

# Spettrometria di massa isotopica (IRMS)

## LA TECNICA

---

La spettrometria di massa isotopica stabile permette la misura dei rapporti isotopici di elementi come carbonio, azoto, ossigeno, idrogeno e zolfo, in materiale allo stato solido, liquido o gassoso. Tale tecnica consente la misura dell'abbondanza naturale isotopica in diversi tipi di campioni, distinguendo sostanze chimicamente simili tra loro, sulla base della loro marcatura isotopica. La potenzialità di questo strumento sta nella capacità di poter determinare l'origine ed il percorso di una determinata sostanza nell'ambiente. Tutto ciò avviene a causa di fenomeni di frazionamento, cioè la discriminazione tra gli isotopi di un elemento, a seguito dei processi chimico-fisici di traslocazione e di trasformazione dei composti dell'elemento stesso, da un comparto ambientale ad un altro. A seguito del frazionamento, si può avere un arricchimento o una diminuzione dell'isotopo più pesante nel composto di interesse, rispetto a quello più leggero. Generalmente, dei due isotopi quello più leggero è anche più abbondante in natura. Essendo le differenze di abbondanza isotopica tipicamente molto piccole in natura, per convenzione si misura il rapporto isotopico di un campione rispetto ad uno standard in unità per mille (nozione delta  $\delta$ ), dove per rapporto si intende quello dell'isotopo più pesante rispetto a quello più leggero R, e quelli più frequentemente misurati sono:  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  (carbonio),  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  (azoto),  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  (zolfo),  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  (ossigeno) e  $^2\text{H}/^1\text{H}$  (idrogeno). Per cui, viene utilizzata la nozione di delta isotopico:  $\delta(\text{‰}) = (R_c / R_{\text{std}} - 1) \times 1000$ , dove  $R_c$  è il rapporto isotopico del campione ed  $R_{\text{std}}$  quello dello standard di riferimento. Tutti i rapporti isotopici sono riferiti ad uno standard primario: per il carbonio esso è il Pee Dee Belemnite (PDB), un fossile calcareo marino; per l'azoto è l'aria atmosferica; per lo zolfo è la troilite standard del meteorite Canyon Diablo (CDT); infine, per l'idrogeno e l'ossigeno è lo Standard Mean Ocean Water (V-SMOW). Lo strumento utilizzato per la misura dei rapporti isotopici è lo Spettrometro di Massa, che consente la misura su campioni di piccole dimensioni, dell'ordine dei centesimi di milligrammi. La sensibilità tipica è dell'ordine di  $10^{-4}$ . A seconda della tipologia di campione da analizzare, allo spettrometro è collegata una specifica periferica.

## OGGETTI ANALIZZABILI

---

- Materiali di origine organica: carboni, legno, semi, fibre tessili, reperti ossei, denti
- Residui ceramici archeologici
- Carbonati (es. conchiglie)
- Malte
- Materiali lapidei

## ESIGENZE DI CAMPIONAMENTO

---

La misura è **micro distruttiva**, per cui bisogna prelevare un piccolissimo campione dal reperto che si vuole analizzare. La massa dipende dalla tipologia del campione stesso e dal tipo di analisi che si intende eseguire.

## INFORMAZIONI OTTENIBILI E TEMPI DI MISURA

---

Dall'analisi del  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  della componente organica dell'osso (collagene), è possibile ricostruire il **tipo di alimentazione** seguita dalle popolazioni del passato, fornendo un contributo fondamentale all'aspetto sociale (dando ad esempio la possibilità di stabilire quali individui avessero più facile accesso a cibi più pregiati, ad alto contenuto proteico, ed individuare le diverse classi sociali).

Dalla misura del radiocarbonio su reperti organici, si risale alla datazione dello stesso (vedi scheda tecnica datazione radiocarbonio).

Dall'analisi del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  dei materiali lapidei, si può risalire alla **provenienza** degli stessi, permettendo di mettere in relazione i materiali trovati in uno scavo con le cave da cui essi sono stati prelevati.

L'analisi del  $\delta^{13}\text{C}$  di specifiche molecole come gli acidi grassi a catena C16:0 e C18:0, nei residui di cottura di reperti ceramici archeologici, consente di risalire alla **tipologia di alimento** utilizzato, distinguendo tra grassi vegetali e animali.

L'analisi dei rapporti isotopici dello stronzio sullo smalto dei denti, consente di individuare le possibili **migrazioni** che hanno subito gli individui di una specifica popolazione.

Per quanto riguarda i tempi di misura, la preparazione del campione necessita in genere dai 3 ai 6 giorni, a seconda della tipologia del campione stesso. I tempi di misura dei rapporti isotopici di un singolo campione sono dell'ordine di una decina di minuti, ma ci sono da considerare i tempi aggiuntivi relativi agli standard inseriti in ogni ciclo di misura. Inoltre, il numero di campioni determina anche la frequenza di ricambio dei consumabili dei reattori delle periferiche. Per questo,

il tempo di consegna delle analisi dipende dalla qualità e quantità dei campioni commissionati, ed è valutata in maniera precisa al momento.

## STRUMENTAZIONE DISPONIBILE

---

### CHNet-Na

- Spettrometro di Massa per le misure di abbondanze isotopiche IRMS - Delta V Advantage (Thermo Fisher), munito di Dual Inlet System, sistema di introduzione multiplo di campioni gassosi.
- Analizzatore Elementale Flash EA-1112 Series (Thermo Fisher), periferica per la combustione di campioni solidi, per misure di  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ .
- Thermo Chemical Elemental Analyzer TC/EA (Thermo Fisher), periferica per la pirolisi ad alta temperatura di campioni organici ed inorganici, per misure di  $\delta^{18}\text{O}$ .
- Gas Cromatografo GC Isolink (Thermo Fisher), per la misura di  $\delta^{13}\text{C}$  di specifiche molecole in matrici organiche.
- Sistema di interfaccia Conflo IV (Thermo Fisher) delle diverse periferiche con l'IRMS.

## LINEE DI RICERCA

---

- Studio delle abitudini alimentari (paleodieta) di antiche popolazioni italiane e straniere, in combinazione con analisi di tipo paleopatologico, antropologico e storico-archeologico, per indagare sul paleoambiente.
- Analisi e comparazione di diversi protocolli di estrazione e derivatizzazione delle componenti lipidiche dei reperti ceramici, per individuare i rapporti di acidi grassi C16 e C18, che permettono di risalire alle abitudini alimentari delle antiche popolazioni.
- Indagini su antichi materiali lapidei, per stabilirne la provenienza (cava di estrazione), ottenere informazioni sul periodo di utilizzo di una cava, studiare le rotte commerciali, determinare l'autenticità di un'opera, la differenziazione di diversi elementi di una stessa opera.
- Datazione delle malte, importanti reperti archeologici utili a ricostruire cronologicamente le fasi di edificazione degli antichi palazzi storici, di chiese e altri manufatti di interesse storico e archeologico. A monte della datazione, vi è un accurato studio della caratterizzazione delle malte, per conoscerne la specifica composizione ed applicare il protocollo di preparazione più adatto sviluppato nelle nostre linee di ricerca.
- Sviluppo di linee di preparazione campioni e di analisi di caratterizzazione degli stessi

## ULTERIORI INFORMAZIONI

---

- € Ricci P., Garcia-Collado M.I., Narbarte Hernandez J., et al., “*Chronological characterization of Medieval Villages in Northern Iberia: A multi-integrated approach*,” THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL PLUS, 133: 375, <https://doi.org/10.1140/epjp/i2018-12233-5>, 2018.
- € Oddo M.E., Ricci P., Angelici D., et al., “*Results of diagnostic campaign promoted by AIAr in the deposits of the Archaeological Museum of Paestum*”, IOP Publishing, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 364, 012002, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/364/1/012002>, 2018;
- € Garcia Collado M.I., Ricci P., Catalan Ramos R., et al., “*Palaeodietary reconstruction as an alternative approach to poorly-preserved early medieval human bone assemblages: the case of Boadilla (Toledo, Spain)*”, Archaeological and Anthropological Sciences, 2018, pp.1-18, <https://doi.org/10.1007/s12520-018-0672-0>;
- € Lubritto C., Ricci P., Germinario C., et al., “*Radiocarbon dating of mortars: Contamination effects and sample characterisation. The case-study of Andalusian medieval castles (Jaén, Spain)*”, Measurement: Journal of the International Measurement Confederation, 118, 2018, pp. 362-371;
- € Lubritto C., Garcia-Collado M.I., Ricci P., et al., “*New Dietary Evidence on Medieval Rural Communities of the Basque Country (Spain) and Its Surroundings from Carbon and Nitrogen Stable Isotope Analyses: Social Insights, Diachronic Changes and Geographic Comparison*”, International Journal of Osteoarchaeology, 27(6), 2017, pp. 984-1002, <https://doi.org/10.1002/oa.2610>
- € Buonincontri M.P., Pecci A., Di Pasquale G., et al., “*Multiproxy approach to the study of Medieval food habits in Tuscany (central Italy)*”, Archaeological and Anthropological Sciences 9 (4), 2017, pp. 653-671, <https://doi.org/10.1007/s12520-016-0428-7>;
- € Ricci, P. Sirignano C., Altieri S., et al., “*Paestum dietary habits during the Imperial period: Archaeological records and stable isotope measurement*”, Acta IMEKO Vol. 5, Issue 2, 2016, pp. 26-32, [https://doi.org/10.21014/acta\\_imeko.v5i2.334](https://doi.org/10.21014/acta_imeko.v5i2.334);
- € Minozzi S., Riccomi G., Lubritto C., et al., “*Dentoalveolar diseases and dietary habits in the social upper classes of the Italian Renaissance: The Guinigi family from Lucca*”, Pathologica 107(3-4), 2015, pp. 212-213;
- € Torino M., Boldsen J.L., Tarp P., et al., “*Convento di San Francesco a Folloni: The function of a medieval franciscan friary seen through the burials*”, Herit Sci 3, 27 (2015). <https://doi.org/10.1186/s40494-015-0056-z>;

- € Sirignano C., Sologestoa I. G., Ricci P., et al., “*Animal husbandry during Early and High Middle Ages in the Basque Country (Spain)*”, *Quaternary International* 346, 2014, pp. 138-148, <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2014.05.042>;
- € Capano M., Altieri S., Marzaioli F., et al., “*Widespread fossil CO<sub>2</sub> in the Ansanto Valley (Italy): Dendrochronological, 14C, and 13C analyses on tree rings*”, *Radiocarbon* 55(2-3), 2013, pp. 1114-1122, <https://doi.org/10.1017/S0033822200048025>;
- € Lubritto C., Sirignano C., Ricci P., et al., “*Radiocarbon chronology and paleodiet studies on the medieval rural site of Zaballa (Spain): preliminary insights into the social archaeology of the site*”, *Radiocarbon*, vol. 55, 2013, pp.1222-1232, <https://doi.org/10.1017/S003382220004813X>;
- € Marzaioli F., Nonni S., Passaiello I., et al., “*Accelerator mass spectrometry 14C dating of lime mortars: Methodological aspects and field study applications at CIRCE (Italy)*”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At.* 294, 2013, pp. 246-251., <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.09.006>;
- € Ricci P., Mongelli V., Vitiello A., et al., “*The privileged burial of the Pava Pieve (Siena 8th century AD)*”, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26(20), 2012, pp. 2393-2398, <https://doi.org/10.1002/rcm.6302>.