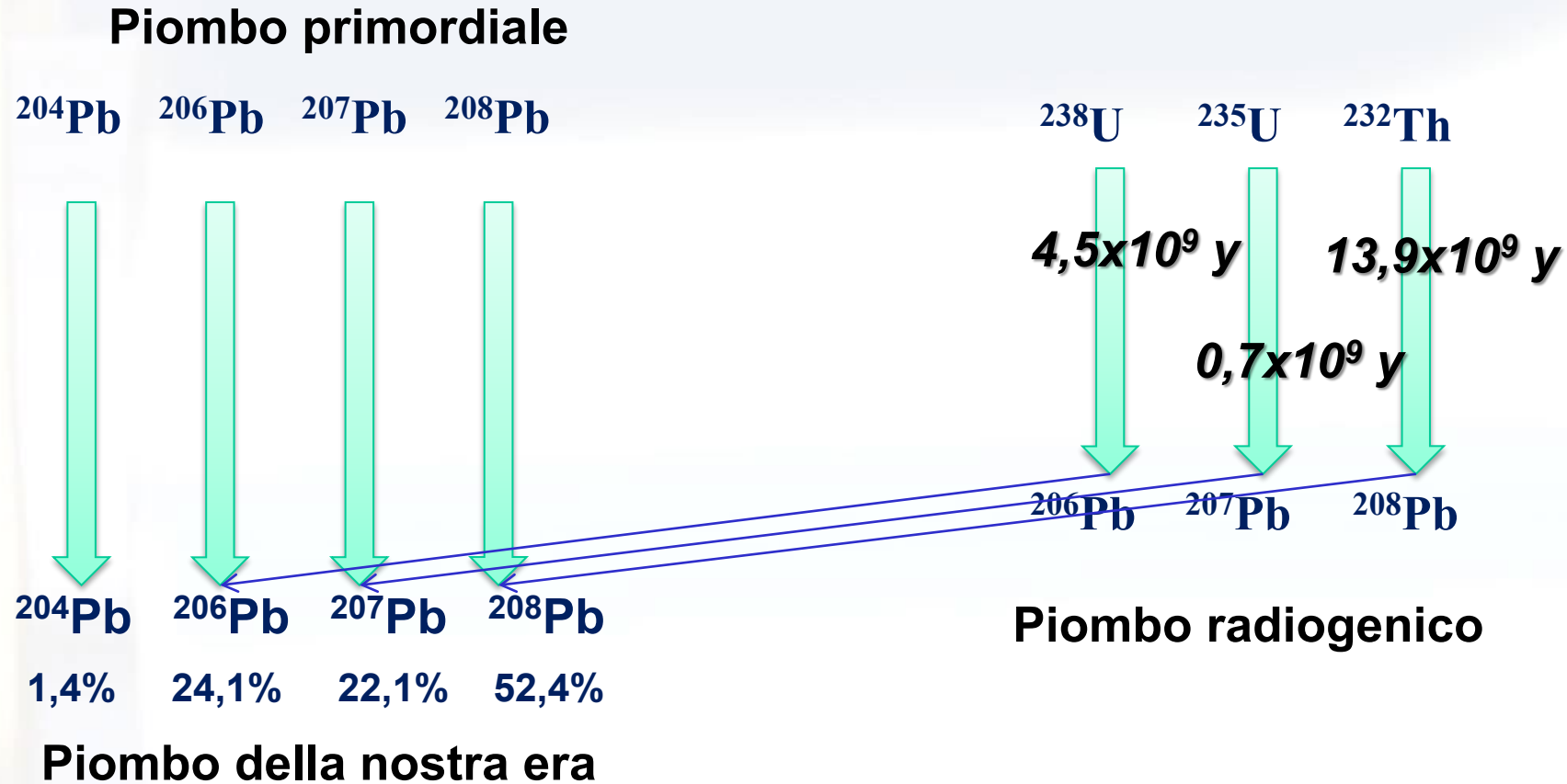
La misura del solo rapporto isotopico di circa 30 campioni esterni ha consentito la differenziazione dell'81% dei campioni provenienti dalle tre aree riconoscendole come non compatibili con il cluster di riferimento



Piombo (Pb)



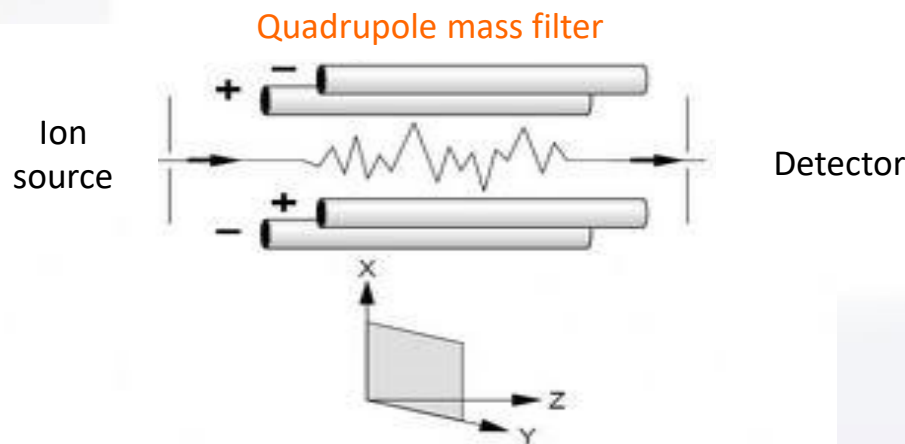
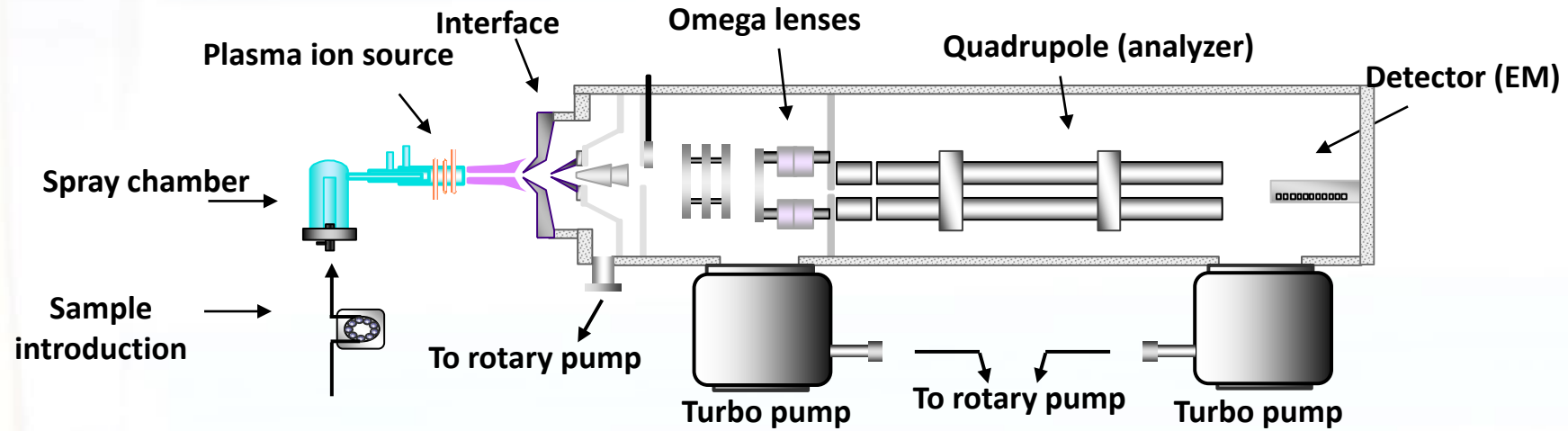
Isotopi del piombo



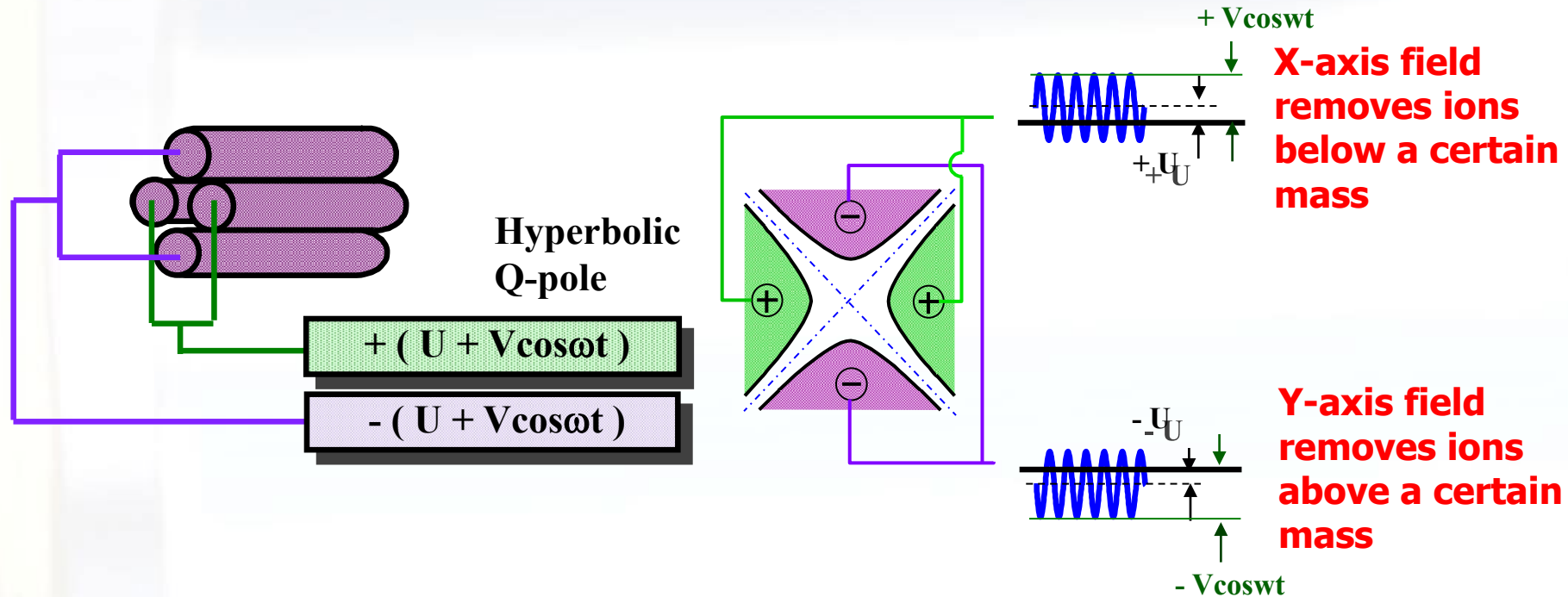
Piccole differenze nella composizione isotopica del piombo presente nelle rocce e nel suolo sono determinate dall'**età geologica** e dall'**origine geografica**

Due spettrometri ICP @ LNGS

ICP QMS (analizzatore di massa quadrupolare) – Agilent 7500a

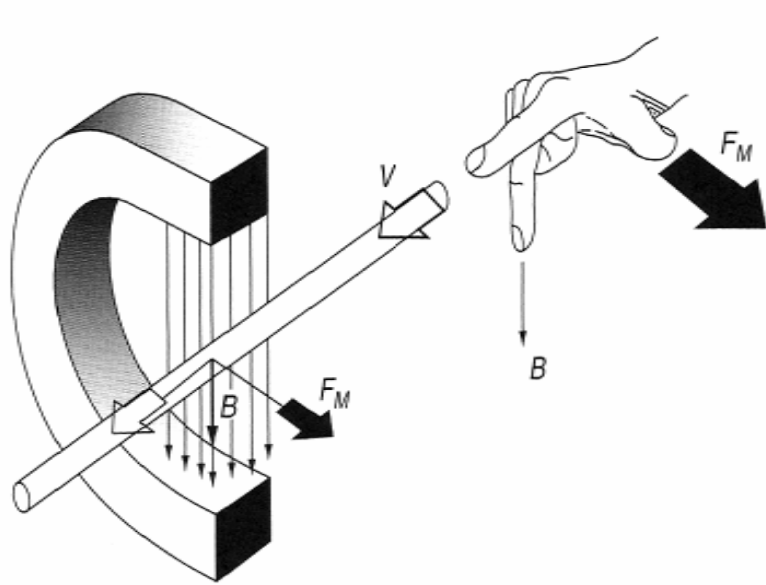


Analizzatore di massa quadrupolare



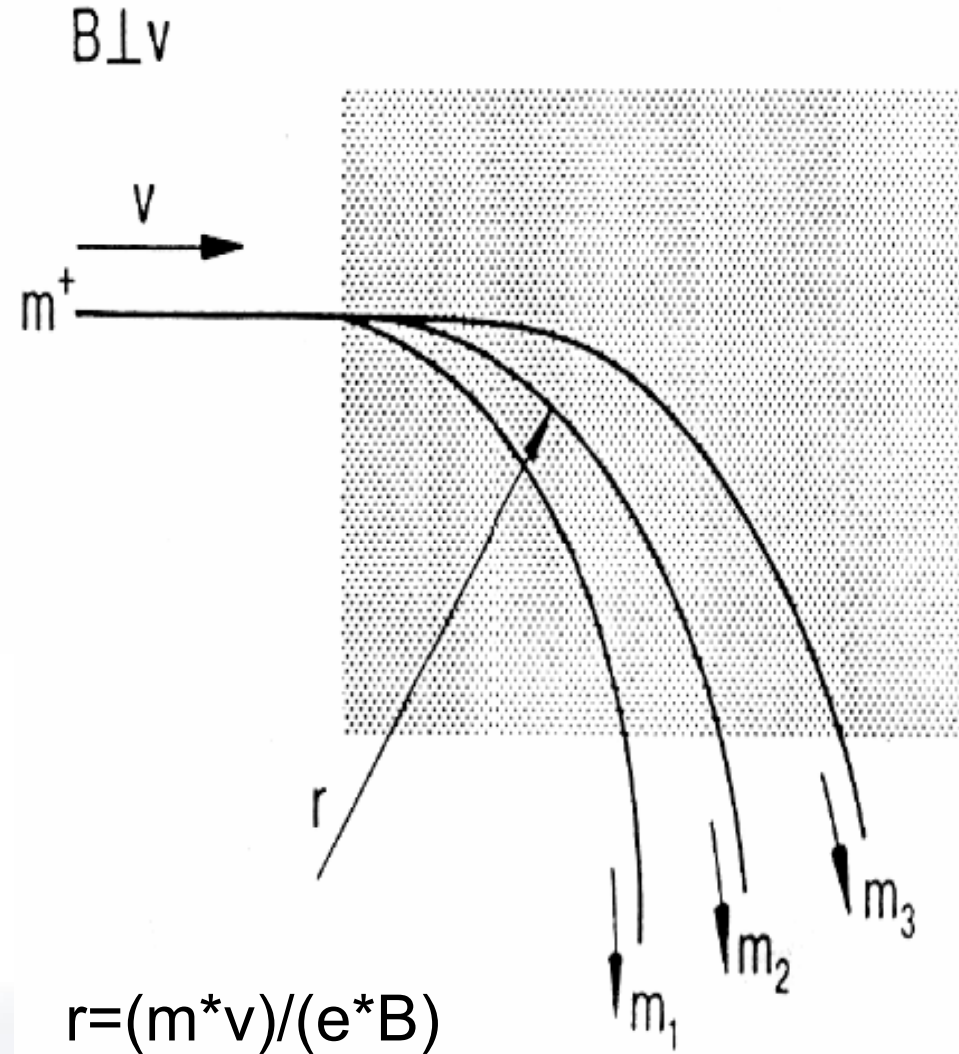
L'applicazione simultanea di RF e DC costringe gli ioni ad una traiettoria oscillante lungo l'asse del quadrupolo.
Per ogni combinazione RF e DC, solo lo ione avente uno specifico valore di m/z raggiunge il rivelatore.

Principio di funzionamento di un settore magnetico

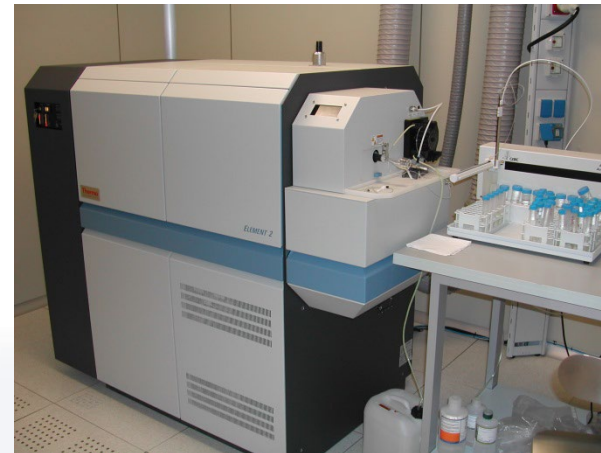
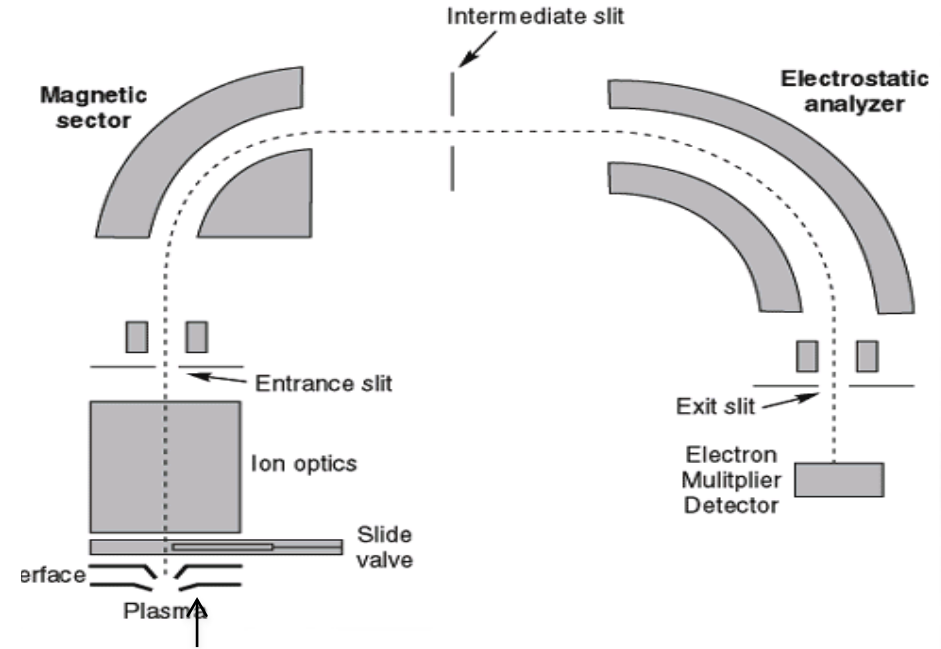
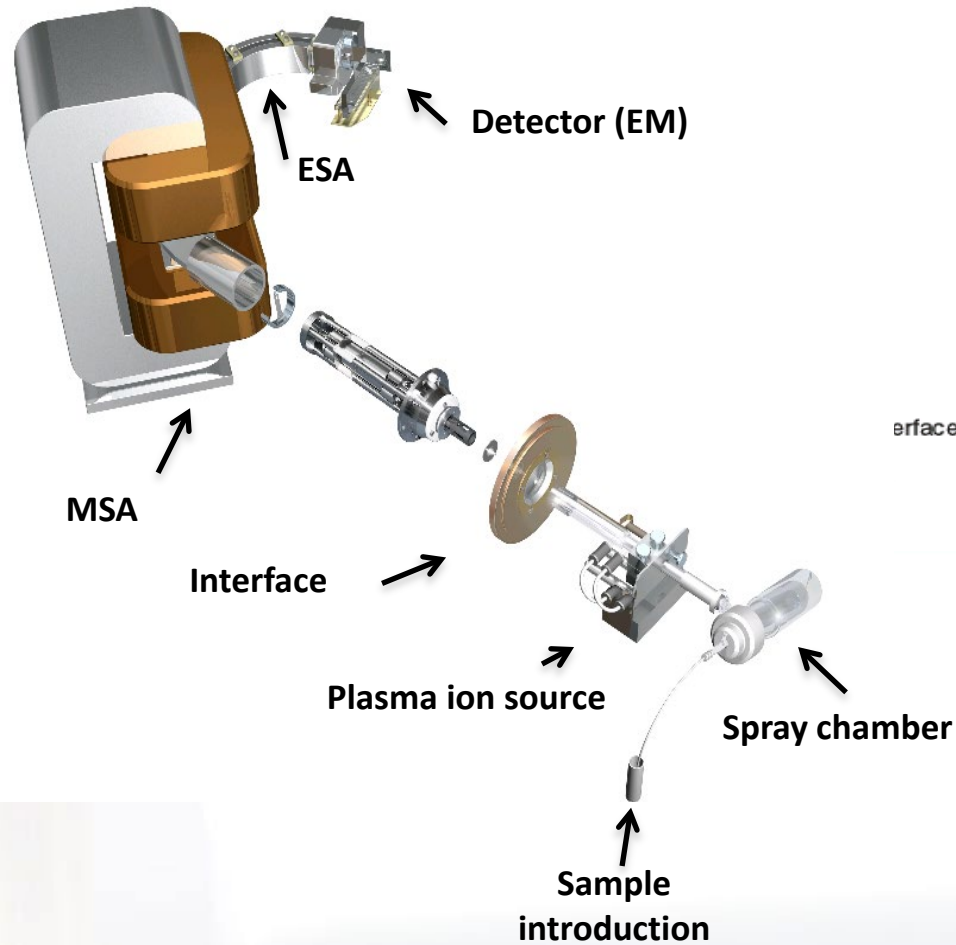


Forza Lorentz : $F_L = q(v \times B)$

Forza Centrifuga: $F_c = \frac{m \cdot v^2}{r}$



ICPMS (analizzatore di massa a doppia focalizzazione) Thermo Element2



Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS)

