

ISTITUTO NAZIONALE DI FISICA NUCLEARE

Sezione di Milano

INFN/TC-94/27
22 Dicembre 1994

R. Bonetti, L. Bongiorno, A. Guglielmetti, F. Malerba, M. Oddone:

**DATAZIONE DI OSSIDIANE CON IL METODO DELLE TRACCE
DI FISSIONE**

PACS.: 25.85

INFN/TC-94/27
22 Dicembre 1994

DATAZIONE DI OSSIDIANE CON IL METODO DELLE TRACCE DI FISSIONE

R. Bonetti, L. Bongiorno, A. Guglielmetti, F. Malerba
Istituto di Fisica Generale Applicata, Università degli Studi di Milano
I. N. F. N. - sezione di Milano
M. Oddone
Dipartimento di Chimica Generale, Università di Pavia

RIASSUNTO

In questo lavoro descriviamo la tecnica di datazione dell'ossidiana con le tracce di fissione per indagini di provenienza, come applicata nel laboratorio recentemente allestito presso il nostro Istituto. Discutiamo, inoltre, la calibrazione di vetri con contenuto di uranio noto, utilizzati come dosimetri negli irraggiamenti con neutroni termici.

Come applicazione, presentiamo i risultati di datazioni eseguite su campioni geologici provenienti dalle fonti italiane di ossidiana e su alcuni manufatti, analizzati per conto della Sovrintendenza dei Beni Archeologici e del Museo Civico di Storia Naturale di Milano.

ABSTRACT

We describe the Fission Track Dating technique for studies of provenance, as applied in our laboratory recently set up at the Institute for Applied General Physics. We also discuss the calibration of Uranium standard glasses, used as thermal neutron flux dosimeters.

As practical application, we present the results of dating of geological samples from the Italian sources of obsidian and of some artifacts, studied on behalf of the Archaeological Service and of Civic Museum of Natural History of Milan.

1. - INTRODUZIONE

L'applicazione del metodo delle tracce di fissione (MTF) alla datazione di rocce e minerali è largamente impiegato in campo geologico per studi di geocronologia, cronostratigrafia, orogenesi e tettonica della crosta terrestre.

Di notevole interesse dal punto di vista archeologico è l'applicazione alla datazione di ossidiana per indagini di provenienza.

L'ossidiana è un vetro naturale di origine vulcanica, impiegato nel Neolitico (5000-2800 a.C.) per la produzione di utensili di vario tipo. Attraverso il confronto tra l'età geologica dell'ossidiana dei manufatti e l'età geologica delle possibili fonti di questa materia prima, si può identificare la provenienza dell'ossidiana di tali manufatti e tracciare di conseguenza le linee di diffusione di questo materiale in tale periodo preistorico. L'analisi è particolarmente fruttuosa nel panorama dell'ossidiana italiana, poiché nella nostra penisola vi sono solo quattro fonti di ossidiana che hanno età molto ben distinte tra loro, cosicché è difficile che si presentino casi dubbi di attribuzione.

In questo lavoro presentiamo i principi di base del metodo e discutiamo i risultati ottenuti nel nostro laboratorio, di recente allestimento, sulla datazione di alcuni campioni di ossidiana italiana.

2. - LA DATAZIONE

La datazione con MTF consiste nella determinazione della frazione di nuclei di ^{238}U , contenuto nel campione, che hanno subito fissione spontanea.

La base del metodo (1; 2) consiste nel fatto che ogni evento di fissione viene "registrato" dal materiale sotto forma di traccia, un effetto misurabile del danneggiamento provocato dal passaggio dei frammenti di fissione. Dal conteggio del numero di tracce contenute in un campione è possibile risalire all'età del campione stesso per mezzo di una semplice equazione, detta "equazione dell'età", che deriva dalla legge dei decadimenti radioattivi.

Il decadimento radioattivo prevede che un nucleo "padre" instabile decada in un nucleo "figlio" con probabilità λ secondo la legge:

$$N_p = (N_p)_0 e^{-\lambda t} \quad (2.1)$$

in cui N_p e $(N_p)_0$ sono rispettivamente il numero attuale ed il numero iniziale di atomi del nucleo padre.

h

Per determinare l'età di un campione si misurano il numero di atomi per unità di volume del nucleo padre N_p e del nucleo figlio N_d attualmente presenti nel campione stesso, che sono legati dalla semplice relazione:

$$N_d = (N_p)_0 - N_p \quad (2.2)$$

per cui la (2.1) diventa:

$$N_d = N_p (e^{\lambda t} - 1) \quad (2.3)$$

Nel caso della datazione con le tracce di fissione, N_p è il numero di atomi di ^{238}U e N_d è il numero di eventi di fissione verificatisi, ossia il numero di tracce fossili per unità di volume. Poiché il ^{238}U decade anche per decadimento α , oltre che per fissione spontanea, λ è in realtà la somma di λ_α e λ_f (costanti di decadimento rispettivamente per emissione α e per fissione spontanea), e la frazione di atomi di Uranio decaduti per sola fissione spontanea è:

$$N_s = \frac{\lambda_f}{\lambda} N^{238} (e^{\lambda t} - 1) \quad (2.4)$$

dove l'indice s indica le tracce fossili causate dalla fissione spontanea, e N_p è stato sostituito con N^{238} .

Poiché $\lambda_\alpha \gg \lambda_f$ ($\lambda_\alpha = 1.55 \times 10^{-10} \text{ y}^{-1}$; $\lambda_f = 7.03 \times 10^{-17} \text{ y}^{-1}$), la costante di decadimento totale può essere sostituita con la sola costante di decadimento per emissione α , λ_α .

Esplicitando poi l'equazione per il tempo t, ossia per l'età, si ha:

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha} \ln \left[\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_f} \left(\frac{N_s}{N_{238}} \right) + 1 \right] \quad (2.5)$$

La valutazione del contenuto di uranio del campione, N^{238} , viene fatta attraverso la fissione indotta della frazione di ^{235}U (che è in rapporto isotopico noto con il ^{238}U) del campione stesso, irraggiandolo con un flusso di neutroni termici di intensità misurabile, presso un reattore nucleare.

Il numero di fissioni indotte è proporzionale al numero di atomi di ^{235}U , ^{235}N , al flusso, o meglio alla dose neutronica termica, ϕ , di irraggiamento e alla sezione d'urto σ di tale processo:

$$N_i = N^{235} \sigma \phi \quad (2.6)$$

Indicando con η il rapporto isotopico tra ^{238}U e ^{235}U , si può esprimere N^{238} in funzione del numero di fissioni indotte:

$$N_{238} = \frac{N_i \eta}{\sigma \phi} \quad (2.7)$$

così l'equazione dell'età nella sua forma più completa diventa:

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha} \ln \left[\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_f} \left(\frac{N_s}{N_i} \right) \frac{\sigma \phi}{\eta} + 1 \right] \quad (2.8)$$

Le tracce, sia di fissione spontanea che di fissione indotta, sono uniformemente distribuite nell'intero volume del blocco di materiale in esame, poiché uniforme è la distribuzione dell'uranio che le ha generate, ma il conteggio viene fatto su una superficie interna, ottenuta sezionando il materiale. Nell'equazione (2.8) pertanto si sostituiscono alle densità di volume N_s e N_i le rispettive densità superficiali ρ_s e ρ_i così definite:

$$\rho_s = N_s \varepsilon^{238} R \quad (2.9)$$

$$\rho_i = N_i \varepsilon^{235} R$$

(dove R è il range delle tracce)

Supponendo che l'efficienza di registrazione e di conteggio sia la stessa per le tracce fossili e per le indotte ($\varepsilon^{235} = \varepsilon^{238}$) (2), si ha l'equazione:

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha} \ln \left[\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_f} \left(\frac{\rho_s}{\rho_i} \right) \frac{\sigma \phi}{\eta} + 1 \right] \quad (2.10)$$

Per tempi $t < 100$ Ma, ossia per la quasi totalità dei materiali studiati, si ricorre all'equazione dell'età in forma approssimata:

$$T = \frac{\phi \sigma}{\lambda_f \eta} \frac{\rho_s}{\rho_i} \quad \text{Equazione dell' Età} \quad (2.11)$$

in cui il tempo è indicato con T anziché t .

Come si può ben vedere, l'età T è proporzionale alla densità superficiale di tracce fossili ρ_s e indotte ρ_i , e alla dose neutronica termica ϕ ; le altre quantità che compaiono nell'equazione sono delle costanti:

$\sigma = 580.2$ barn sezione d'urto di cattura neutronica del ^{235}U (1)

$\eta = 137.88$ rapporto isotopico $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ (1)

$\lambda_f = 7.03 \times 10^{-17} \text{ y}^{-1}$ costante di decadimento per fissione spontanea del ^{238}U (1)

L'equazione dell'età è valida se sono verificate alcune importanti ipotesi:

- 1) si suppone che ogni singolo evento di fissione lasci una traccia latente nel materiale e che tale traccia sia stabile nel tempo;
- 2) si ritiene che il sistema sia "chiuso", ossia che non vi siano state variazioni nel contenuto di uranio del campione;
- 3) si suppone che tale contenuto di uranio sia uniformemente distribuito nel materiale;
- 4) si considera trascurabile la frazione di nuclei di ^{238}U decaduti per emissione α .

Spesso la condizione sulla stabilità delle tracce non è soddisfatta: un innalzamento della temperatura di qualche decina di gradi per un tempo sufficientemente prolungato può provocare la cancellazione parziale delle tracce, con una conseguente diminuzione apparente dell'età del campione (si veda al paragrafo 6). L'età che solitamente si misura è quella geologica di formazione o di raffreddamento della roccia, ad eccezione dei casi in cui un evento termico esterno abbia alterato la stabilità delle tracce.

3. - LIMITI DI APPLICABILITA' DELLA FTD

La datazione con le tracce di fissione (FTD) dà i risultati migliori se è applicata a materiali con un elevato contenuto di uranio o di età elevata (almeno qualche decina di migliaia di anni), perché in questi minerali maggiore sarà il numero di tracce fossili e minore, quindi, sarà l'incertezza sul risultato finale. L'errore relativo sull'età, infatti, dipende soprattutto (ma non solo) dall'incertezza sulla misura delle densità superficiali di tracce, sia fossili che indotte, che è dato dal reciproco della radice quadrata del numero di conteggi

Il grafico della figura 1 mostra i limiti di applicabilità della FTD per diversi materiali: in ascisse c'è l'età, in ordinate il contenuto di uranio espresso in g/g; le rette oblique sono linee di isodensità superficiale di tracce. La zona compresa tra le linee tratteggiate è quella di applicabilità del metodo.

Nel caso dell'ossidiana se la frazione di uranio è, per esempio, inferiore a 1 ppm, l'età deve essere di qualche centinaio di migliaia di anni, perché si abbia una misura con una buona statistica. Viceversa, se il campione è giovane ($10^4 \div 10^5$ anni), deve contenere qualche decina di ppm di uranio.

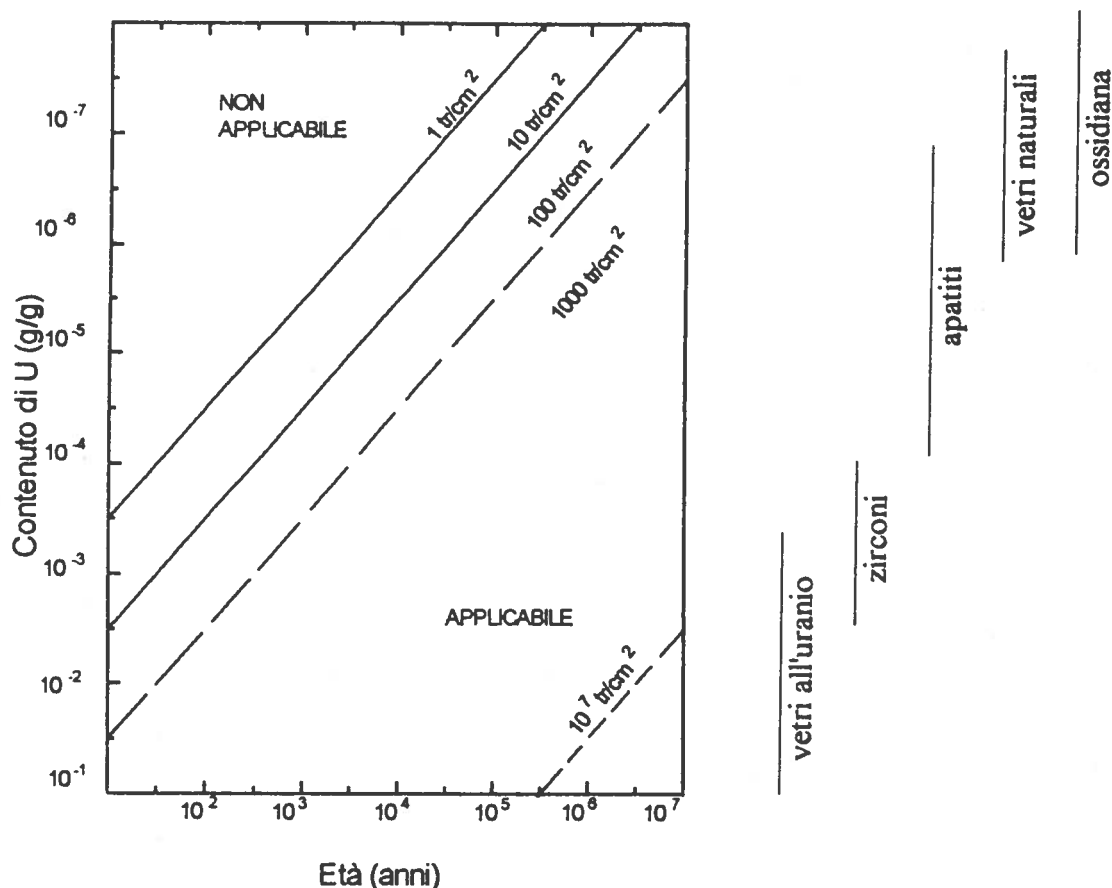


Figura 1 - Limiti di applicabilità della FTD per diversi materiali (1)

Si può ovviamente lavorare anche al di fuori di queste "condizioni limite", per esempio su campioni con solo qualche migliaio di anni, ma l'incertezza sull'età che si verrà a determinare sarà molto elevata (anche maggiore del 50% in casi limite), a causa del basso numero di tracce fossili registrate dal materiale.

Nel caso, invece, di materiali particolarmente ricchi di uranio e/o di età molto elevata, il problema è quello del numero eccessivo di tracce. La sovrapposizione e l'intersezione delle tracce può portare ad una sottostima dell'età, conseguenza di una perdita di conteggio dovuta all'impossibilità di distinguere e riconoscere correttamente tutte le tracce.

4. - LE TRACCE DI FISSIONE

La traccia di fissione è una sorta di danneggiamento provocato nei materiali dal passaggio di una particella carica veloce. Secondo lo Ion Spike Explosion Model (3), i

frammenti di fissione provocano la ionizzazione degli atomi del materiale che attraversano; gli ioni positivi si respingono e si spostano in posizioni interstiziali del reticolo, lasciando dei vuoti. Il successivo rilassamento della zona sollecitata porta alla completa formazione della traccia.

Per rendere visibili le tracce al microscopio ottico, ossia per ampliarne le dimensioni da qualche nm a qualche μm , è necessario sottoporre il materiale ad un trattamento chimico specifico. Nel caso dell'ossidiana si impiega acido fluoridrico (HF) in soluzione acquosa al 20% ; il trattamento viene eseguito alla temperatura di 40°C , per due minuti ⁽⁴⁾. L'acido agisce selettivamente, asportando il materiale più rapidamente dove questo è più danneggiato, ossia proprio in corrispondenza della traccia.

In seguito all'attacco chimico, la traccia assume una forma conoidale. L'intersezione del cono con il piano della superficie su cui si osservano le tracce al microscopio è un'ellisse, la cui eccentricità dipende dall'angolo di inclinazione della traccia con il piano. Le tracce che incidono perpendicolarmente hanno, ovviamente, forma circolare.

Al microscopio, quindi, le tracce di fissione appaiono come delle macchie circolari molto scure o come delle ellissi, più o meno allungate, di colore grigio scuro. Hanno il contorno ben definito e tutt'intorno presentano una corona bianca.

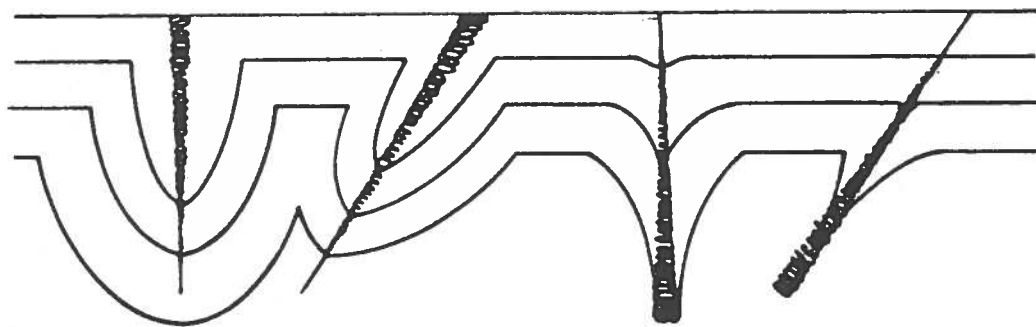


Figura 2 - Rappresentazione schematica delle tracce di fissione (Le tracce sono concave o convesse a seconda che il danneggiamento diminuisca o aumenti con la profondità in funzione della diversa provenienza del frammento di fissione)

"Sfuocando", cioè mettendo a fuoco il piano sottostante a quello di osservazione, si riconosce bene la forma conoidale, chiara e luminosa, che termina a punta.

Importanti sono il riconoscimento ed il conteggio delle tracce, dal quale si ricavano le densità superficiali di tracce fossili e indotte (ρ_s e ρ_i) cui l'età è proporzionale.

5. - LA TECNICA DI DATAZIONE: PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Il procedimento di datazione richiede una lunga e laboriosa preparazione dei campioni, che deve essere eseguita scrupolosamente al fine di ottenere delle superfici ottimali per l'osservazione ed il conteggio delle tracce al microscopio.

Il materiale deve essere dapprima frammentato con martello e scalpello, inglobato in resina epossidica, finemente smerigliato con abrasivo, lucidato ed, infine, sottoposto ad un trattamento chimico per la rivelazione ed il conteggio delle tracce.

Con la frammentazione si ricavano delle scaglie di ossidiana che devono essere il più possibile piane, sottili e trasparenti, così da facilitare, in seguito, l'osservazione al microscopio ottico, e devono essere abbastanza ampie da permettere di avere una buona statistica di conteggio.

Si suddivide poi il materiale in due parti, una delle quali viene inviata al reattore per l'irraggiamento.

Si passa quindi all'inglobamento dei frammenti irraggiati e non irraggiati nella resina epossidica, che consente di lavorare più facilmente le superfici di ossidiana.

Le operazioni di smerigliatura e lucidatura vengono effettuate con l'ausilio di una lappatrice-smerigliatrice comunemente usata per la preparazione di campioni metallografici e mineralogici, che lavora in modo semiautomatico (sotto il costante controllo dell'operatore).

La smerigliatura viene fatta con carta abrasiva al carburo di silicio, a granulometria fine decrescente, da P 800 a P 1000 e P 1200.⁽⁴⁾

La lucidatura si fa con pasta e sospensioni diamantate, sempre a granulometria decrescente, da 6 μm a 0.25 μm (6 ; 3 ; 1 ; 0.25).⁽⁴⁾

Una volta lucidati a specchio, i campioni vengono sottoposti al trattamento chimico per la rivelazione delle tracce.

Si procede, infine, al conteggio delle tracce e alla datazione vera e propria.

6. - IL FADING

L'età che si ottiene è, nella maggior parte dei casi, l'età geologica del materiale, ossia quella di formazione della roccia, o meglio quella dell'ultimo raffreddamento. Le tracce di fissione, infatti, sono molto sensibili al calore che ne può provocare la cancellazione parziale o totale. Tale fenomeno, detto fading termico o annealing, è naturale e tipico delle tracce fossili (ma interessa anche quelle indotte) e porta ad una diminuzione delle dimensioni delle tracce, che si richiudono per effetto della ricombinazione degli atomi. Diminuisce allora il numero delle tracce che attraversano il piano della superficie di conteggio e diminuisce quindi la densità superficiale delle tracce fossili, ρ_s . Di conseguenza anche l'età T, essendo

proporzionale a ρ_s , risulta essere inferiore: si viene così a determinare solo un'età "apparente" dell'ossidiana.

Per risalire all'età "vera", ossia quella di formazione dell'ossidiana, si ricorre all'applicazione di opportune tecniche di correzione, quali il metodo delle dimensioni e il metodo del plateau (2; 5). Con queste due tecniche si riproduce in laboratorio un tasso di fading nelle tracce indotte (fresche) tale da portarle alle stesse dimensioni delle fossili che hanno subito un fading naturale. Entrambe nascono dall'ipotesi che le tracce indotte abbiano la stessa dimensione delle tracce fossili al momento della loro formazione (a parità di trattamento chimico) e si basano sull'osservazione che le tracce fossili che hanno già subito fenomeni termici sono più resistenti a successivi trattamenti termici artificiali rispetto alle indotte.

La presenza del fading può portare ad interessanti risultati nel caso dell'analisi di manufatti. Può accadere, infatti, di analizzare un manufatto che, per effetto di un intenso riscaldamento in età preistorica (per esempio un fuoco acceso da un uomo primitivo), non conserva più le tracce prodottesi dal tempo della formazione del materiale, ma solo quelle che si sono create dopo l'evento termico, che ha cancellato le precedenti. L'età che si misura non è più quella geologica, ma quella dell'evento termico: si possono così ricavare maggiori informazioni sull'inquadramento temporale del sito archeologico in cui l'oggetto è stato rinvenuto. In questo caso, però, la determinazione della provenienza dell'ossidiana è meno sicura, poiché viene fatta solo in base al contenuto di uranio (attraverso la misura di ρ_j) e, in parte, in base alle caratteristiche qualitative dell'ossidiana stessa.

Ancora più interessante è il caso di un materiale sottoposto ad un riscaldamento che ha ridotto notevolmente il numero e le dimensioni delle tracce fossili preesistenti, senza però cancellarle completamente: si possono allora datare sia la formazione della roccia, sia l'evento termico intenso che ha provocato la drastica diminuzione delle dimensioni delle tracce.

7. - DOSIMETRIA NEUTRONICA

Come già discusso, l'irraggiamento dell'ossidiana con neutroni termici serve a determinare la percentuale di ^{238}U del materiale da datare, attraverso la fissione indotta del ^{235}U .

In tale ambito, sono di estrema rilevanza la misura assoluta della dose neutronica ϕ e la termalizzazione dei neutroni. Neutroni non sufficientemente termalizzati possono indurre la fissione del ^{238}U e del ^{232}Th , dando così origine a tracce spurie che alterano la valutazione dell'effettivo contenuto di uranio. Inoltre, si verificherebbe un aumento della temperatura nella postazione di irraggiamento che potrebbe provocare spiacevoli fenomeni di fading delle tracce fossili. E' importante, quindi, avere un'ottima conoscenza della "facility" in cui si opera l'irraggiamento e dello spettro neutronico del reattore.

Nel nostro caso, si tratta della "facility" "Lazy Susan" del reattore del L.E.N.A. di Pavia (reattore di ricerca Triga Mark II, ad uranio arricchito al 20%; potenza max. 250 kW), che offre una termalizzazione più che soddisfacente ai nostri scopi, con un coefficiente di rapporto-cadmio $R_{Cd} = 6.5$ per Au e 48 per Co.

Le misure di dose assoluta sono essenzialmente di due tipi:

- 1) - misure dirette, con monitor Au e Co
- 2) - misure indirette, con standard d'età e vetri standard calibrati in uranio.

La prima è la tecnica comunemente impiegata per questo tipo di misure; le altre due sono più strettamente legate al metodo delle tracce di fissione, in quanto consentono di determinare ϕ attraverso il confronto con densità di tracce indotte in minerali di età nota (2.a) o in vetri artificiali con contenuto di uranio noto (2.b).

1) I *monitor metallici* sono costituiti da sottili fili o foglioline di Au, Co e Cu che vengono irradiati insieme all'ossidiana. Il flusso di neutroni dell'irraggiamento viene calcolato, secondo il formalismo Westcott ⁽⁶⁾ (o Hogdahl ⁽⁷⁾), a partire da misure dell'attività specifica γ , conseguente alle reazioni (n, γ) indotte dai neutroni termici nel metallo.

Si usano di preferenza Au e Co perché sono elementi monoisotopici, con schemi di decadimento semplici, e ben noti. Non si usano puri, ma fortemente diluiti in alluminio per correggere eventuali spiacevoli effetti di self-shielding, che è una notevole fonte di errori sistematici.

L'attività γ viene misurata con rivelatori al Ge(Li) subito al termine dell'irraggiamento.

2.a) - Gli *standard d'età* sono rocce molto antiche (qualche milione di anni o decina di milioni di anni), di età misurata con metodi indipendenti e diversi dalle tracce di fissione, quali il K/Ar o il Rb/Sr.

Devono provenire da zone ben conosciute dal punto di vista geologico-stratigrafico e di facile accesso, per consentirne il prelievo e la diffusione nell'ambiente scientifico interessato che opera in FTD. Non devono, inoltre, essere affette da annealing.

Nel nostro caso abbiamo utilizzato una Moldavite di 14.7 Ma, fornitaci dall' U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.

Lo standard d'età viene irradiato insieme al materiale da datare e poi sottoposto al processo di lavorazione precedentemente descritto. Dopo un opportuno trattamento chimico, si misurano le densità superficiali di tracce indotte e fossili (ρ_i e ρ_s) e, invertendo l'equazione dell'età, essendo nota T, si calcola la dose ϕ :

$$\phi = \frac{T \lambda_f \eta}{\sigma} \frac{\rho_i}{\rho_s} \quad (7.1)$$

2.b) - I *vetri standard* sono vetri artificiali, preparati con un contenuto di uranio noto, appositamente ideati per agevolare ai geocronologi le misure assolute di flusso, offrendo in più l'opportunità di eseguirle con la stessa tecnica impiegata per le datazioni.

I primi, e i più diffusi, sono stati prodotti negli anni '70 dal N.B.S. americano (serie SRM). In seguito altri vetri standard, di migliore qualità (perché con meno impurità e con un contenuto di uranio più omogeneamente distribuito rispetto ai precedenti), sono stati prodotti dalla Corning (serie CN 1 e 2 ; CN 5 e 6) e, molto recentemente, dall'European National Bureau of Standards (ancora in sperimentazione).

Gli NBS sono i più semplici da usare perché già tarati, ossia corredati da un vetro pre-irraggiato con una dose di neutroni nota. Si unisce un vetro integro (non pre-irraggiato) al materiale da irraggiare. Dopo l'irraggiamento si misura la densità superficiale di tracce indotte nel vetro e la si confronta con quella misurata nel vetro di riferimento.

ϕ è dato dalla seguente relazione:

$$\phi_{misura} = \frac{\phi_{rif} \rho_{misura}}{\rho_{rif}} \quad (7.2)$$

I vetri CN sono forniti senza il vetro pre-irraggiato di confronto e vanno pertanto tarati se li si vuole usare come gli NBS. Questi vetri, infatti, sono stati concepiti per un tipo di calibrazione diverso, la *Z-calibration* ⁽⁸⁾, che consente di semplificare e velocizzare notevolmente la datazione.

La taratura (che abbiamo eseguito presso il reattore Thetis dell'Università di Gent, Belgio) consiste nella determinazione di un parametro B, costante di proporzionalità tra la dose di neutroni e la densità di tracce:

$$\phi = B \rho_i \quad (7.3)$$

B viene determinato effettuando una serie di irraggiamenti di vetri standard con dosi neutroniche diverse, misurate con monitor metallici, e confrontando poi di volta in volta ϕ con ρ . Una volta determinato B, è facile misurare la dose ϕ di irraggiamenti successivi, a partire dalla sola misura di ρ nel vetro-dosimetro irraggiato.

Per preservare il vetro dall'usura causata dalla smerigliatura e dall'etching, la determinazione della densità di tracce viene solitamente fatta in un rivelatore esterno. Si tratta, in genere, di sottili foglioline di mica muscovite o di polycarbonato (es. Makrofol) applicate a stretto contatto con il vetro durante l'esposizione ai neutroni. L'analisi delle tracce risulta notevolmente facilitata, poiché questi materiali non necessitano di lucidatura, ma solo dell'attacco chimico.

La taratura dei vetri CN1 e CN2 ha dato i seguenti risultati (su quattro irraggiamenti):

TABELLA I - Calibrazione dei vetri CN1 e CN2 con makrofol (mk) e mica muscovite (mi) come rivelatori esterni:

irragg.	1	2	3	4
dose (10^{15} cm^{-2})	0.833 ± 0.013	0.928 ± 0.010	1.022 ± 0.030	1.123 ± 0.009
B_{CN1mk} (10^9)	1.914 ± 0.047	1.802 ± 0.037	1.857 ± 0.068	1.878 ± 0.059
B_{CN2mk} (10^9)	2.094 ± 0.053	2.002 ± 0.043	---	1.953 ± 0.030
B_{CN1mi} (10^9)	1.887 ± 0.047	1.906 ± 0.040	1.898 ± 0.065	1.799 ± 0.032
B_{CN2mi} (10^9)	2.002 ± 0.050	1.970 ± 0.030	1.980 ± 0.068	1.989 ± 0.025

Il valor medio di B_{CN1} e B_{CN2} per ciascun tipo di rivelatore esterno è

$$B_{\text{CN1 mk}} = 1.863 \pm 0.023 \times 10^9$$

$$B_{\text{CN2 mk}} = 2.016 \pm 0.041 \times 10^9$$

$$B_{\text{CN1 mi}} = 1.873 \pm 0.025 \times 10^9$$

$$B_{\text{CN2 mi}} = 1.985 \pm 0.007 \times 10^9$$

La differenza tra B_{CN1} e B_{CN2} è dovuta al diverso contenuto di uranio dei due vetri:

$$40.01 \pm 0.56 \text{ ppm per } B_{\text{CN1}}$$

$$36.72 \pm 0.74 \text{ ppm per } B_{\text{CN2}}$$

I valori di B così determinati sono stati in seguito utilizzati per valutare la dose di un nuovo irraggiamento, effettuato al L.E.N.A. nel giugno '94. La dose misurata in base alla relazione (7.3) è risultata consistente entro il 3.5% con il valore rilevato con i monitor metallici di Au e Co nei laboratori di Pavia.

14

8. - IDENTIFICAZIONE DELLA PROVENIENZA DELL'OSSIDIANA: DIFFUSIONE NEL MEDITERRANEO E IN ITALIA

Come si è già visto, l'impiego della FTD per indagini di provenienza di manufatti di ossidiana consiste nel confronto dell'età e del contenuto di uranio del manufatto con quelli delle possibili fonti.

La potenzialità di questo metodo è stata messa in luce alla fine degli anni '60 - inizio anni '70, quando sono stati compiuti i primi studi sui giacimenti di ossidiana nel bacino del Mediterraneo, in Europa Centrale, in Giappone e in America Latina.

Prima dell'introduzione della FTD le attribuzioni venivano fatte in base alla determinazione di parametri chimico-fisici del vetro vulcanico, quali il peso specifico e l'indice di rifrazione, attraverso la determinazione di proprietà petrografiche e l'analisi microscopica di sezioni sottili, e, più recentemente, con l'analisi degli elementi in traccia, effettuata per fluorescenza X o per attivazione neutronica.

L'interesse in questo genere di studi nasce dal fatto che l'ossidiana fu largamente impiegata nel Neolitico per creare piccoli utensili, come raschiatoi e rasoi, e punte di freccia e di lancia.

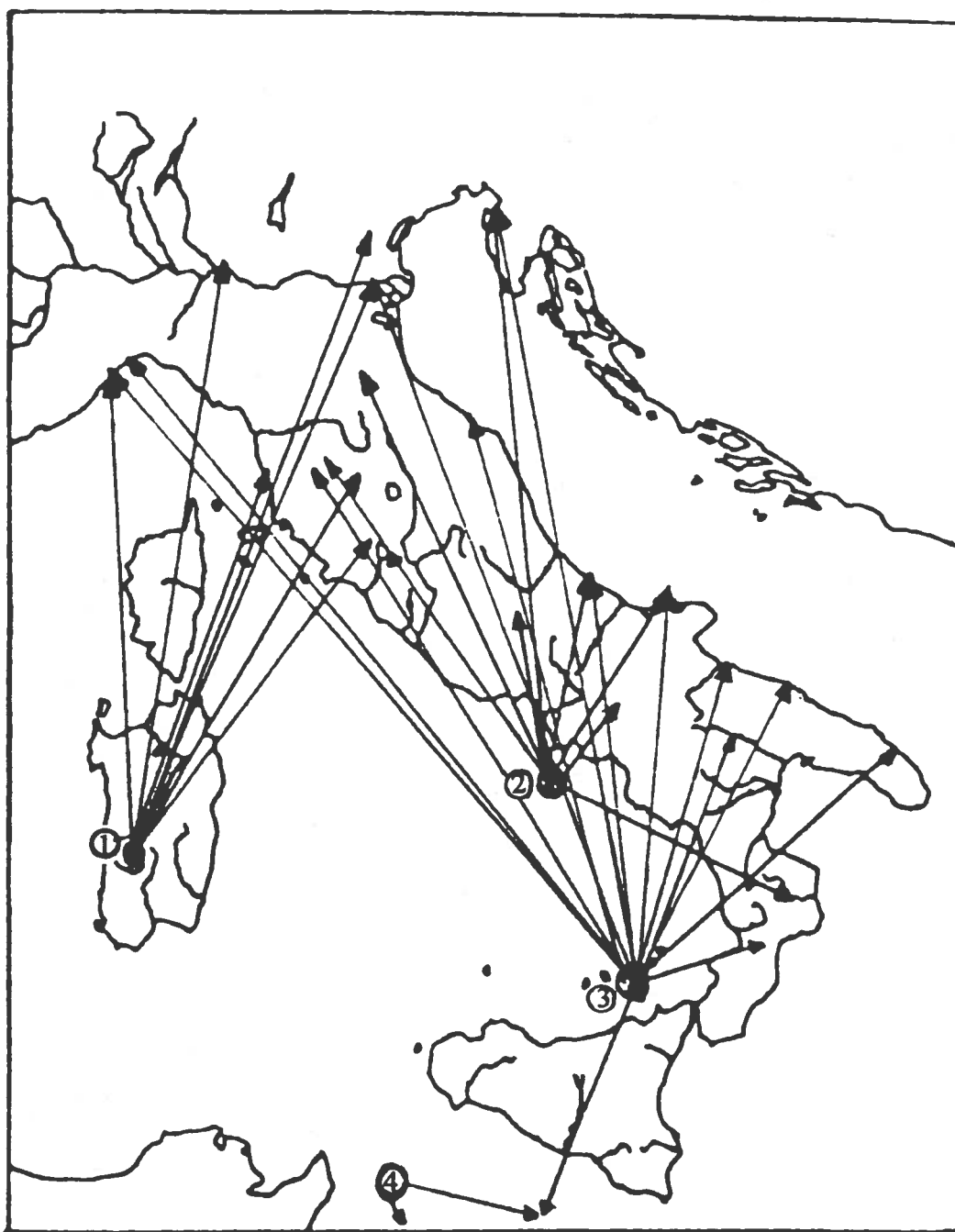
I giacimenti di materia prima, in particolare nell'ambito italiano, sono localizzati in aree geografiche limitate (il M.te Arci in Sardegna e le isole di Lipari, Palmarola e Pantelleria; vedi figura 3); hanno età (e contenuto di uranio) ben distinte tra loro, tali da consentire una caratterizzazione individuale che permette, quasi sempre, di risalire alla provenienza del materiale analizzato.

L'attribuzione consente in un secondo tempo all'archeologo di tracciare delle mappe di diffusione dell'ossidiana nelle varie fasi del Neolitico e di approfondire le conoscenze sugli scambi commerciali ed i rapporti socio-culturali intercorsi tra popolazioni vicine e lontane.

I ritrovamenti di manufatti di ossidiana nei molti siti neolitici distribuiti sulla nostra penisola hanno permesso di tracciarne una mappa di diffusione⁽⁹⁾ che vede l'ossidiana del M.te Arci prevalere nel Nord Italia, a partire dal Lazio settentrionale, dalla Toscana e dalla Liguria. L'ossidiana di Palmarola si trova un po' ovunque sulla costa tirrenica; nel Neolitico avanzato raggiunse le coste dell'Adriatico, come attestano alcuni rinvenimenti nelle Marche, in Abruzzo e in Puglia (Isole Tremiti).

L'ossidiana di Lipari si diffuse in poco tempo, a partire dal Neolitico Medio, in tutto il Meridione, in concorrenza con l'ossidiana pontina, e si spinse verso Nord fino alla Toscana e alla Liguria, dove è stata trovata insieme a quella sarda.

Assai limitato è stato invece lo sfruttamento delle colate laviche di Pantelleria, probabilmente a causa della posizione geografica sfavorevole dell'isola, tagliata fuori dalle rotte commerciali più battute.^(5; 10)



1) - M.te Arci, Sardegna

3) - Isola di Lipari

2) - Isola di Palmarola

4) - Isola di Pantelleria

Figura 3 - Localizzazione delle fonti di ossidiana in Italia e linee di diffusione

9. - RISULTATI DELLE MISURE

9.1. - Analisi di campioni geologici

Recentemente è stato allestito presso il nostro Istituto un laboratorio per datazioni con le tracce di fissione (4).

Dopo aver messo a punto la tecnica di preparazione e lavorazione delle superfici per l'analisi delle tracce, è stato effettuato un ampio studio delle fonti di ossidiana italiane, datando numerosi campioni, fornitici, in parte, dall'Istituto di Geocronologia e Geofisica Isotopica del CNR di Pisa ed in parte dal Museo Civico di Storia Naturale di Milano (MCSN).

Solo in seguito ci siamo dedicati all'analisi di manufatti.

La datazione del materiale geologico del CNR ha fornito risultati in buon accordo con le età precedentemente misurate con la stessa tecnica (2, 4; 5; 11).

Lo studio dell'ossidiana del MCSN, in particolare quella di Palmarola-P.ta Vardella, è stato invece condotto ex-novo, poiché si tratta di materiale che non era mai stato analizzato prima. Questo ha permesso di attestare il riconoscimento di diversi manufatti la cui precedente attribuzione era stata fatta solo in base al fatto che l'età era assai diversa da quella delle altri fonti italiane di ossidiana e molto prossima a quella dell'ossidiana di Palmarola, senza però un confronto diretto con materiale geologico analogo.

Nella tabella II riportiamo le età apparenti da noi misurate, messe a confronto, dove possibile, con le età di riferimento che si trovano in letteratura.

TABELLA II - Età apparenti delle fonti di ossidiana italiane
(* trattasi di ossidiana datata per la prima volta dal nostro laboratorio)

Ossidiana	Età misurata	Età di riferimento
M.te Arci (Cava di Uras)	2.844 ± 0.307 Ma	2.720 Ma
Palmarola (M.te Tramontana)	0.943 ± 0.155 Ma	1.000 Ma
Palmarola (P.ta Vardella)	1.305 ± 0.235 Ma	---*
Lipari (Gabelotto Basso)	10687 ± 2193 a	8500 a
Lipari (zona Canneto)	1784 ± 767 a	---*
Pantelleria (Balata dei Turchi)1	118754 ± 1752 a	$120 \div 135000$ a
Pantelleria (Balata dei Turchi)2	194233 ± 23114 a	---*
Pantelleria (S. la Vecchia)	185696 ± 22841 a	---*

Si noti la differenza tra le età di Pantelleria-Balata dei Turchi 1 e 2: una possibile spiegazione può essere data dal fatto che, sebbene si tratti di materiale proveniente dalla stessa

zona dell'Isola, è stato campionato in aree e tempi diversi, (1 avuto dal CNR; 2 dal MCSN): può quindi effettivamente trattarsi di ossidiana di epoche differenti.

L'ossidiana di Lipari-Canneto, infine, vista la giovane età (molto probabilmente si è formata nel corso dell'ultima grande eruzione del 580 d.C.) ⁽¹²⁾, non è interessante dal punto di vista archeologico, poiché certamente non utilizzata nel Neolitico.

9.2. - Analisi di manufatti

Sono stati analizzati parecchi manufatti, alcuni dei quali, provenienti da scavi già ampiamente studiati, sono stati utili per verificare la nostra tecnica. L'analisi ha confermato risultati già noti sui siti di ritrovamento e sulla diffusione dell'ossidiana in tali zone. Altri, invece, analizzati per conto della Sovrintendenza dei Beni Archeologici di Milano e per il MCSN, hanno fornito risultati nuovi, di rilevanza dal punto di vista archeologico.

Si tratta di reperti ossidianacei rinvenuti presso Montalfeo (PV- scavo aperto nel ottobre '93), nell'insediamento di La Starza (in Irpinia) e alle Isole Tremiti.

I *manufatti di Montalfeo* sono stati riconosciuti essere di ossidiana del Monte Arci. Il loro studio ha aperto un'interessante problematica sulla collocazione temporale del sito nel Neolitico e sull'impiego dell'ossidiana in tale periodo. La presenza di un "nucleo" (cioè che resta di un blocco originario di ossidiana dopo che ne sono stati ricavati i manufatti) che mostra segni evidenti della tecnica di lavorazione propria del Neolitico Antico, ha fatto ipotizzare che questa possa trattarsi della prima evidenza dell'utilizzo dell'ossidiana in Italia Settentrionale già in tale periodo. Infatti, dall'analisi del materiale ceramico affiorato durante i lavori di scavo, il sito è stato attribuito al Neolitico Antico, che in Lombardia va dal 4200 al 3800 a.C.; mentre solitamente l'ossidiana è presente nell'Italia Settentrionale solo a partire dal Neolitico Medio.

I *manufatti di La Starza* sono stati identificati come provenienti uno da Lipari e uno da Palmarola (P.ta Vardella). Il secondo, in particolare, mostra segni evidenti di un intenso riscaldamento: nei frammenti analizzati sono state contate solo pochissime tracce fossili di dimensioni molto ridotte (circa un terzo delle dimensioni consuete per queste tracce, a parità di trattamento chimico) ed alcune tracce di dimensioni pari a quelle delle tracce indotte fresche. Questo fatto indica che l'oggetto è stato esposto ad un intenso e prolungato riscaldamento nel passato, che ha cancellato pressoché completamente le tracce allora esistenti, lasciandone solo alcune, molto rimpicciolite. Le tracce più grandi sono quelle che si sono formate in seguito a tale evento e che non hanno subito altri fenomeni di fading. Dal conteggio di queste tracce si è ottenuta un'età dell'ordine di 2534 ± 1270 anni, che è la possibile età dell'evento termico.

La presenza dell'ossidiana liparota conferma l'ampia diffusione che questa ha avuto nell'Italia centro-meridionale.

Il manufatto di Palmarola, invece, accredita alcune teorie degli archeologi (Albore Livadie; Gangemi ⁽¹³⁾) che indicano l'insediamento di La Starza, la Sella di Ariano e il territorio circostante, come il "punto focale per il transito e la diffusione tra est e ovest di vari fermenti culturali". Ciò sarebbe provato dal perdurare dell'insediamento, abitato per quasi due millenni, dalla fine del VI millennio all'inizio del IV a.C., ("fenomeno abbastanza raro per i siti neolitici a prevalente sussistenza agricola"), a conferma dell'incontestata posizione strategica del luogo come "stazione di posta lungo antiche vie di comunicazione".

Il risultato della nostra analisi dà fondamento anche ad un'altra ipotesi avanzata da L. Simone ⁽¹⁴⁾ la quale, basandosi sull'analisi della lavorazione dei manufatti e sui diversi tempi di diffusione dei vari tipi di ossidiana, aveva già supposto che si potesse trattare di ossidiana di Palmarola. La lavorazione, infatti, è tipica del Neolitico Antico, periodo in cui la suddetta ossidiana era già ampiamente sfruttata, ma non era ancora conosciuta l'ossidiana di Lipari, la cui diffusione ha avuto inizio solo nel Neolitico Medio.

Ossidiana di Lipari e Palmarola è stata riscontrata anche in tre *manufatti* provenienti dalle *Isole Tremiti*, precisamente dagli insediamenti di *Cala Tramontana* (un manufatto) e di *Prato San Domino* (gli altri due).

E' questa la prima volta che vengono analizzati con la tecnica delle tracce di fissione reperti provenienti dalle Tremiti. In precedenza (anni '60) tali oggetti sono stati studiati con metodi petrografici, fisici e chimici dal Cornaggia-Castiglioni ⁽¹⁵⁾, il quale li aveva attribuiti proprio a Lipari e Palmarola, con una maggiore frequenza di pezzi per quest'ultima.

Lo studio delle tracce di fissione eseguito nel nostro laboratorio ha confermato in modo non ambiguo la presenza di entrambi i tipi di ossidiana.

Nella tabella III presentiamo i dati relativi allo studio delle tracce di fissione nei manufatti sopra citati. Dove non è stato possibile ottenere un'età, l'attribuzione è stata fatta sulla base del contenuto di uranio (ρ_{i+s}) e del valore della densità di tracce fossili ρ_s , che può essere indicativa a meno che non vi siano evidenti segni di fading.

Nella tabella IV sono riportati, per confronto, i valori delle densità superficiali di tracce fossili (ρ_s) e indotte (ρ_{i+s}) per l'ossidiana geologica (vengono indicati il valor medio e/o il range di variabilità di tali valori, come risulta dalle nostre misure).

TABELLA III - Risultati analisi manufatti

nome/proven.	ρ_s (tr cm ⁻²)	ρ_{i+s} (tr cm ⁻²)	età
MS1 Montalfeo	5525 ± 323	141410 ± 4468	2.451 ± 0.252 Ma
MS2 Montalfeo	* 1)	* 1)	* 1)
Irpinia 1	12 ± 6 * 2)	284161 ± 14208	2534 ± 1270 anni
Irpinia 2	32 ± 16	337 289 ± 6941	5716 ± 2858 anni
Tremiti PSD	* 3)	240014 ± 10080	
Tremiti CT1	* 3)	273780 ± 13223	
Tremiti CT2	3700 ± 262	* 4)	

Osservazioni: 1) E' stato impossibile valutare ρ_s e ρ_{i+s} a causa del pessimo stato di conservazione dell'ossidiana, particolarmente ricca di inclusioni. L'attribuzione è stata fatta in base alla notevole somiglianza, all'analisi microscopica, tra questa ossidiana e quella del precedente campione.

2) Sono state considerate solo le tracce grandi, non ridotte dal fading.

3) Non sono state trovate tracce nei frammenti di PSD e CT1 poiché la superficie osservabile era molto ridotta; è questo, comunque, un fatto che succede spesso con l'ossidiana di Lipari, che è naturalmente molto povera di tracce fossili, data la giovane età di formazione: $\rho_s \sim 40$ tr cm⁻², T ~ 8500 anni. (PDS sta per Prato S. Domino; CT per Cala Tramontana)

4) Questo campione non è stato sottoposto ad irraggiamento

5) ρ_{i+s} è sempre rapportata alla dose di 1×10^{15} n cm⁻²

6) L'età di Irpinia 1 può indicare quella del riscaldamento che ha provocato il fading (vedi testo)

TABELLA IV - Densità superficiali tracce fossili (ρ_s) e indotte (ρ_{i+s})
per l'ossidiana geologica italiana

provenienza	ρ_s (tr cm ⁻²)	ρ_{i+s} (tr cm ⁻²)
M.te Arci	~ 5500	medio ~ 106000 min/max 95000 ÷ 120000
Palmarola	4000 ÷ 5000	~ 250000
M.te Tramontana		213000 ÷ 270000
Palmarola	~ 6150	~ 295000
P.ta Vardella	5000 ÷ 7200	250000 ÷ 326000
Lipari	~ 40	~ 240000
Gabellotto	0 ÷ 60	fino a più di 300000
Lipari	~ 7	~ 235000
Canneto	0 ÷ 10	
Pantelleria	~ 490	~ 200000
Balata Turchi 1		
Pantelleria	~ 640	~ 230000
Balata Turchi 2	500 ÷ 690	
Pantelleria	~ 580	~ 220000
Sotto la Vecchia	550 ÷ 620	

Osservazioni: 1) ρ_{i+s} è sempre rapportato alla dose di 1×10^{15} n cm⁻²

2) Dove sono state registrate notevoli variazioni intorno al valor medio, vengono indicati gli estremi dell'intervallo dei valori misurati.

3) Balata Turchi 1 e 2 indicano rispettivamente l'ossidiana del CNR e del MCSN

10. - CONCLUSIONI

La tecnica di datazione con le tracce di fissione messa a punto nel nostro laboratorio ci ha permesso di ottenere risultati di rilievo nell'analisi di campioni di ossidiana geologici e di manufatti neolitici. In particolare, con la datazione dell'ossidiana di Palmarola-P.ta Vardella, si è ampliata la conoscenza delle fonti geologiche di ossidiana italiane.

Di notevole interesse per la ricaduta in archeologia, sono i risultati raggiunti nell'analisi dei manufatti, che potranno consentire l'approfondimento dello studio dei siti preistorici di rinvenimento.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano per la preziosa collaborazione G. Bigazzi, G. Cavigli, V. De Michele, P. Novelli, L. Simone.

BIBLIOGRAFIA

- 1) - G. Wagner, P. Van den haute in "Fission Track Dating", Kluwer Academic Publishers, 1992
- 2) - G. Bigazzi et al. in "La datazione con il metodo delle tracce di fissione", SEU Pisa, 1991
- 3) - R. Fleischer, B. Price et al. in "Nuclear Tracks in Solids", University of California Press, 1975
- 4) - L. Bongiorno, tesi di laurea "Applicazione del metodo delle tracce di fissione spontanea del ^{238}U alla datazione di ossidiana per indagini di provenienza", Università degli Studi di Milano, A.A. 1992-'93
- 5) - G. Bigazzi et al., "Datazione con le tracce di fissione per l'identificazione della provenienza dei manufatti di ossidiana", Rivista Scienze Preistoriche, 36 (1981), fascicolo 1-2

- 6) - C. H. Westcott, "Effective cross-section values for well-moderated thermal reactor spectra", Atomic Energy of Canada Limited, 3th ed., Chalk River, Ontario, 1960, Nov. 1, p. 45
- 7) - O. T. Hogdahl, "Neutron absorption in pile neutron activation analysis", Rept. M.M.P.P. - 226-1, Dec. 1962, Proc. Symp. Radiochemical Methods of Analysis, Salzburg, October 19-23. 1964, I. A. E. A. Vienna, 1965, p. 23
- 8) - A. J. Hurford e P. F. Green, "The Zeta Age Calibration of fission track dating", *Isotope Geosc.*, 1 (1983), p. 285-317
- 9) - G. Bigazzi et al. in "Nuovi dati sulla diffusione dell'ossidiana negli insediamenti preistorici italiani", ricevuto prima della messa in stampa
- 10) - G. Arias-Radi et al. in "Le tracce di fissione: un metodo per lo studio delle vie di commercio dell'Ossidiana", Roma, 1972
- 11) - G. Bigazzi et al., "Studi sulle ossidiane italiane. IV. Datazione con il metodo delle tracce di fissione", *Boll. Soc. Geol. It.*, 90 (1971), p. 469
- 12) - G. Crisci et al., "Temporal evolution of a three component system: the island of Lipari (Aeolian Arc, southern Italy)", *Bull. Volcanol.*, 53 (1991), p. 207-221
- 13) - C. Albore Livadie, G. Gangemi, (1987), "Nuovi dati sul neolitico in Campania", in *Atti XXVI Riun. Sc. I. I. P. P.*, p. 287-299
- 14) - L. Simone, "I livelli neolitici di La Starza", comunic. privata.
- 15) - O. Cornaggia Castiglioni et al., "Indagini sulla provenienza dell'ossidiana utilizzata nelle industrie preistoriche del Mediterraneo Occidentale", Estratto dagli *Atti Soc. It. Sc. Nat. e Museo Civ. St. Nat. in Milano*, vol CII, (1963), Fasc. III