

Caratterizzazioni chimico-fisiche di campioni di maiolica principalmente d'area tosco-romagnola medievale e post-medievale

Gian Carlo BOJANI*, Gary W. CARRIVEAU**, Adriano KRAJEWSKI***, Antonio RAVAGLIOLI ****

Riassunto. È stata effettuata una indagine su 117 campioni (43 provenienti dal Metropolitan Museum of Art di New York, 55 provenienti dal Detroit Institute of Arts e 19 dal Museo Internazionale delle Ceramiche di Faenza) al fine soprattutto di sottoporre a verifica le tradizionali attribuzioni a Faenza delle raccolte museali.

I frammenti faentini provenienti dalla città romagnola, recuperati per la gran parte da butti con caratteristiche di scarti di fornace, sono alla base dei confronti con i materiali dei Musei americani, provenienti da collezioni e dal mercato antiquario. Le caratterizzazioni sui campioni di questi Musei americani sono partite prendendo in esame pertanto quelle dei campioni faentini come dato più certo, comprendenti un arco cronologico che val dal XIV all'inizio del XX secolo. Nei processi di raffinamento delle attribuzioni tutti i campioni sono stati considerati sotto la stessa ottica. Le diversificazioni fra classi di campioni omogenee (con o senza attribuzione preliminare definita) sono state attuate sulla base dell'analisi NAA, composizionali. A questo punto si è constatato come l'elemento Cerio mostrasse di essere estremamente interessante per la capacità di discriminare in precise classi i campioni a disposizione ed altri tratti dalla letteratura. In particolare si è notato come campioni di diversa provenienza, oltre quella faentina e fiorentina, si disponessero secondo due precise zone compositive in vari diagrammi di confronto biunivoco fra elementi. Si è quindi proposta una ipotesi di spiegazione fondata su criteri geologici e di lavorazione dei campioni che mostrano simili peculiari coincidenze.

Introduzione

Il reperimento di campioni ceramici comporta sempre un successivo lavoro di attribuzione del luogo di provenienza. Generalmente nel dare la attribuzione si fa affidamento primariamente sulla località di rinvenimento nonché sullo stile delle decorazioni e sulle forme che accompagnano tali campioni quando esse siano presenti.

Non è detto, tuttavia, in accordo ad altri autori (SCHNEIDER-HOFFMANN 1976) che tutta la ceramica trovata in un luogo vi sia stata prodotta.

Pertanto esistono grosse difficoltà da parte dei musei a classificare gli oggetti da esporre al pubblico. Fra l'altro non è detto che certi stili o forme non potessero essere ricopiati da artigiani operanti in altre sedi diverse da quelle ritenute tipiche per le tecnologie e gli stili decorativi riscontrati. Vi è, inoltre, il problema del ricorso a materie prime di una certa zona da parte di artigiani operanti altrove, soprattutto poi se i siti non sono molto distanti fra loro e sono facilmente collegati.

Nei musei non italiani, la capacità selettiva nella attribuzione di provenienza può essere estremamente meno sensibile di quanto non lo sia da parte dei più diretti interessati studiosi italiani. Nel trattare materiale archeologico di

un paese estero, ogni museo fa molto riferimento alla nazione di provenienza, mentre il sito di produzione può diventare un dettaglio accessorio, specie se tali siti sono localizzati in una ristretta zona. Pertanto spesso vengono date attribuzioni facendo affidamento alla notorietà delle città sede della ipotetica attribuzione. Anche gli stili a volte possono trarre in inganno l'esperto archeologo. Nei musei americani di Detroit a New York, sono esposti numerosi pezzi di ceramica (maioliche, terre sigillate e simili). Gli studiosi americani erano incerti sulla attribuzione di alcuni pezzi, mentre su altri non si erano pronunciati.

Per tentare differenziazioni si ricorre allora ad indagini sulle composizioni chimico-mineralogiche dei corpi ceramici. Tenendo conto che la composizione degli elementi maggiori è pressoché la medesima su tutti i campioni, si è pensato di fare ricorso al contenuto degli elementi in tracce onde verificare eventuali possibili spunti di differenziazione. Essendo per la più gran parte le incertezze focalizzate sopra campioni di supposta provenienza fiorentina o faentina, si è fatto ricorso ad una serie di campioni di sicura provenienza faentina dell'epoca avente caratteristiche di classificazione ceramica eguale.

Materiali e metodi

È stata effettuata una indagine su 117 campioni (43 provenienti dal Metropolitan Museum of Arts di New York, 55 provenienti dal Detroit Institute of Arts e 19 dal

* Direttore del Museo Internazionale delle Ceramiche - Faenza.

** Wayne University - Physics Dept. - Detroit.

*** CNR - IRTEC - Faenza.

Museo Internazionale delle Ceramiche di Faenza) tramite indagine NAA al fine di iniziare una migliore procedura di attribuzione per la provenienza da segnalare nella vetrina dei Musei citati. Le caratterizzazioni sui campioni dei musei americani sono partite prendendo in considerazione i valori di composizione dei campioni faentini, utilizzati come base di dati più certi su cui fare riferimento. Nei processi di raffinamento delle attribuzioni, tutti i campioni americani attribuiti a Faenza ed a Firenze, sono stati considerati con la stessa ottica.

Le analisi NAA sono state condotte prelevando pochi milligrammi di biscotto dai campioni esposti o, nei casi migliori, da campioni di fornace o di scavo.

Tali analisi sono state condotte in parte presso laboratori del « Brookhaven National Labs Reactor » e presso quelli del « Michigan Phoenix University Reactor ». Le procedure di trattamento dei campioni furono per tutti sempre le medesime, adottando quantità di campione da analizzare pari a 50-100 mg, sottoponendo ad irraggiamento neutronico tali campioni sotto un flusso di 10^{12} n. cm²/sec. attivato due volte per un periodo di tempo variante da 1h a 24h.

Dopo un riposo di 3-5 giorni, i campioni sono stati sottoposti a conteggio per la risoluzione degli spettri di emissione nucleare dei vari elementi.

In Tab. 1 sono stati riportati i dati relativi al contenuto dei vari elementi analizzati.

Gli elementi analizzati sono quelli che normalmente mostrano significativi spostamenti di contenuto per campioni provenienti da siti molto diversi. Da tali dati si sono ricavati i valori medi suddivisi secondo la località di provenienza, attribuite come riportate in Tab. 2, assieme ai corrispondenti valori della abbondanza media degli elementi stessi nella crosta terrestre (CAROBBI 1971). Da tale tabella dei valori medi sono stati tratti tre spettri di composizione media riportati in Fig. 1, utili per un confronto con quelli di altre località italiane riportati in un lavoro (MANNONI-MAZZUCOTELLI 1980). Gli spettri, costituiti con i dati di questo lavoro, si riferiscono a quei siti che offrono campionature con un minimo di validità statistica. Sulla base di quanto praticato in letteratura abbiamo ritenuto di poter costituire anche lo spettro di Palermo, sebbene la consistenza numerica fosse di sole 4 unità.

Discussione ed elaborazione dei dati

Sono stati effettuati confronti di relazione fra elementi appartenenti ai diversi gruppi geochimici e di classe chimica. Elementi quali As, Sb, Ta ed in parte Ba non hanno mostrato di essere adatti per effettuare correlazioni, confermando quanto riportato da altri autori (SCHNEIDER ed altri).

In alcuni campioni As e Sb mostrano valori di concentrazione con variazioni fino a 10 volte rispetto al valore minimo per As ed addirittura fino a 100 volte per Sb.

Probabilmente più che da ragioni legate alla materia prima si può ipotizzare che tali differenziazioni possono derivare da terre arseniose ed antimoniose già impiegate nella manifattura tessile, vetraria e ceramica. In ambienti riducenti, volutamente o meno anche per la costituzione di lustri metallici, poteva essere usato il metodo dell'arsina

(AsH₃) e della stibina (SbH₃). Tali agenti riducenti (fra l'altro estremamente velenosi) producono reazioni di riduzione e sono ottenuti per riduzione di arseniati ed antimoniati con Br e Zn ed altro oltreché anche con carbonio.

Essendo tali idruri gassosi, essi possono essere permeati entro il biscotto ceramico ivi decomponendosi con la formazione dei corrispondenti ossidi durante la cottura. Un'altra ipotesi è che certi campioni abbiano funto da contenitori di sostanze arseniose ed antimoniose, del resto largamente usate nel tardo medioevo in farmacoepa e nella produzione ceramica vetraria e tessile. Del resto anche gli ossidi di As ed Sb alle presunte temperature di cottura distillano.

Con la rimanente parte di elementi sono state tratte delle relazioni biunivoche. In particolare tali relazioni coinvolgono gruppi geochimici riportati in Tab. 3. Dette relazioni biunivoche possono essere suddivise a seconda della capacità di separazione fra gruppi. Infatti si possono descrivere i grafici ottenuti suddividendoli nella seguente maniera:

- grafici con ottima separazione fra gruppi di campioni, come quelli di Fig. 2, 3, 4, 5, 6;
- grafici con scadente grado di selezione fra gruppi di campioni, come quelli di Fig. 7, 8, 9, 10, 11;
- grafici con nessun grado di selezione, ma che tuttavia mostrano correlazioni interessanti fra elementi. Vengono riportati, ad es., quelli di Fig. 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18.

La relazione Ce/Co si dedusse poter essere significativa in base a quanto esposto in letteratura circa le correlazioni chimiche Ce - Co (WEYL 1959), mentre la relazione Fe / Sc è stata suggerita dalle risultanze di un lavoro (HARBOTTLER 1977).

I grafici dimostrano che esistono precise correlazioni differenziate fra i campioni di Firenze e di Faenza come è visibile dalle Fig. 2 - 6 (sottogruppo A), nonché che tali correlazioni sono praticamente seguite da altri campioni di diversa provenienza (stesse figure, sottogruppo B). Nelle figure del sottogruppo B sono state riportate le rette medie ricavate dalle medesime relazioni del sottogruppo A. Da tale serie di figure si nota, pertanto, una suddivisione in due classi di raggruppamento di prodotti ceramici che seguono una retta media che abbiamo definito di « Faenza » essendo stata costruita sui campioni sicuri di Faenza ed una da noi definita di « Firenze » essendo stata costruita su campioni sicuri di provenienza fiorentina. A tali rette afferiscono anche manufatti della più svariata provenienza italiana e della Provenza utilizzando anche dati provenienti dalla letteratura (MANNONI-MAZZUCOTELLI 1980; WIDEMANN-PICON-ASARO-MICHEL-PERLMAN 1975).

Come si nota da questi grafici 4 campioni attribuiti a Faenza (65B, 74A, 75A e 75B) dal Detroit Institute of Arts sono sicuramente da attribuire al gruppo di Firenze in quanto cadono sempre, senza alcun dubbio, entro la classe dei campioni fiorentini, tenendo anche conto del fatto che la classe di campioni faentini mostra una deviazione delle rette medie estremamente limitate. Ciò dovrebbe essere indice di una tecnica produttiva estremamente standardizzata e codificata in ben precisi canoni produttivi.

Una serie di 11 campioni attribuita a Firenze dal Metropolitan Museum of Arts di New York (23A, 23B, 23F, 23G, 23H, 23K, 23L, 50H, 50K, 50L, 50M), nonché uno (67) dal Detroit Institute of Arts seguono costantemente

le rette del raggruppamento di Faenza.

Quest'ultima serie di campioni è piuttosto nutrita in numero (12 campioni). Per tale serie, oltre alle ipotesi di mala attribuzione, vi può essere quella affascinante secondo cui alcune botteghe fiorentine o del contado ricorresse ad estrazioni di argilla alle sorgenti del fiume Lamone, sullo spartiacque appenninico per cui sin dal Medioevo le vie di comunicazione e commerciali legavano strettamente il territorio fiorentino con quello faentino.

A conforto di ciò è utile notare come la distanza Faenza-Firenze sia di soli 100 Km., percorribili facilmente attraverso il passo della Colla alto 953 m sul livello del mare (Fig. 19). L'eliminazione dei 4 campioni erroneamente attribuiti essere faentini, va a migliorare gli spettri istogrammatici, eseguiti su Ce ed Hf eliminando il picco spurio satellite. Inserendo questi stessi 4 campioni nella ricostruzione dello stesso tipo di spettri istogrammatici di Firenze, togliendo però dal computo i 12 campioni di dubbia attribuzione, si va ad eliminare quella frazione spettrale coincidente con quella di Faenza. Tali istogrammi sono riportati nelle Fig. 20 per il Cerio e Fig. 21 per lo Hafnio.

Ritornando alla serie delle Figure da 2 a 6, viene messo in rilievo (nel sottogruppo B di tali figure) come parecchi campioni attribuiti ad altre località si ripartiscano lungo le stesse rette. Il gruppo che si ripartisce lungo la retta di Faenza è costituito da campioni attribuiti essere provenienti da: Siena, Deruta, Venezia, Montelupo, Pesaro, Arezzo e Lione. Seguono, invece, la retta di Firenze quelle attribuite ad Urbino (Fontana) e Palermo.

La disposizione dei punti lungo ogni retta si giustifica con le parti proporzionali di quel componente utilizzato (argille e componenti smagranti, generalmente sabbia) per la produzione del manufatto durante la fase di impastamento. Si sa, infatti, della conscia ed inconscia mescolanza di argille ricche e povere di calcare. Questo aspetto comporterebbe differenziazioni nei contenuti di CaO ed MgO e di MnO soprattutto nelle argille ricche in carbonati*. Osservando i vari grafici non si giustificerebbero intervalli così ampi di posizionamento dei vari punti afferenti ad una medesima località di produzione lungo ogni retta.

Probabilmente la stratificazione del deposito di argilla (generalmente sita in zona fluviale) da cui questa veniva estratta, subiva variazioni di coprecipitati flocculati in diversi periodi. Una delle ragioni più appariscenti e logiche è quella secondo cui il regime del fiume è mutevole ed il prelievo, ad es., dopo una piena è sicuramente di natura diversa rispetto a quello dopo lunghi periodi di regime normale.

Tuttavia il rapporto fra certi elementi si mantiene costante; ciò fa intravedere ragioni che traggono la loro origine a monte del sito di estrazione. Infatti, nel caso di cave fluviali, le particelle argillose che si depositano vengono estratte e trascinate da uno o più siti primari conformati in ere geologiche. Nel caso di cave non fluviali rimane sempre valida la genesi chimico-petrologica nelle citate ere.

Per spiegare l'esistenza di precisi rapporti fra elementi,

* Sarebbe, fra l'altro, possibile distinguere la provenienza di SiO_2 presente, sulla base della differenza laminare delle particelle con cui attribuirle all'argilla od allo smagrante utilizzati, ove la quantità di smagrante utilizzato, complessivamente, poteva raggiungere il massimo valore del 10%.

si può pensare di ricorrere ad una ipotesi geochimica riguardante la formazione di tali siti primari di estrazione per flusso idrico per le cave fluviali, o di sollevamento tettonico per quelle non fluviali. Tale sito può essere sia a livello superficiale che sotterraneo. Per chiarire tale ipotesi, fondata sulla genesi chimico-petrologica, si ricorda che durante il raffreddamento delle masse magmatiche cristallizzarono tutti i minerali rari accumulatisi nelle ultime porzioni liquide del magma. Ciò è particolarmente spiccato se il processo di raffreddamento avvenne in fase pegmatitica (cioè con raffreddamento lento). In tale ultima fase, all'epoca del raffreddamento, si accumulavano cristalli di quarzo, ortoclasio e mica. Sono caratteristici dei precipitati per fase pegmatitica, fra gli altri, lo zirconio ed i minerali di uranio e thorio.

Nella loro fuoriuscita dalla parte più profonda della crosta terrestre i magmi hanno costituzione prevalentemente basica. Col raffreddamento vanno a costituire precipitati femici, prevalentemente basalti. Se la frazione liquida del magma si spostò dal luogo originario, lungo il percorso seguito ha prodotto una serie minerale di precipitati descritti nei diagrammi di STRECKEISEN (CAROBBI 1971). La frazione magmatica liquida è, quindi, più acida e come termine finale solidifica con la costituzione di graniti. Spostamenti e sprofondamenti di tali ammassi femici od acidi vanno a costituire nuclei interni all'epizona ed alla mesozona crostale che costituiscono ancor oggi quei siti primari di prelievo per circolazione idrica dianzi citati e che costituiscono i volumi d'argilla sollevatisi per innalzamento tettonico. Per i depositi fluviali, le acque affioranti o profonde asportano via via questo materiale che ha costituzione dipendente dalla qualità acida o basica della roccia con cui viene a contatto. La costituzione di tali rocce è, grosso modo, suddivisibile a seconda della velocità di raffreddamento e della possibilità di spostamento che ebbe il magma durante l'era geologica in cui formò tali nuclei ed in relazione ovviamente alla maggiore o minore anzianità geologica di tali ammassi. Osservando i grafici si nota chiaramente come esistano delle correlazioni ben precise fra i vari elementi afferenti ai gruppi geochimici indicati nelle Tab. 3.

Apparentemente inesplicabile sembrerebbe l'andamento del grafico di Fig. 18 relativo alla correlazione fra Lu^{3+} ed Sc^{3+} , ove appare che i due ioni sono fra loro escludenti; ciò può essere posto in relazione con il praticamente eguale raggio ionico di essi.

Le relazioni fra tali gruppi sono estremamente importanti. In particolare la differenziazione così spiccata che il Cerio subisce, può essere fatta risalire alla sua elevatissima capacità ossidante nei confronti della maggior parte degli elementi coinvolti nel gruppo dei metalli trivalenti, particolarmente Fe e Co che dallo stato bivalente afferente al gruppo del Mg e del Fe bivalente, vengono spostati a quelli del gruppo dei metalli trivalenti.

Particolarmente significativi sono risultati i rapporti che vedono il Cerio in relazione con Co e Fe. Tra i composti del Cerio, il CeO_2 cristallino è uno dei più stabili, tuttavia gli ioni Ce^{4+} che passano in soluzione acquosa divengono estremamente instabili. In sua presenza molti ioni si ossidano, mentre lo ione cerico si riduce a Ce^{3+} . Pertanto, con Ce^{3+} , il Cerio può entrare a far parte del gruppo del sodio e calcio in relazione all'isomorfismo delle terre rare, oltre che a partecipare a quello dello « Zirconio e dell'Hafnio ».

Poco è conosciuto della chimica e della geochimica delle

Museo di provenienza dei campioni	Analisi effettuate a:	Codice del campione	Attribuzione di provenienza	Contenuto degli elementi in p.p.m. (tranne Fe ed Na in %)																				
				Sm	Lu	U	Th	Ba	As	Rb	Na	La	Co	Eu	Sb	Ce	Yb	Cr	Hf	Cs	Tb	Sc	Fe	Ta
		138A	FA	6.49	.483	1.86	12.2	510.	4.47	130.	.612	37.4												
		62A	FA	72.9	1.94	111.	2.77	5.76	1.13	13.2	3.38	.884	17.8	1.32	2.17									
		62B	FA	5.67	.448	2.42	13.8	489.	3.95	144.	.814	31.2												
		62C	FA	52.9	1.96	126.	3.58	5.62	.879	11.0	2.94	.833	14.9	1.00	1.24									
		62D	FA	5.90	.502	2.25	13.8	459.	3.49	155.	.760	32.1												
		62E	FA	59.3	2.37	136.	3.85	6.09	1.24	12.6	3.47	9.06	15.1	1.05	1.28									
		62F	FA	5.60	.477	2.44	13.0	463.	2.65	145.	.768	30.7												
		62G	FA	5.90	.528	1.81	14.0	450.	3.31	146.	.842	32.1												
		91A	FA	63.8	2.12	141.	3.80	5.44	.510	11.4	3.06	.805	15.9	1.11	1.14									
		91B	FA	5.64	.500	2.34	13.8	501.	3.19	133.	.834	30.5												
		91C	FA	53.7	2.11	137.	3.75	5.24	1.11	11.2	3.01	.771	15.5	1.11	1.19									
		91D	FA	6.30	.557	2.35	15.1	509.	3.79	165.	.836	34.5												
		91E	FA	64.3	2.38	139.	3.66	6.45	1.20	12.9	3.78	.900	15.3	1.19	2.66									
		91F	FA	6.20	.564	2.32	14.4	510.	3.81	161.	.806	34.3												
		91G	FA	60.0	2.29	128.	3.96	6.22	.543	12.3	3.25	.821	14.6	1.15	1.78									
		91H	FA	7.17	.500	2.61	19.7	329.	22.5	180.	1.12	47.0												
		91I	FA	82.3	2.31	75.5	4.24	7.89	.655	9.41	2.83	1.21	14.5	1.32	2.80									
		91J	FA	6.76	.474	4.31	14.4	3.38	4.17	172.	.916	37.4												
		91K	FA	71.8	1.89	119.	3.82	6.82	1.23	13.9	3.66	.888	15.2	1.32	.680									
		91L	FA	5.58	.513	2.17	12.5	381.	3.97	136.	.694	30.7												
		138B	FA	54.3	1.99	122.	3.26	4.78	.419	12.7	3.27	.806	17.9	1.16	3.73									
		91M	FA	5.95	.516	2.05	11.2	471.	4.52	117.	.524	34.4												
		91N	FA	59.4	2.10	101.	2.69	4.91	.200	12.5	3.15	.936	17.5	1.34	1.70									
		91O	FA	6.07	.477	3.37	14.8	494.	4.13	157.	.887	34.0												
		91P	FA	62.9	1.88	117.	2.90	5.56	.706	13.5	3.75	.936	16.9	1.22	1.99									
		91Q	FA	5.95	.505	2.22	11.9	446.	2.16	84.2	284.	34.6												
		91R	FA	59.1	2.05	91.9	2.91	3.39	1.24	11.8	3.10	.861	16.2	1.29	1.25									
		138C	FA	6.73	.570	2.90	15.9	774.	9.71	167.	.733	37.0												
		91S	SI	63.3	2.42	124.	2.99	5.80	.740	14.4	3.69	.918	20.9	1.30	6.18									
		91T	SI	5.84	.506	1.87	13.1	334.	10.1	129.	.850	33.7												
		91U	SI	58.1	2.20	111.	3.12	6.52	1.33	12.1	3.04	.888	13.1	1.09	1.88									
		91V	SI	7.76	.463	3.34	21.7	389.	19.0	178.	1.11	47.4												
		91W	SI	86.4	2.01	71.2	4.71	8.73	.954	9.76	3.00	1.05	13.2	1.25	1.31									
		91X	SI	6.54	.505	3.21	16.0	367.	8.11	185.	.903	39.6												
		91Y	SI	77.8	1.95	147.	3.27	7.04	1.12	15.8	4.47	.928	17.8	1.28	2.45									
		91Z	SI	7.58	.570	3.04	19.9	751.	13.7	284.	.250	47.7												
		62H	FA	87.2	2.70	68.2	4.51	15.4	1.36	13.4	3.63	1.36	24.5	1.38	1.86									
		62I	FA	6.22	.514	2.55	14.4	532.	3.10	145.	.841	33.2												
		62J	FA	60.8	2.15	136.	3.91	5.70	1.10	12.1	3.17	.904	15.1	1.12	1.14									

METROPOLITAN MUSEUM OF ART

PHONE IX

Museo di provenienza dei campioni	Analisi effettuate a:	Codice del campione	Attribuzione di provenienza	Contenuto degli elementi in p.p.m. (tranne Fe ed Na in %)													
				Sm Ce	Lu Yb	U Cr	Th Hf	Ba Cs	As Tb	Rb Sc	Na Fe	La Ta	Co	Eu	Sb		
		65B	FA	6.02 330. 7.36 105. 7.93 111. 7.51 104. 6.81 94.6 4.18 50.5 8.17 122. 6.31 81.0 5.88 330. 5.07 343. 5.85 358. 5.96 448. 6.05 376. 6.00 422. 6.30 479. 6.04 386. 6.91 403. 6.65 687. 5.94 372. 5.49 420. 6.20 308. 7.49 1347. 6.64 220. 7.35 538.	.498 2.21 .952 3.71 .946 3.57 .795 3.52 .678 3.22 .490 2.14 .703 3.56 .659 2.50 .517 2.15 .620 2.27 .539 3.02 .505 2.63 .481 2.53 .441 2.41 .504 2.81 .398 2.64 .509 2.88 .545 4.01 .492 1.79 .438 2.90 .485 1.74 .561 7.69 .503 1.25 .542 3.09	2.69 97.2 2.60 127. 3.31 137. 3.61 122. 1.28 117. 1.41 62.8 3.22 71.6 2.22 103. 2.89 96.3 1.37 100. 1.59 91.0 1.65 121. 1.80 125. 2.96 126. 2.14 1.38 7.32 8.20 3.03 106. 3.10 229. 2.46 118. 2.74 188. 2.69 81.3 6.08 458. 3.53 26.9 1.74 561 7.69 503 1.25 542 72.4	14.5 5.00 16.1 5.98 16.9 6.30 16.0 6.50 15.1 .555 7.73 .555 23.6 .555 13.5 .555 12.3 6.19 12.8 7.83 11.6 7.48 12.2 6.30 12.0 7.47 13.6 6.32 13.0 6.92 11.1 8.20 15.7 6.63 13.5 14.8 14.0 6.12 11.4 7.60 12.5 5.49 21.1 23.0 14.4 5.05 13.5 8.76	439. 3.22 771. 6.06 650. 6.34 282. 5.89 833. 5.46 389. 3.17 569. 9.60 390. 5.08 659. 5.34 229. 5.94 75.0 5.44 464. 6.62 562. 5.80 283. 7.80 556. 6.92 438. 19.7 433. 4.56 409. 10.7 409. 6.32 360. 7.10 542. 4.55 618. 19.3 333. 3.73 722. 8.83	6.05 1.19 4.55 2.85 2.30 9.42 2.16 6.08 .619 4.39 .055 19.8 2.69 10.6 1.70 9.34 1.55 1.00 1.96 4.37 1.11 6.33 1.93 .555 2.05 11.1 1.72 4.84 1.69 14.3 3.78 15.0 8.21 2.50 38.7 2.80 606 5.29 288. 2.13 1.13 37.1 7.68 13.4 .416 10.3 2.44	141. 8.03 213. 19.1 238. 20.7 216. 19.4 269. 18.4 100. 10.2 258. 13.6 168. 16.1 227. 8.23 317. 9.93 304. 8.99 244. 11.4 252. 10.5 612. 10.8 264. 12.2 630. 8.21 214. 9.49 416. 17.4 248. 9.46 288. 230. 7.17 723. 33.1 161. 3.50 360. 10.8	.789 3.48 .860 5.05 .731 5.52 .778 5.20 .750 4.93 .234 2.62 1.04 2.47 .807 4.31 .846 2.47 .694 2.92 .734 2.66 .466 3.32 .488 3.11 .781 3.03 .537 3.55 938. 2.50 38.9 2.80 .606 6.22 5.90 2.18 .316 10.0 .710 1.08 .490 3.00	35.2 .839 39.3 1.19 42.2 1.30 42.0 1.24 37.1 1.27 23.6 .740 53.2 1.66 34.7 1.09 32.1 .848 32.6 .829 30.7 .853 36.4 .998 35.3 .861 36.5 1.27 38.9 .885 30.9 .823 38.7 .980 40.2 2.19 35.1 31.7 1.01 35.3 778 52.0 3.28 37.5 .590 39.9 .942 2.28	12.5 22.1 22.1 20.0 18.9 14.1 14.7 20.5 8.92 8.57 8.05 13.7 13.5 10.8 14.0 13.0 17.9 21.3 9.81 16.9 5.96 5.94 5.77 9.14 2.03 1.89 2.07 3.25 1.48 1.95 1.44 1.89 1.88 1.89 2.07 3.25 1.48 1.95 1.44 5.94 5.77 2.28				

MUSEO DI PROVENIENZA DEI CAMPIONI

X I E N O H d

Museo di provenienza dei campioni	Analisi effettuate a:	Codice del campione	Attribuzione di provenienza	Contenuto degli elementi in p.p.m. (tranne Fe ed Na in %)																						
				Sm	Lu	U	Th	Ba	As	Rb	Na	La	Co	Eu	Sb	Ce	Yb	Cr	Hf	Cs	Tb	Sc	Fe	Ta		
		67	FI	12.6	1.21	5.17	33.7	802.	27.6	423.	1.77	77.4			187.	5.38	124.	14.7	13.6	4.06	22.6	6.78	22.6	2.86	7.81	
		70	FI	4.50	.514	.800	8.48	310.	9.84	180.	.390	26.2			283.	2.35	64.2	6.21	3.36	6.74	2.05	.612	8.33	1.51	.849	
		73	FI	5.55	.478	1.00	10.2	387.	3.00	232.	.354	28.3			284.	2.17	78.3	6.55	3.77	1.00	7.91	2.35	10.2	2.03	.856	
		77A	FI	5.30	.699	1.14	11.8	339.	3.00	305.	.839	31.0			375.	2.31	82.3	7.26	6.97	1.95	8.97	2.78	7.13	2.05	1.57	
		77B	FI	3.85	.702	1.01	10.9	240.	1.00	275.	1.40	30.0			281.	2.75	79.5	8.04	5.88	1.53	8.48	2.64	7.04	1.73	1.17	
		71A	PA	4.97	.435	1.38	10.8	265.	1.00	256.	.747	28.1			317.	2.09	82.0	6.17	3.85	1.00	7.89	2.39	6.06	1.70	.787	
		71B	PA	5.51	.729	2.27	12.0	184.	40.6	198.	.926	33.2			330.	3.13	69.0	13.8	2.85	1.95	7.88	2.78	5.97	1.92	2.26	
		71C	PA	5.27	.638	1.34	12.2	75.0	5.26	215.	.684	34.9			380.	3.33	67.2	14.0	4.24	1.52	8.08	2.80	5.80	2.10	.534	
		71D	PA	6.18	.715	1.76	13.3	75.0	1.00	237.	.969	38.2			304.	3.68	83.0	15.1	4.64	1.81	9.08	3.07	6.38	2.14	.855	
		74B	UF	5.60	.454	2.51	11.1	406.	5.29	438.	.266	32.2			587.	4.45	172.	12.5	9.64	3.12	4.57	1.84	17.7	3.07	1.57	
		74C	UF	5.64	.447	2.45	10.9	426.	5.51	190.	.300	32.0			290.	1.81	54.3	10.0	4.20	1.57	5.97	1.90	5.97	1.37	.521	
		76	UF	6.24	.723	1.00	15.0	100.	5.55	374.	.647	39.2			388.	2.96	120.	7.59	6.44	.555	10.4	3.27	10.6	1.88	3.49	
		66B	VE	9.27	1.02	3.68	21.0	485.	11.2	221.	.993	47.6			130.	4.26	127.	5.55	7.37	.055	20.5	5.42	54.4	2.04	1.98	
		66C	VE	7.76	.620	3.72	18.8	798.	5.58	270.	.757	43.5			122.	4.19	131.	.555	8.32	3.55	21.5	5.35	23.2	1.78	.616	
		69A	ML	6.47	.648	1.63	12.7	506.	3.85	144.	.273	37.5			90.0	3.16	97.8	.555	4.08	2.51	16.6	4.15	21.4	1.68	1.57	
		69B	ML	6.47	.606	2.21	11.5	437.	1.74	137.	.425	35.8			88.7	3.11	89.0	4.31	4.20	1.74	15.3	4.03	20.0	1.58	.620	
		63B	DE	6.03	.467	2.98	12.3	396.	7.07	256.	.705	31.7			371.	2.54	113.	7.56	5.89	2.04	9.94	2.99	1.11	10.6	1.87	11.3
		63A		5.81	.637	.555	14.3	378.	5.55	296.	1.07	33.1			328.	3.06	93.7	7.30	3.59	1.96	10.2	3.14	9.81	1.87	74.96	
		64C		5.69	.580	.555	13.8	370.	14.0	591.	.752	36.3			386.	2.74	105.	9.55	7.85	1.61	10.8	3.20	13.3	2.04	.851	
		64R		6.43	.537	2.88	13.3	378.	6.69	379.	.571	39.0			507.	2.52	148.	7.62	9.12	2.13	12.1	3.57	12.4	2.23	.740	
		64S		9.13	.680	3.02	23.5	648.	26.1	265.	.757	53.1			380.	2.21	115.	5.99	6.35	1.63	10.9	3.17	12.8	1.73	1.88	
		66D		4.50	.551	3.99	10.5	180.	.555	183.	.518	28.2			269.	2.90	121.	6.96	3.86	1.54	8.11	2.43	6.57	1.82	.778	
		66E		7.22	.916	2.14	15.5	601.	13.4	224.	.587	40.9			102.	3.66	53.8	.555	6.22	.555	13.5	3.69	16.6	1.75	.847	
		66H		8.17	.855	2.29	18.1	405.	12.1	209.	.337	45.5			96.7	3.64	52.4	6.50	8.61	1.67	13.7	3.83	14.2	1.77	2.08	

S F R E A L O M F D F I I F S N I F I O R I F E D

X I M Z O F A

Museo di provenienza dei campioni	Analisi effettuate a:	Codice del campione	Attribuzione di provenienza	Contenuto degli elementi in p.p.m. (tranne Fe ed Na in %)																							
				Sm	Lu	U	Th	Ba	As	Rb	Na	La	Co	Eu	Sb	Ce	Yb	Cr	Hf	Cs	Tb	Sc	Fe	Ta			
MUSEO DI SCIENZE E LETTERE FONDAZIONE FONDAZIONE FONDAZIONE FONDAZIONE FONDAZIONE FONDAZIONE FONDAZIONE FONDAZIONE FONDAZIONE	X I I I I I I I I I	66J		7.77	.652	3.47	16.9	536.	14.9	244.	.678	43.3															
		66K		112.	3.44	56.1	.555	9.53	1.70	15.2	4.02	1.34	19.8	1.80	1.54												
		66L		7.77	.783	1.96	17.5	1060.	23.4	212.	.777	41.7															
		66M		121.	3.62	186.	5.57	6.41	2.11	20.5	5.56	1.43	34.9	1.84	1.23												
		66N		8.76	.985	3.05	20.3	490.	7.87	224.	.997	48.7															
				121.	4.37	116.	.555	6.50	2.33	20.1	5.11	1.39	24.5	1.91	1.56												
				6.08	.727	2.80	16.4	783.	13.4	253.	.738	36.7															
				102.	2.82	183.	.555	7.50	1.60	21.5	5.86	1.51	26.7	1.45	2.44												
				5.31	.511	3.46	13.8	301.	1.11	447.	.785	33.3															
				312.	2.84	126.	7.56	5.97	2.24	10.3	2.97	.912	10.4	2.00	1.76												
		5.30	.715	1.71	14.4	340.	1.00	316.	.852	34.8																	
		356.	2.96	103.	7.29	3.77	2.59	10.3	3.06	.848	9.00	1.94	1.23														
		7.21	.866	2.91	16.9	304.	5.33	230.	.729	39.4																	
		103.	3.67	134.	5.55	6.96	2.54	19.6	5.37	1.46	20.7	1.67	1.28														

TAB. 1 - Valori della concentrazione degli elementi in tracce riportati desunti per attivazione neutronica presso il reattore del laboratorio indicato in seconda colonna. Per ogni campione, in ogni casella, la cifra superiore si riferisce all'elemento riportato più in alto, mentre la cifra inferiore a quello riportato più in basso. Per ogni campione, inoltre, è riportato il Museo di provenienza, il relativo codice attribuito e la originaria attribuzione di provenienza. Tale attribuzione è codificata ed i codici riportati hanno il seguente significato: FA = Faenza; FI = Firenze; SI = Siena; PA = Palermo; UF = Urbino (Fontana); VE = Venezia; ML = Montelupo fiorentino; DE = Deruta.

	FAENZA DI CONTROLLO	FAENZA EDIA	FIRENZE	DERUTA	MONTELUPO	SIENA	PALERMO	URBINO	VENEZIA	ABBONDANZA NATURALE
Sm	6,5 (0,5) (7,5%)	6,7 (1,4) (21,0%)	7,6 (2,5) (32,6%)	7,6 (2,0) (27,3%)	7,6 (2,0) (26,7%)	7,15 (0,86) (12,0%)	5,5 (0,5) (9,0%)	5,8 (0,4) (6,1%)	8,5 (1,1) (12,5%)	6,5
Lu	0,45 (0,08) (7,0%)	0,53 (0,14) (26,5%)	0,52 (0,15) (29,2%)	0,45 (0,06) (13,4%)	0,55 (0,14) (25,5%)	0,48 (0,05) (6,0%)	0,63 (0,14) (21,5%)	0,54 (0,16) (29,1%)	0,82 (0,28) (34,5%)	0,8
U	2,8 (0,2) (8,2%)	2,18 (0,99) (45,3%)	2,67 (1,82) (68,2%)	2,08 (1,81) (86,9%)	2,28 (0,69) (30,3%)	3,27 (0,09) (2,8%)	1,69 (0,43) (25,6%)	1,99 (0,86) (43,0%)	3,70 (0,03) (0,7%)	4
Th	14,0 (1,0) (7,2%)	13,78 (3,0) (21,8%)	14,5 (4,9) (33,9%)	12,1 (0,2) (1,7%)	11,9 (0,7) (5,8%)	18,6 (3,7) (20,0%)	12,1 (1,0) (8,5%)	12,3 (2,3) (18,7%)	19,9 (1,6) (7,8%)	11
Ba	373,0 (35,0) (9,5%)	466,0 (148,0) (31,8%)	445,0 (140,0) (31,6%)	424,0 (24,0) (5,7%)	416,0 (101,0) (24,4%)	378,0 (16,0) (4,1%)	150,0 (92,0) (61,7%)	310,0 (183,0) (58,8%)	641,0 (221,0) (34,5%)	300
As	10,0 (6,0) (59,7%)	4,7 (5,0) (101,7%)	10,3 (9,5) (92,2%)	(7,07)	2,8 (1,5) (53,5%)	13,6 (7,7) (56,8%)	12,0 (19,2) (160,5%)	5,45 (0,14) (2,56%)	8,4 (4,0) (47,4%)	4
Rb	163,0 (41,5) (25,5%)	163,0 (58,1) (35,6%)	264,0 (159,1) (60,4%)	174,0 (71,0) (41,1%)	138,0 (6,0) (4,0%)	181,0 (5,0) (2,7%)	226,0 (25,0) (11,2%)	334,0 (129,0) (38,5%)	246,0 (34,7) (14,1%)	300
%Na	0,28 (0,26) (26,0%)	0,81 (0,26) (32,6%)	0,86 (0,37) (43,1%)	0,84 (0,12) (14,1%)	0,47 (0,22) (46,6%)	1,0 (0,15) (14,5%)	0,83 (0,14) (16,5%)	0,4 (0,20) (50,0%)	0,88 (0,17) (19,1%)	2,4
La	35,3 (2,6) (7,2%)	35,0 (5,9) (16,9%)	38,4 (10,0) (26,2%)	33,5 (2,0) (5,9%)	35,9 (1,6) (4,3%)	43,5 (5,5) (12,7%)	33,6 (4,2) (12,5%)	34,5 (4,1) (11,9%)	45,6 (2,9) (6,4%)	16
Ca	75,0 (6,0) (7,8%)	103,0 (88,5) (85,9%)	300,0 (265,0) (88,3%)	169,0 (175,0) (103,7%)	83,0 (11,0) (13,4%)	82,0 (6,0) (7,4%)	333,0 (33,0) (10,0%)	422,0 (151,0) (35,9%)	126,0 (5,7) (4,5%)	46
Yb	1,88 (0,16) (8,8%)	1,83 (1,19) (65,6%)	2,96 (1,48) (50,0%)	(2,54)	3,14 (0,09) (1,1%)	1,98 (0,04) (2,1%)	3,06 (0,68) (22,4%)	3,0 (1,3) (43,0%)	4,22 (0,03) (1,2%)	2,7
Cr	125,0 (16,0) (12,7%)	104,0 (53,0) (50,5%)	127,0 (95,0) (74,2%)	142,0 (41,0) (28,9%)	93,4 (62,0) (6,7%)	109,0 (54,0) (49,1%)	75,3 (64,0) (11,2%)	115,0 (59,0) (51,0%)	129,0 (3,0) (2,2%)	200
Hf	3,5 (0,4) (10,8%)	3,8 (1,8) (46,0%)	7,0 (4,0) (59,2%)	5,15 (2,09) (40,6%)	2,9 (2,0) (70,6%)	4,0 (1,0) (25,0%)	12,3 (4,1) (33,5%)	12,5 (2,5) (20,0%)	3,1 (3,5) (115,7%)	4,5
Ca	6,3 (1,3) (20,6%)	5,9 (1,7) (28,3%)	8,4 (4,0) (48,2%)	7,0 (1,0) (14,4%)	5,4 (2,1) (39,6%)	7,9 (1,2) (15,2%)	3,9 (0,8) (20,0%)	6,8 (2,7) (40,5%)	7,8 (0,7) (8,6%)	7,0
Tb	1,28 (0,56) (43,8%)	1,17 (0,67) (57,3%)	2,3 (1,7) (71,7%)	(2,04)	2,12 (0,55) (25,6%)	1,04 (0,12) (11,3%)	1,34 (0,85) (63,1%)	1,75 (1,29) (73,9%)	1,80 (2,47) (137,1%)	0,9
Sc	16,9 (1,3) (7,9%)	15,1 (4,9) (32,5%)	15,2 (7,4) (48,8%)	18,9 (7,8) (41,1%)	18,2 (4,0) (22,0%)	12,8 (4,3) (33,4%)	8,2 (0,6) (7,0%)	10,5 (4,6) (43,9%)	21,0 (0,7) (3,4%)	5,0
%Fe	4,2 (0,3) (8,0%)	4,0 (1,0) (25,0%)	4,2 (1,9) (44,6%)	4,7 (1,5) (31,8%)	4,7 (1,0) (21,7%)	3,7 (1,0) (27,8%)	2,8 (0,3) (10,2%)	3,2 (1,3) (41,1%)	5,39 (0,04) (0,9%)	5,0
Ta	1,0 (0,1) (10,2%)	1,13 (0,36) (31,5%)	1,36 (0,63) (46,6%)	1,34 (0,20) (15,1%)	1,25 (0,23) (18,4%)	0,99 (0,09) (8,7%)	0,96 (0,12) (12,5%)	1,06 (0,68) (63,6%)	1,57 (0,17) (10,8%)	2,1
Co	18,3 (1,8) (9,75%)	17,7 (6,3) (35,3%)	16,2 (7,6) (46,9%)	17,7 (6,2) (35,0%)	21,8 (2,0) (9,3%)	15,5 (3,3) (21,0%)	6,0 (0,24) (4,0%)	11,4 (5,9) (51,7%)	38,8 (22,0) (56,9%)	4
Eu	1,43 (0,09) (6,5%)	1,41 (0,27) (19,3%)	1,9 (0,9) (47,7%)	1,68 (0,17) (10,0%)	1,62 (0,05) (3,2%)	1,26 (0,02) (1,7%)	1,96 (0,20) (10,3%)	2,1 (0,9) (41,4%)	1,91 (0,18) (9,6%)	1,1
Sb	1,8 (0,8) (47,1%)	2,38 (1,84) (77,1%)	2,1 (1,9) (89,6%)	34,3 (37,6) (110,0%)	1,14 (0,48) (42,2%)	1,9 (0,8) (42,9%)	1,1 (0,8) (70,3%)	1,86 (1,50) (80,9%)	1,30 (0,9) (75,0%)	1,0

TAB. 2 - Valori medi del contenuto degli elementi indicati entro le campionature divise secondo i luoghi di supposta provenienza. I valori riportati sono in p.p.m., tranne quelli relativi ad Na ed Fe che sono riportati come %. Nell'ultima colonna, a destra, sono riportati i valori medi del contenuto dei medesimi elementi nella crosta terrestre. I valori tra parentesi sotto il dato relativo a ciascun elemento sono nell'ordine, dall'alto verso il basso, la deviazione standard e l'errore %.

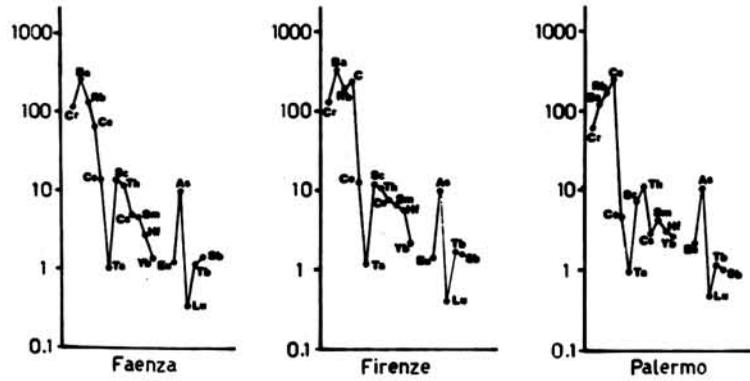


FIG. 1 - Spettri compositivi tratti dai valori di tab. 2 e relativi ai campioni dei siti di attribuzione indicati al piede.

terre rare, soprattutto in relazione al fatto che esse sono di scarso interesse industriale.

Per quanto riguarda il Cerio le conoscenze sul comportamento chimico e geochimico, pur scarse, sono maggiori. Innanzitutto è l'unico elemento delle terre rare capace di avere tetravalenza in soluzione acquosa. In natura si trova prevalentemente in fasi minerali quali:

allanite: del gruppo dell'epidoto (tale gruppo è una importante fase minerale di rocce di metamorfismo regionale in rocce acide). La allanite, minerale accessorio di rocce granitiche, può contenere fino a 600 ppm di U e fino al 2% di Th.

monazite: $(Ce, La, Th) PO_4$, minerale analogo allo xenotimo YPO_4 . È un minerale presente prevalentemente in rocce granitiche o sienitiche, generalmente di derivazione pegmatitica.

bastnaesite: $(Ce, La) CO_3F$, presente in agglomerati pegmatitici.

cerianite: CeO_2 , che si accompagna a Thorianite e si trova in zone pegmatitiche.

somarskite: del gruppo della columbite e pure essa si trova

in agglomerati pegmatitici.

È pertanto assai presumibile che al di là della definizione spicciola del chimismo praticamente impossibile nei vari nuclei a suo tempo formatesi, il Cerio abbia seguito un certo chimismo od un altro in relazione ad un confine di carattere acido-basico del magma in raffreddamento entro cui si trovava, venendosi poi a trovare in quantità maggiori o minori entro siti rocciosi argillosi.

I vari elementi viaggiano attraverso il fluido acquoso sia come costituenti atomici di corpuscoli cristallini od amorfi, sia sottoforma di ioni disciolti. A seconda dello stato di ossidazione il Cerio può entrare a far parte di particolari composti in associazione ad altri ioni soprattutto in zone di trasformazione idrotermali. Se tali composti vanno a costituire frazioni solide, molto presumibilmente esse sono riconducibili alle molecole tipiche dei minerali indicati in precedenza; se invece gli ioni Cerio viaggiano disciolti, essi si trovano sottoforma complessata, generalmente per agenti di decomposizione organica, vegetale o da scisti (acidi organici, gruppi nitroammonici, ecc.). Il Cerio e le altre terre rare possono, quindi, anche divenire sostituenti

TAB. 3 - Esposizione dei gruppi geochimici che hanno mostrato utili correlazioni fra gli elementi partecipanti. I valori tra parentesi sono i raggi ionici espressi in Å. Con r.e. si intende la serie delle terre rare (iniziate con La^{3+} e terminate con Lu^{3+}).

Gruppi geochimici interessati nel lavoro							
Gruppo del sodio e del calcio		Gruppo dei metalli trivalenti		Gruppo dello Zirconio e dell'Hafnio		Gruppo del Magnesio e del Ferro bivalente	
Na ⁺	(0,97)	Al ³⁺	(0,51)	Zr ⁴⁺	(0,79)	Mg ²⁺	(0,66)
Ca ²⁺	(0,99)	Ga ³⁺	(0,62)	Hf ⁴⁺	(0,78)	Fe ²⁺	(0,74)
La ³⁺	(1,14)	Co ³⁺	(0,63)	Ce ⁴⁺	(0,94)	Mn ²⁺	(0,80)
r.e.		Fe ³⁺	(0,64)	Th ⁴⁺	(1,02)	Co ²⁺	(0,72)
Lu ³⁺	(0,85)	Mn ³⁺	(0,66)	U ⁴⁺	(0,97)	Ni ²⁺	(0,69)
Sc ³⁺	(0,81)	Cr ³⁺	(0,63)	La ³⁺	(1,14)	Cu ²⁺	(0,69)
Y ³⁺	(0,93)	V ³⁺	(0,74)	Ce ³⁺	(1,07)	Zn ²⁺	(0,74)
		Ti ³⁺	(0,76)	Lu ³⁺	(0,85)	Cd ²⁺	(0,97)
		Ti ⁴⁺	(0,68)	Tb ⁴⁺	(0,81)	Ca ²⁺	(0,99)
				Sc ³⁺	(0,81)	Li ⁺	(0,68)
				Y ³⁺	(0,93)		

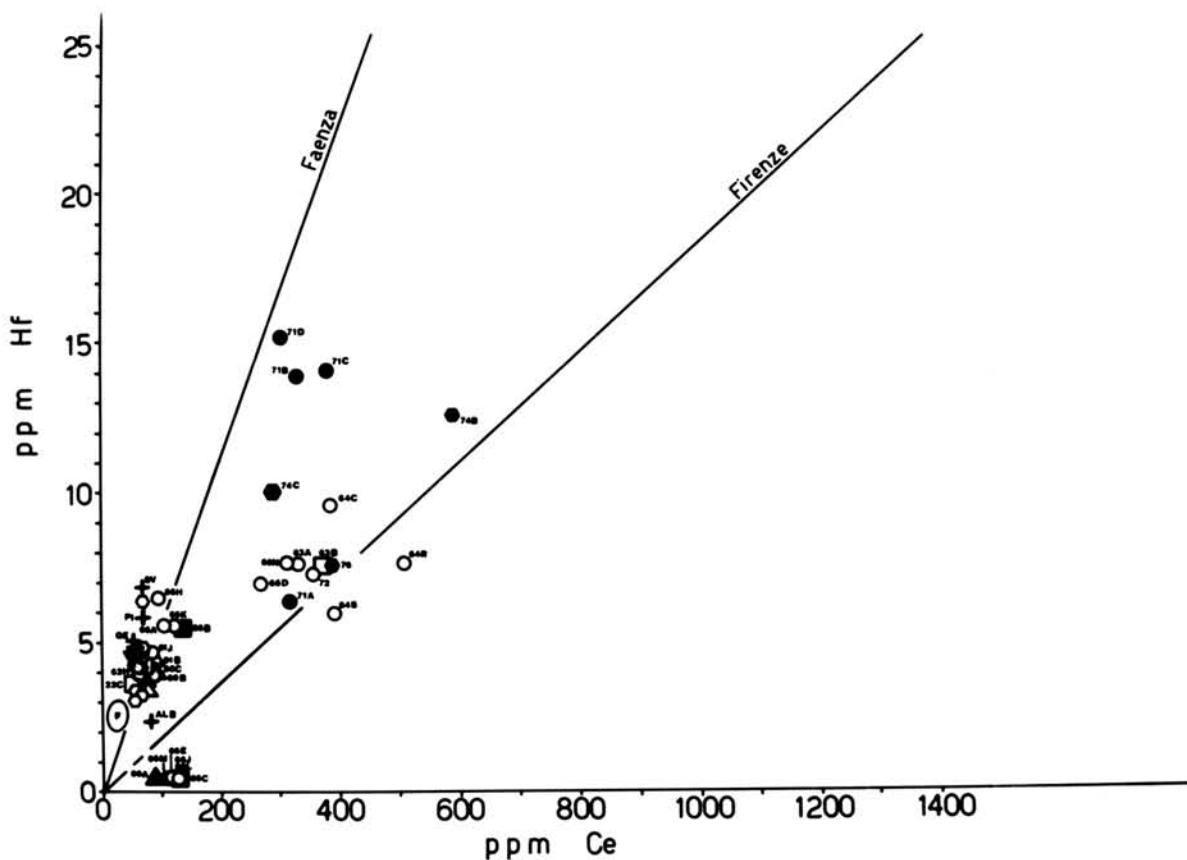
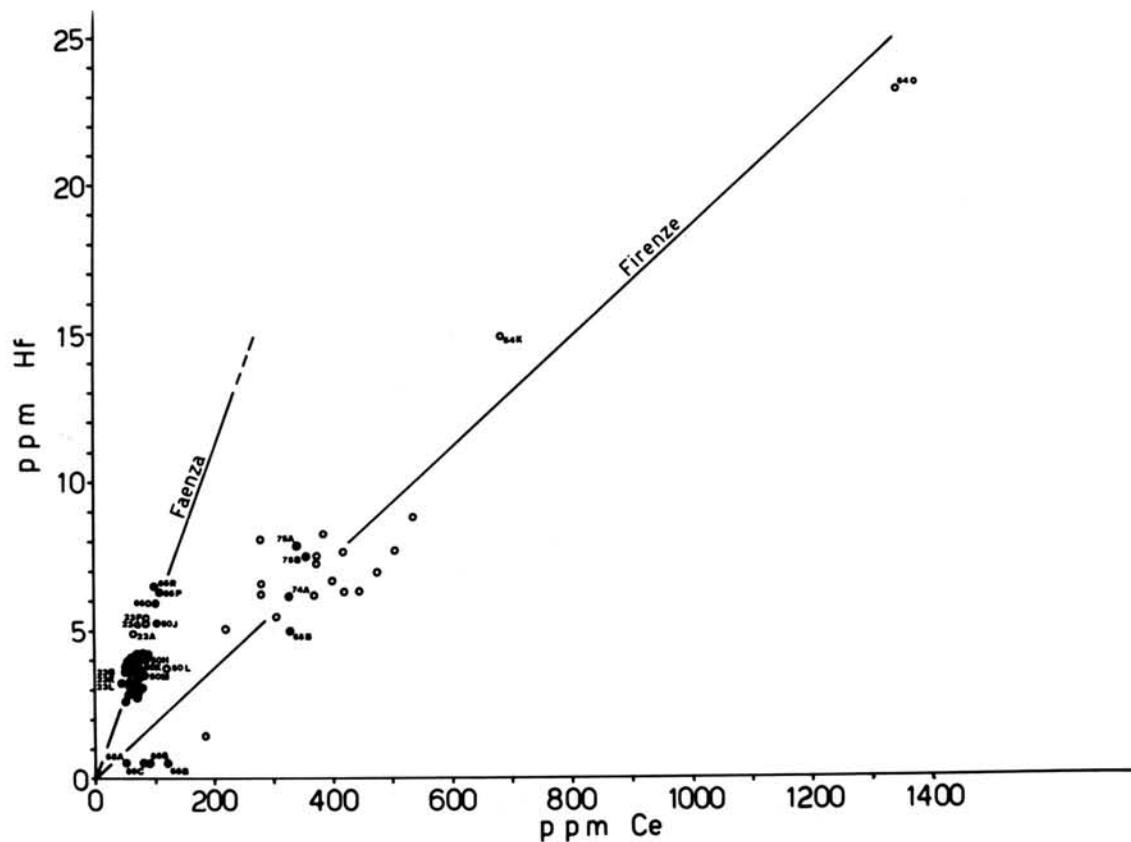


FIG. 2 - Correlazione fra il contenuto in Hf ed in Ce.

a) grafico relativo al posizionamento dei soli campioni faentini e fiorentini.

I simboli utilizzati si riferiscono rispettivamente: ● per Faenza; ○ per Firenze. Tali simboli saranno i medesimi per le successive

figure. Sono riportati, inoltre, i codici dei campioni che seguono andamenti opposti. Sono state tracciate le rette medie identificandole con la appartenenza a Faenza e Firenze confidando sulla buona validità di attribuzione sulla maggiore parte dei campioni.

Le pendenze calcolate sono: per la retta di Faenza $p_A=0,0463$ e per quella di Firenze $p_B=0,0184$ mentre il rapporto fra le abbondanze medie dei due elementi è $p_C=0,0978$. Il significato di p_A , p_B , p_C , resta inalterato anche per tutti gli altri grafici e si intende come numero puro ottenuto per rapporto omogeneo ppm/ppm.

b) Grafico relativo al posizionamento degli altri campioni studiati in questo lavoro per ciascuno dei quali è stato riportato il relativo codice. Vengono ritracciate le rette calcolate per la costituzione del grafico a). Sono stati adottati simboli diversi per ogni sito di attribuzione, onde avere un immediato inquadramento del loro posizionamento, come sotto indicato:

○ Arezzo e Lione ● Urbino - Fontana ○ non attribuiti ● Palermo □ Deruta ■ Venezia △ Siena ▲ Montelupo ▼ Pesaro

+ alto tirrenici (a fianco è indicata la provenienza con SV=Savona; PI=Pisa; GE=Genova; ALB=Albisola)

F Campioni faentini relativi a scarti di fornace presi in considerazione in un precedente lavoro degli Autori (BOJANI *et al.*). L'area rappresentata corrisponde a quella entro la quale detti campioni sono dispersi.

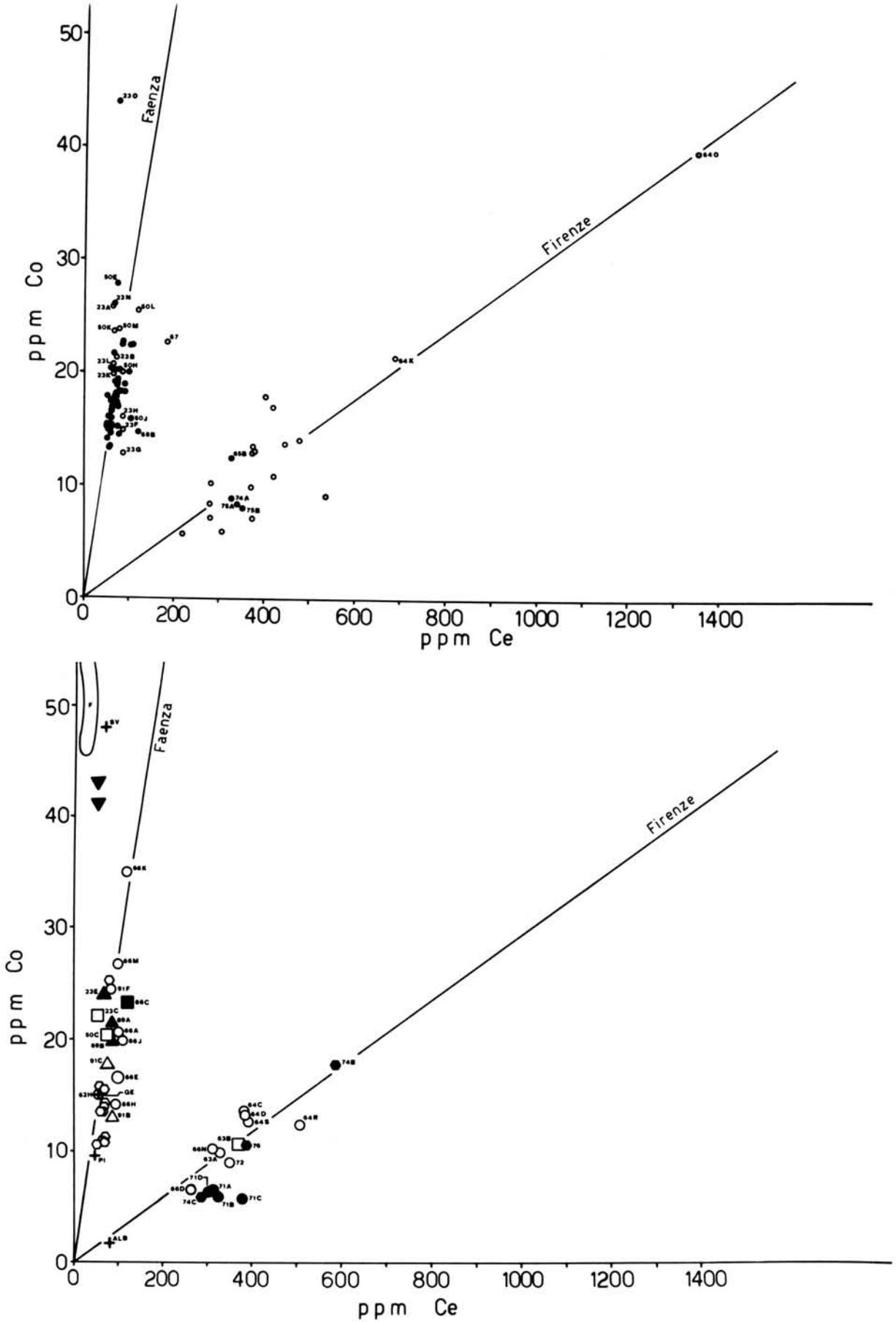


FIG. 3 - Correlazione fra il contenuto in Co e Ce.

a) grafico relativo al posizionamento dei soli campioni faentini e fiorentini.

$p_A = 0,2667$; $p_B = 0,0295$; $p_C = 0,5000$

b) grafico relativo al posizionamento degli altri campioni.

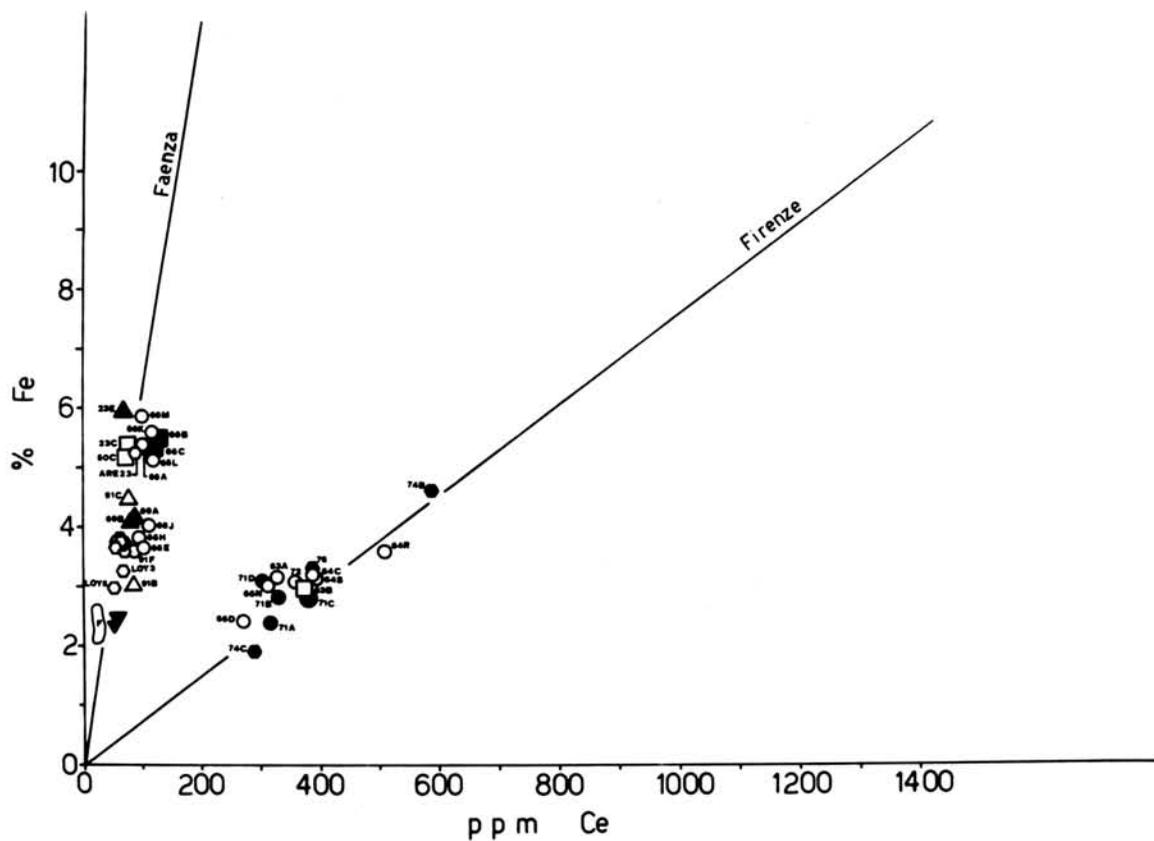
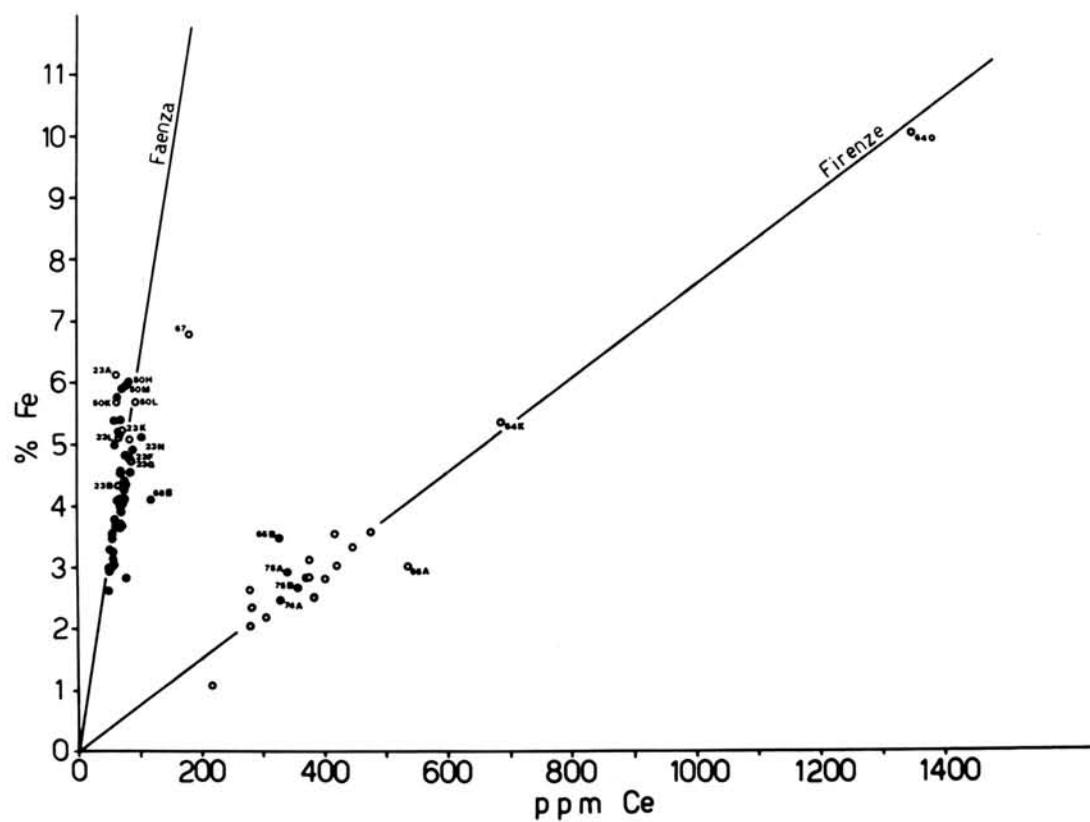


FIG. 4 - Correlazione fra il contenuto in Ce e Fe
 a) grafico relativo al posizionamento dei soli campioni faentini e fiorentini
 $p_A = 0,0925$; $p_B = 0,0075$; $p_C = 0,1086$
 b) grafico relativo al posizionamento degli altri campioni

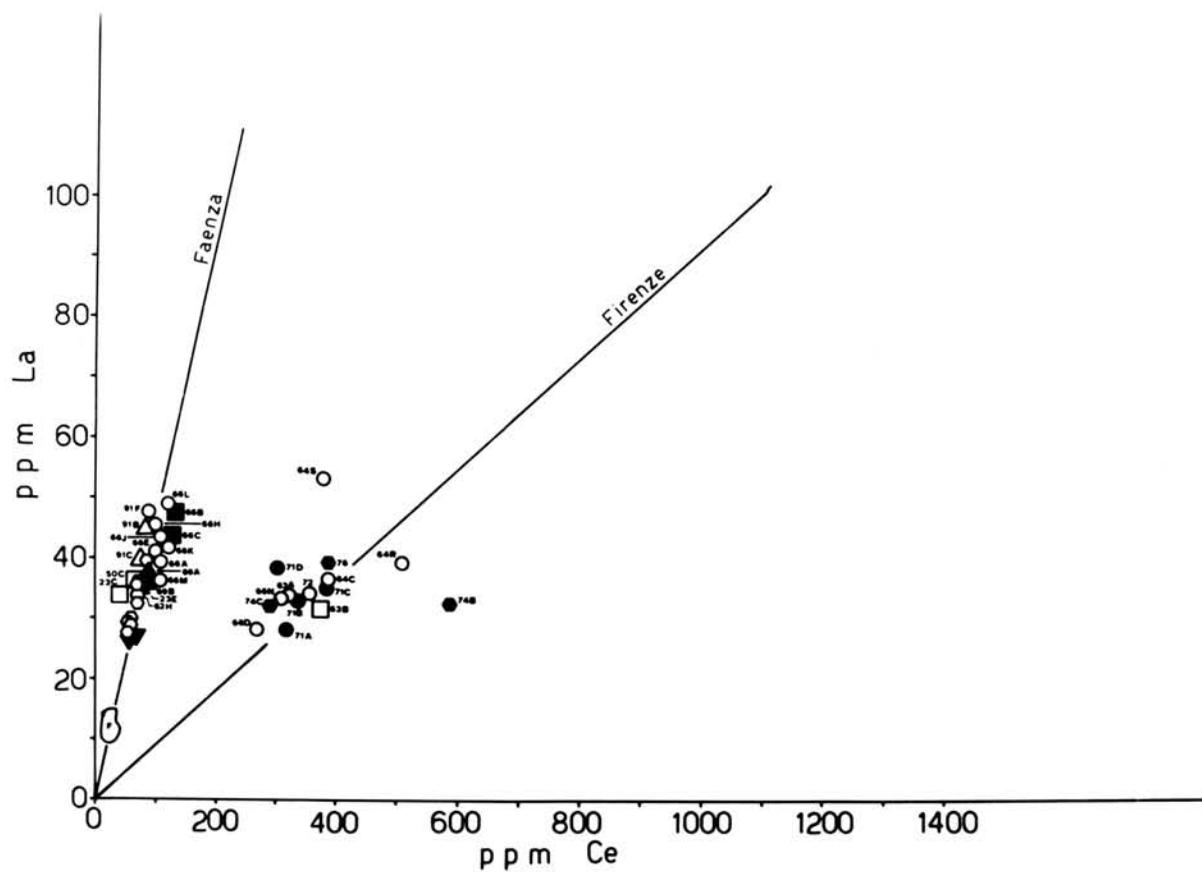
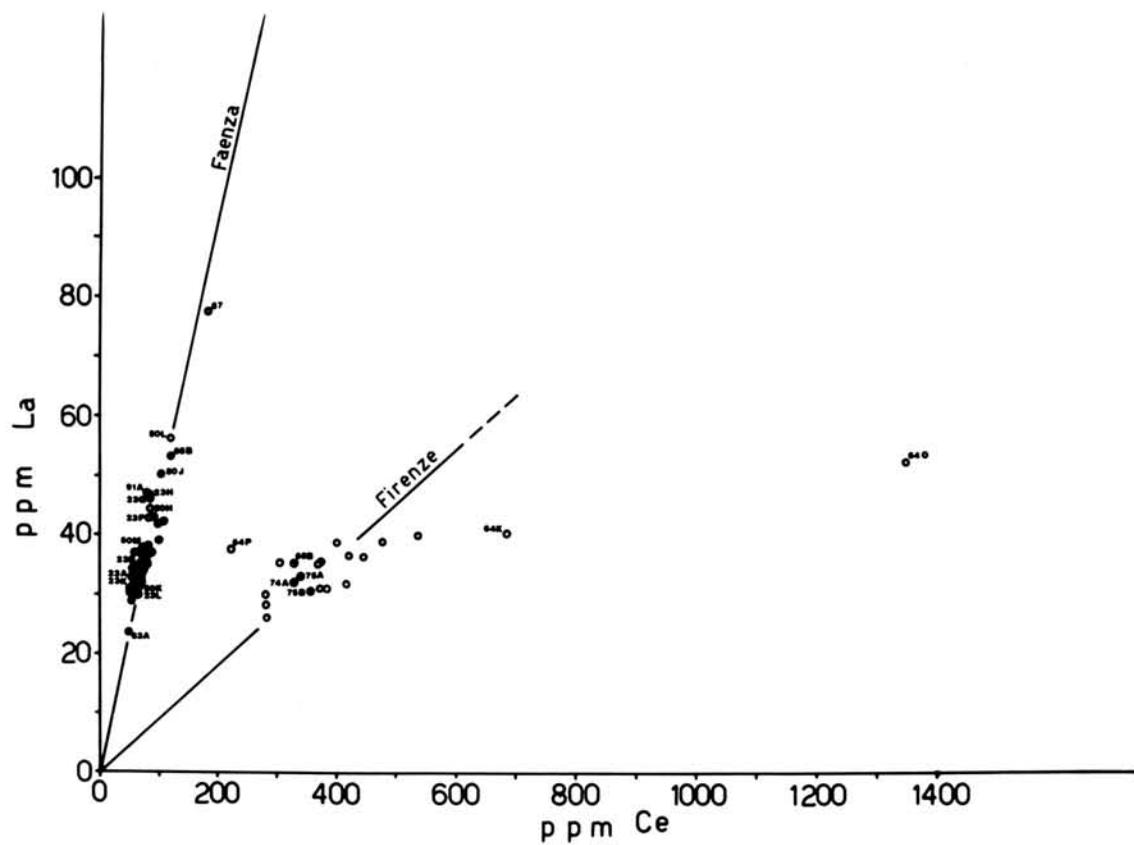


FIG. 5 - Correlazione fra il contenuto in Ce e La
 a) grafico relativo al posizionamento dei soli campioni faentini e fiorentini
 $p_A = 0,4500$; $p_B = 0,0909$; $p_C = 0,3900$
 b) grafico relativo al posizionamento degli altri campioni

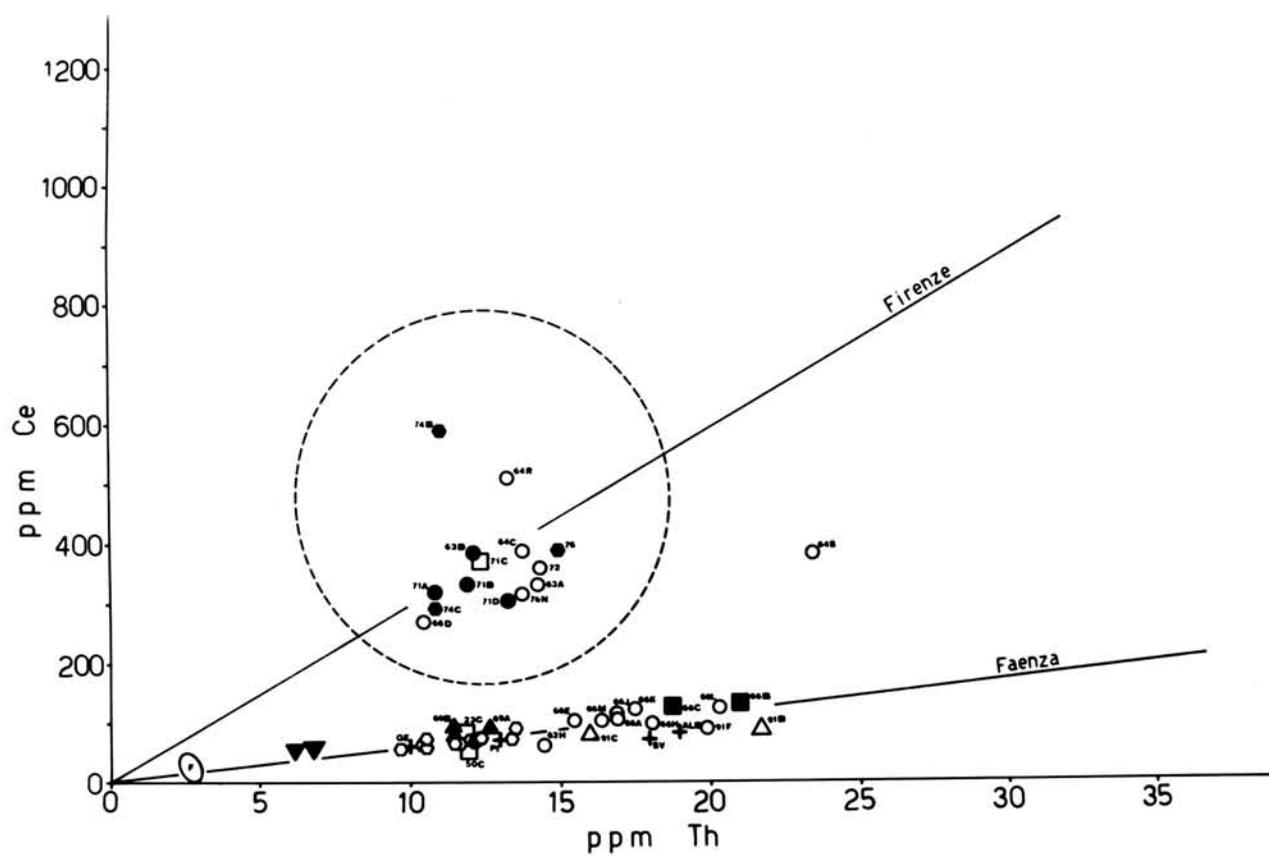
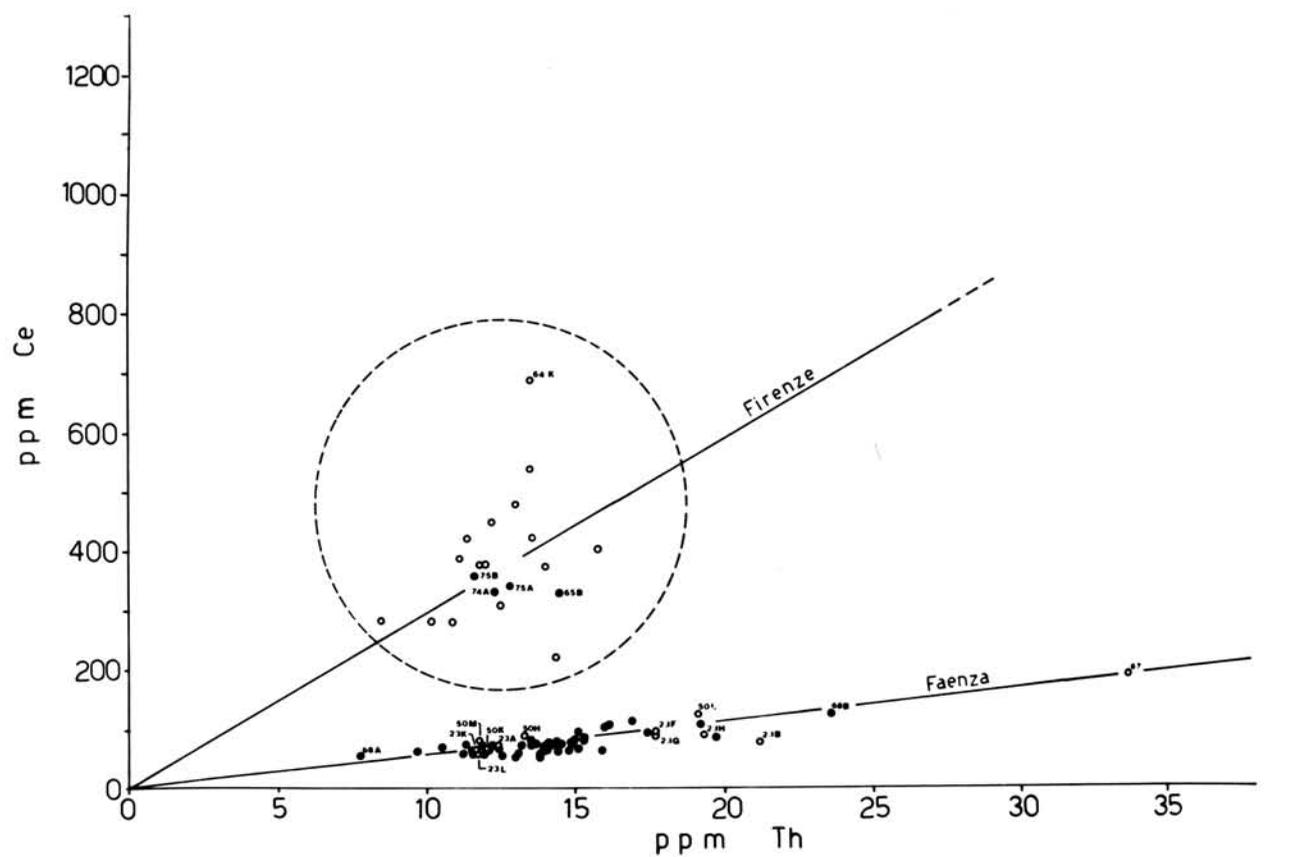


FIG. 6 - Correlazione fra il contenuto in Ce e Th
 a) grafico relativo al posizionamento dei soli campioni faentini e fiorentini
 $p_A = 29,5456$; $p_B = 5,5556$; $p_C = 4,1800$
 b) grafico relativo al posizionamento degli altri campioni

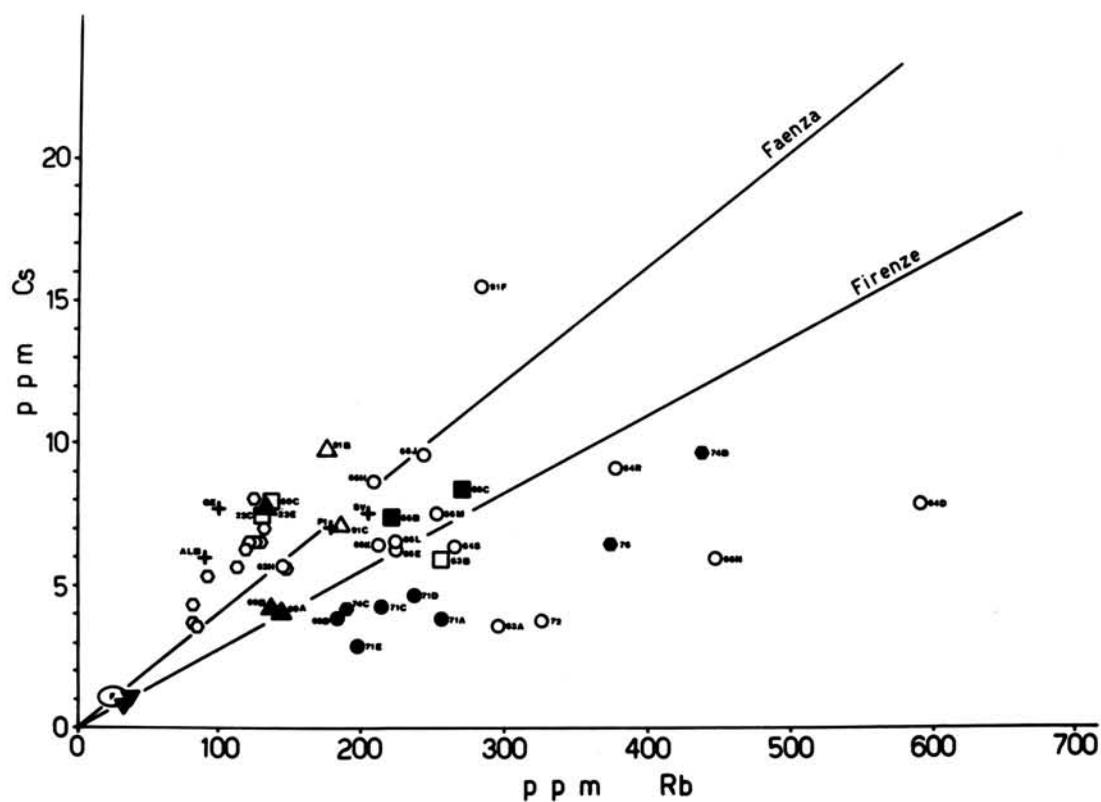
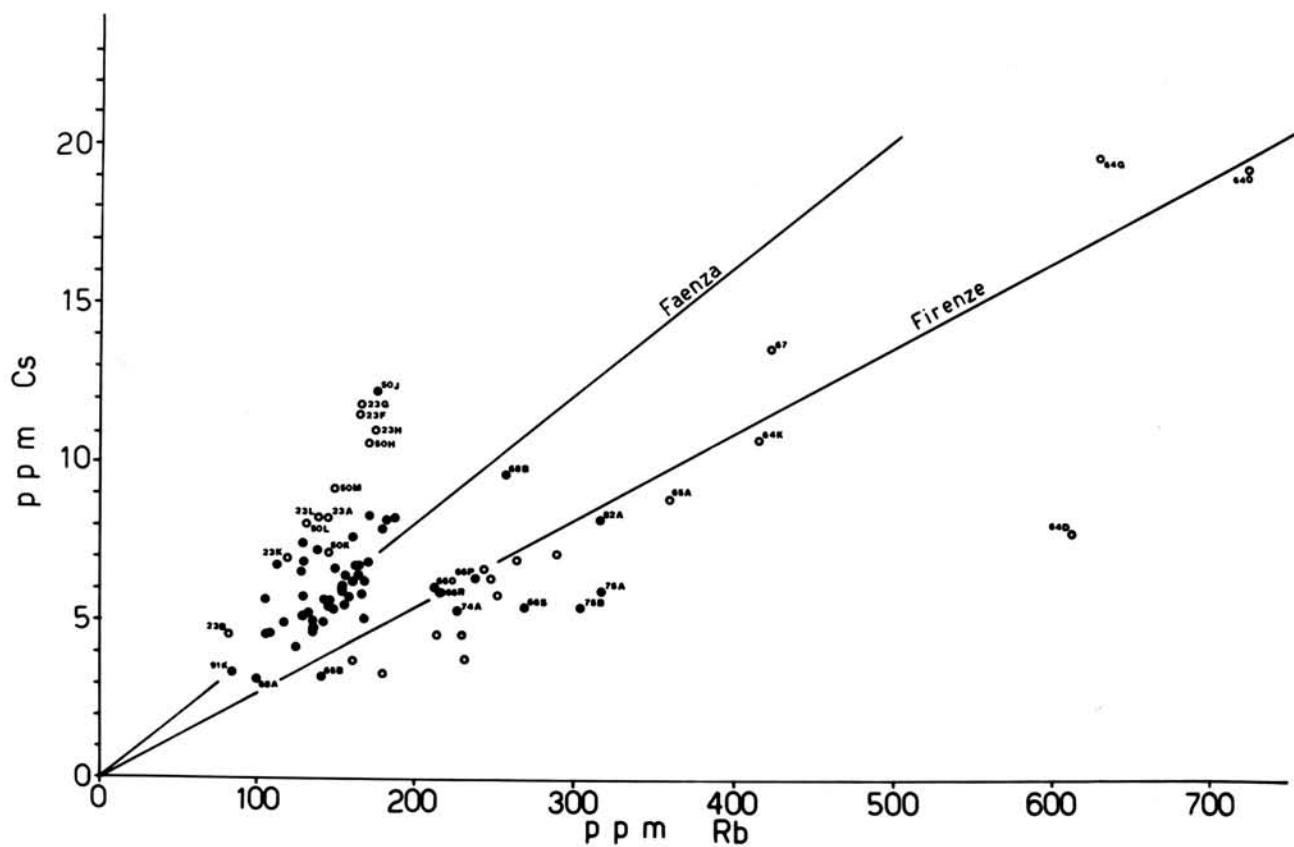


FIG. 7 - Correlazione fra il contenuto in Cs e Rb
 a) grafico relativo al posizionamento dei soli campioni faentini e fiorentini
 $p_A = 0,0402$; $p_B = 0,0271$; $p_C = 0,0233$
 b) grafico relativo al posizionamento degli altri campioni

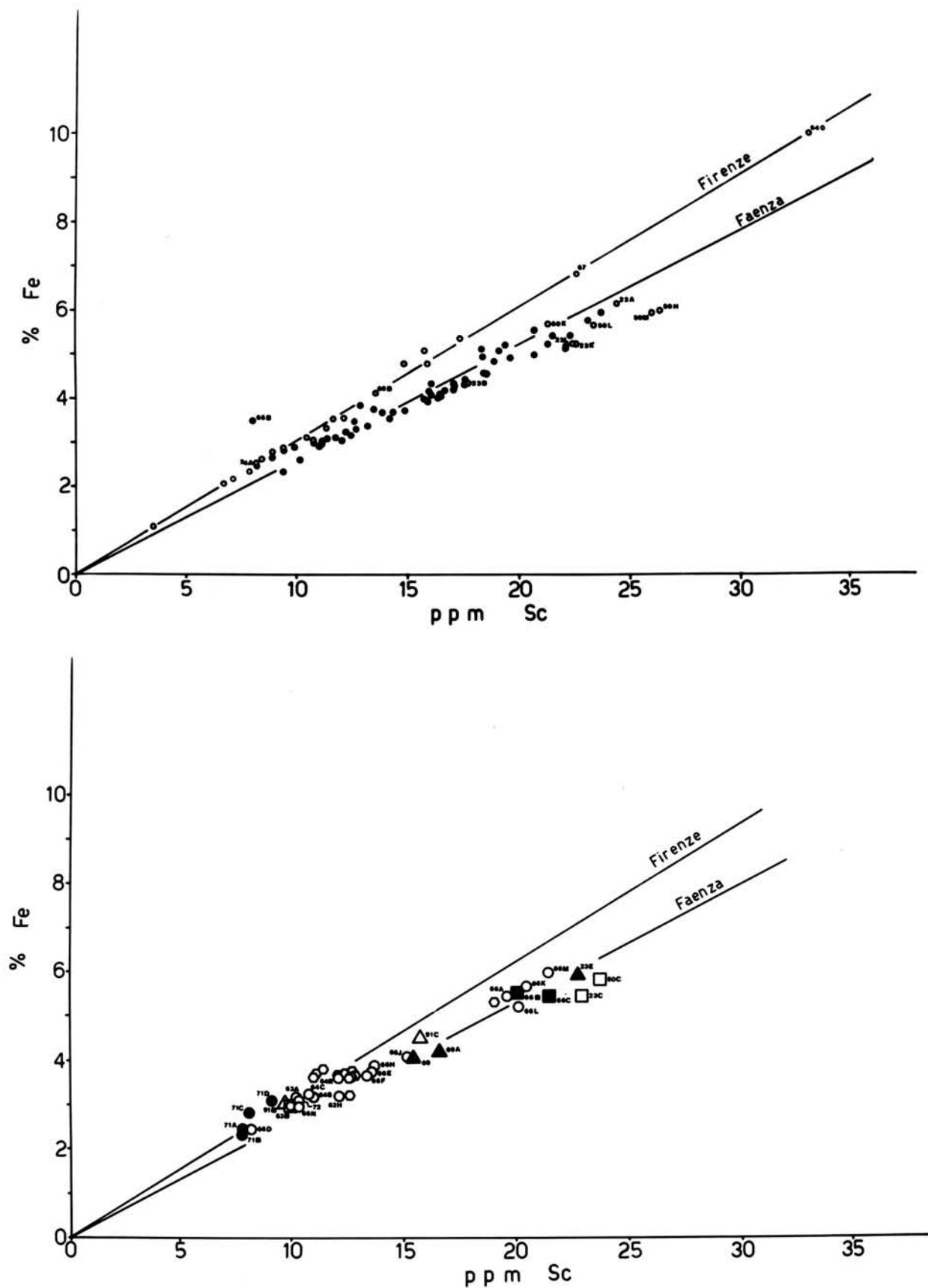


Fig. 8 - Correlazione fra il contenuto in Fe e Sc.
 a) grafico relativo al posizionamento dei soli campioni faentini e fiorentini
 $p_A = 0,2600 \times 10^{-4}$; $p_B = 0,3036 \times 10^{-4}$; $p_C = 1,0000 \times 10^{-4}$
 b) grafico relativo al posizionamento degli altri campioni

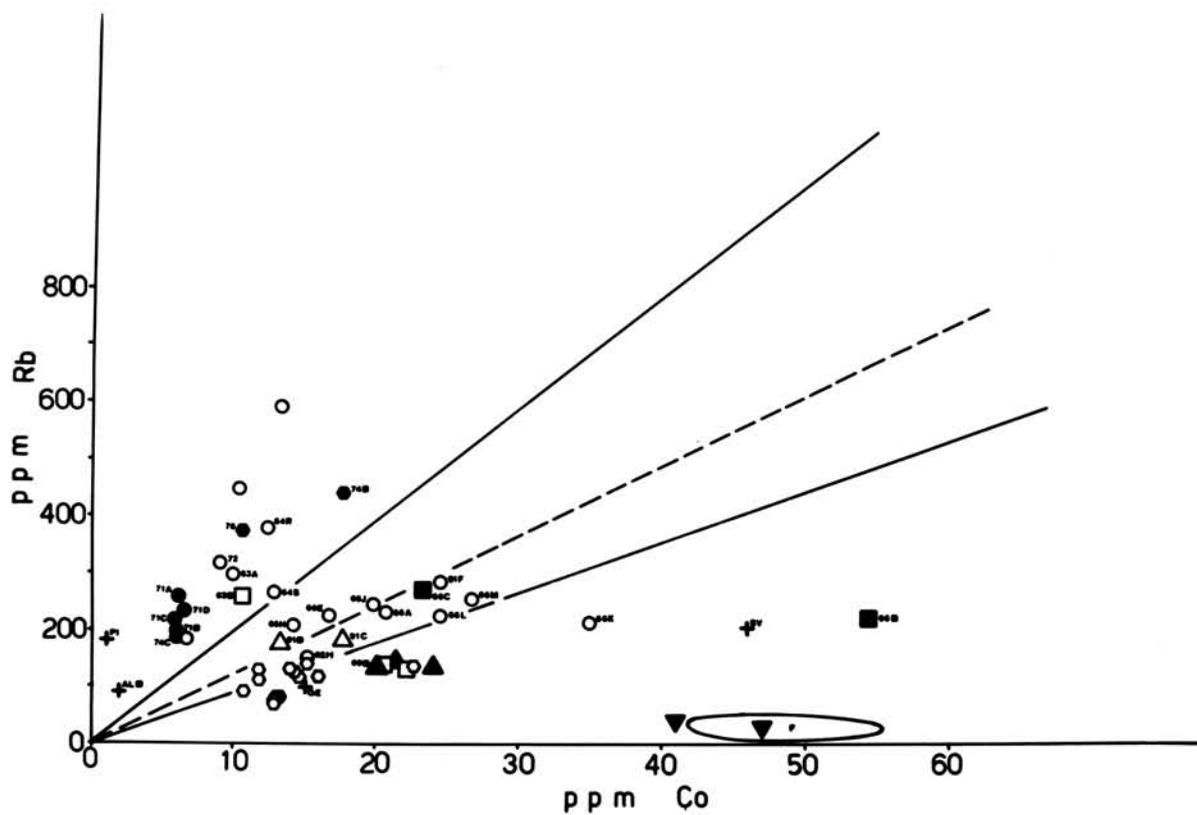
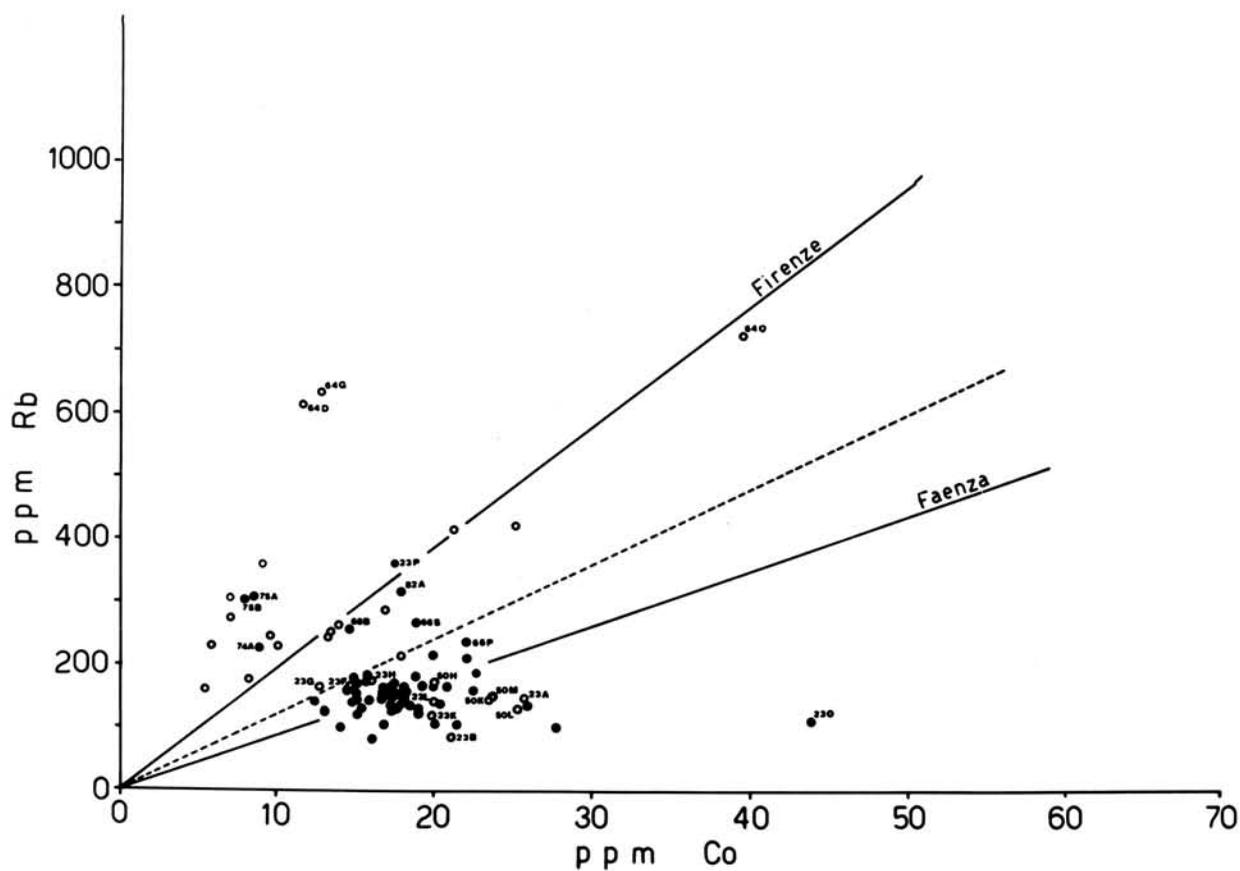


FIG. 9 - Correlazione fra il contenuto in Rb e Co
 a) grafico relativo al posizionamento dei soli campioni faentini e fiorentini
 $p_A = 8,750$; $p_B = 19,3182$; $p_C = 13,044$
 b) grafico relativo al posizionamento degli altri campioni

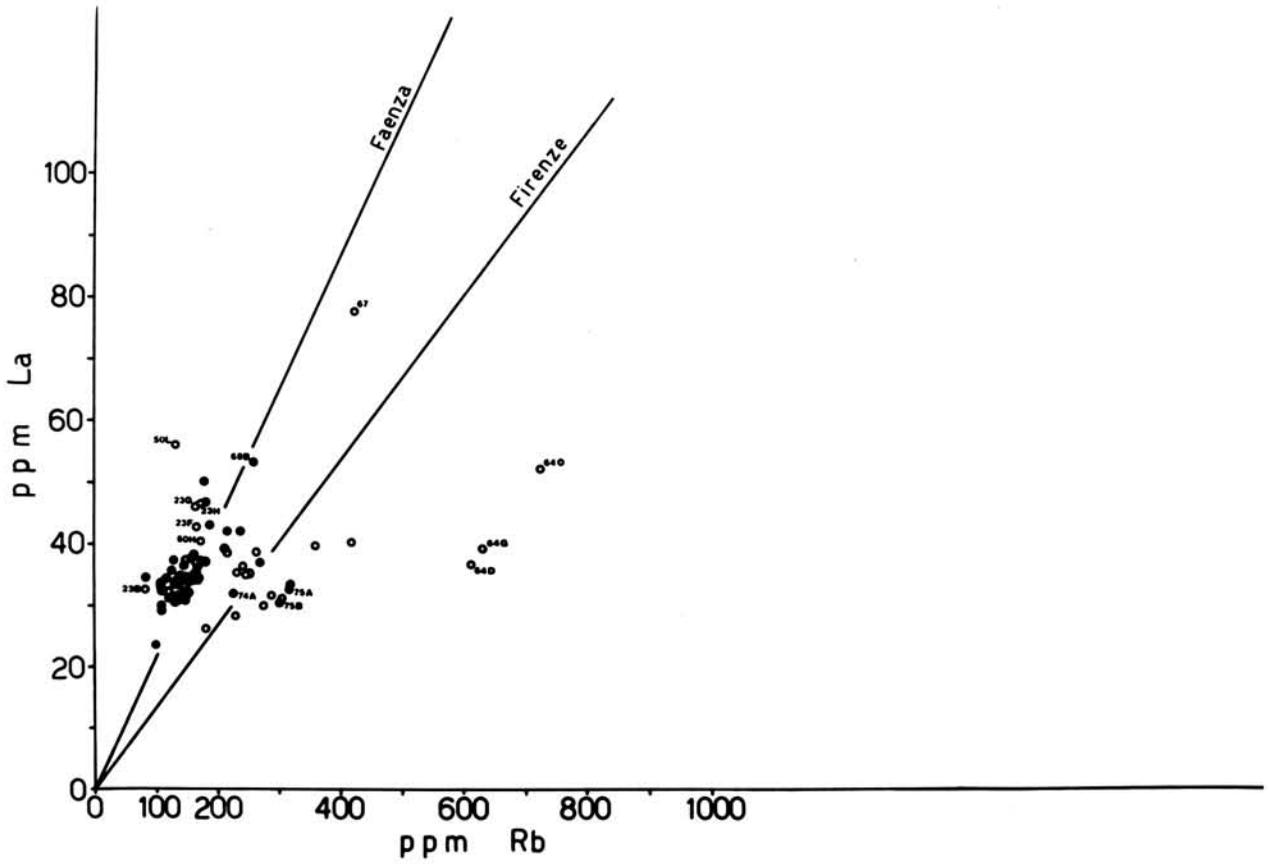


FIG. 10 - Correlazione fra il contenuto in La e Rb
 $p_A = 0,2500$; $p_B = 0,1333$; $p_C = 0,0760$

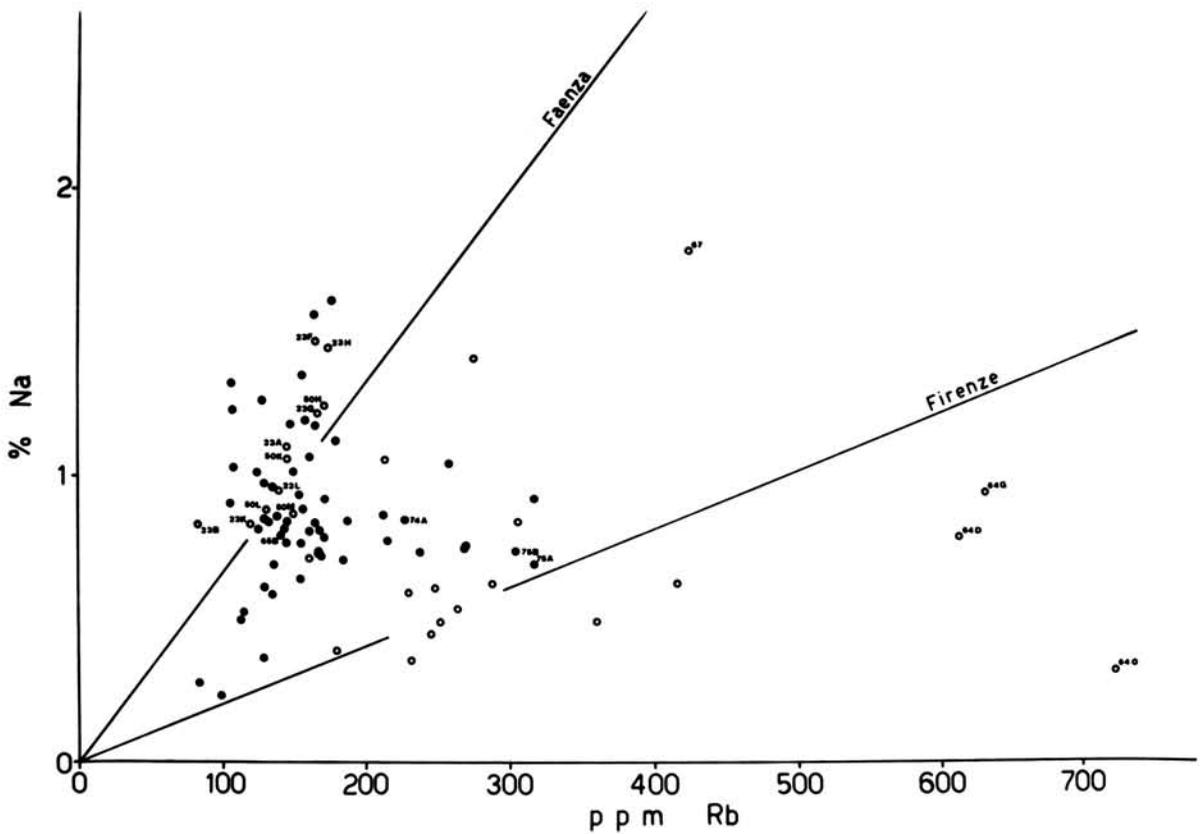


FIG. 11 - Correlazione fra il contenuto in Na e Rb
 $p_A = 0,0066 \times 10^{-4}$; $p_B = 0,0021 \times 10^{-4}$; $p_C = 0,8360 \times 10^{-4}$

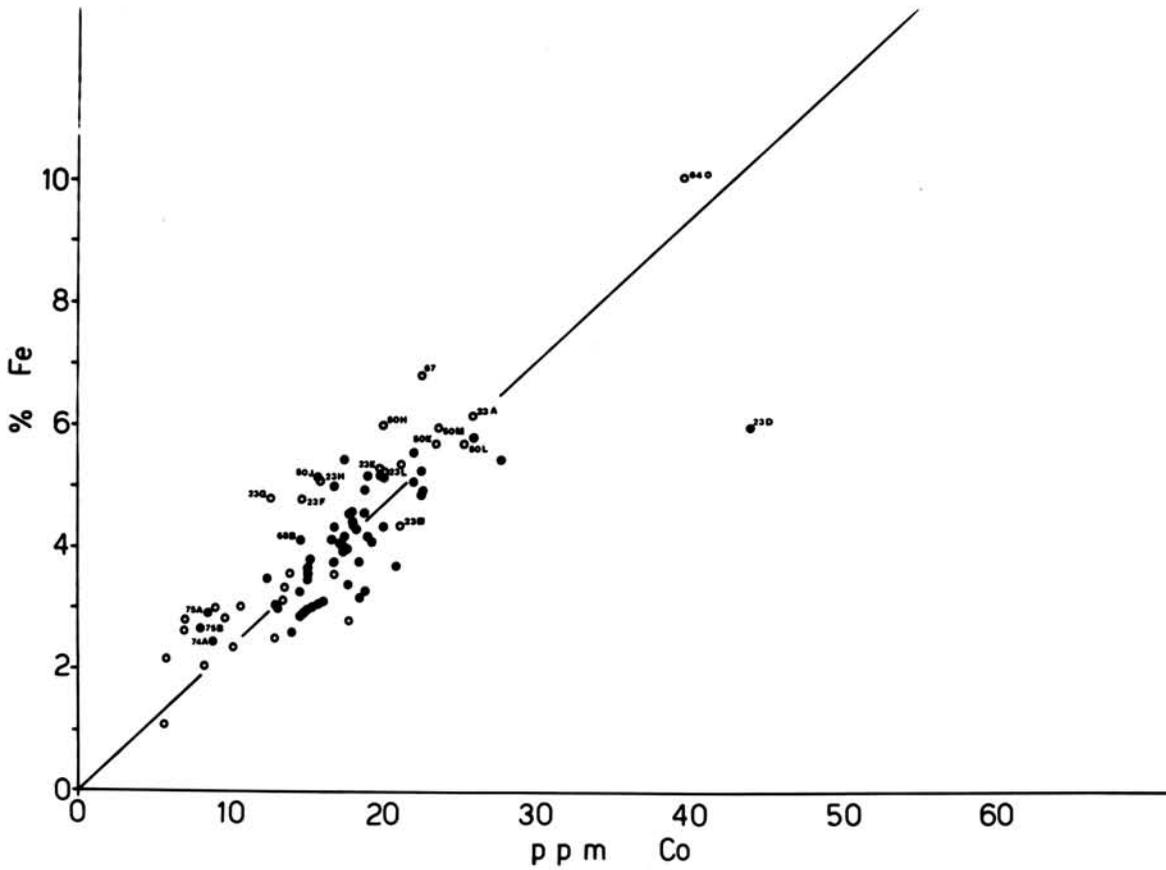


FIG. 12 - Correlazione fra il contenuto in Fe e Co
 $P_A = P_B = 0,2333 \times 10^4$; $p_C = 0,2174 \times 10^4$

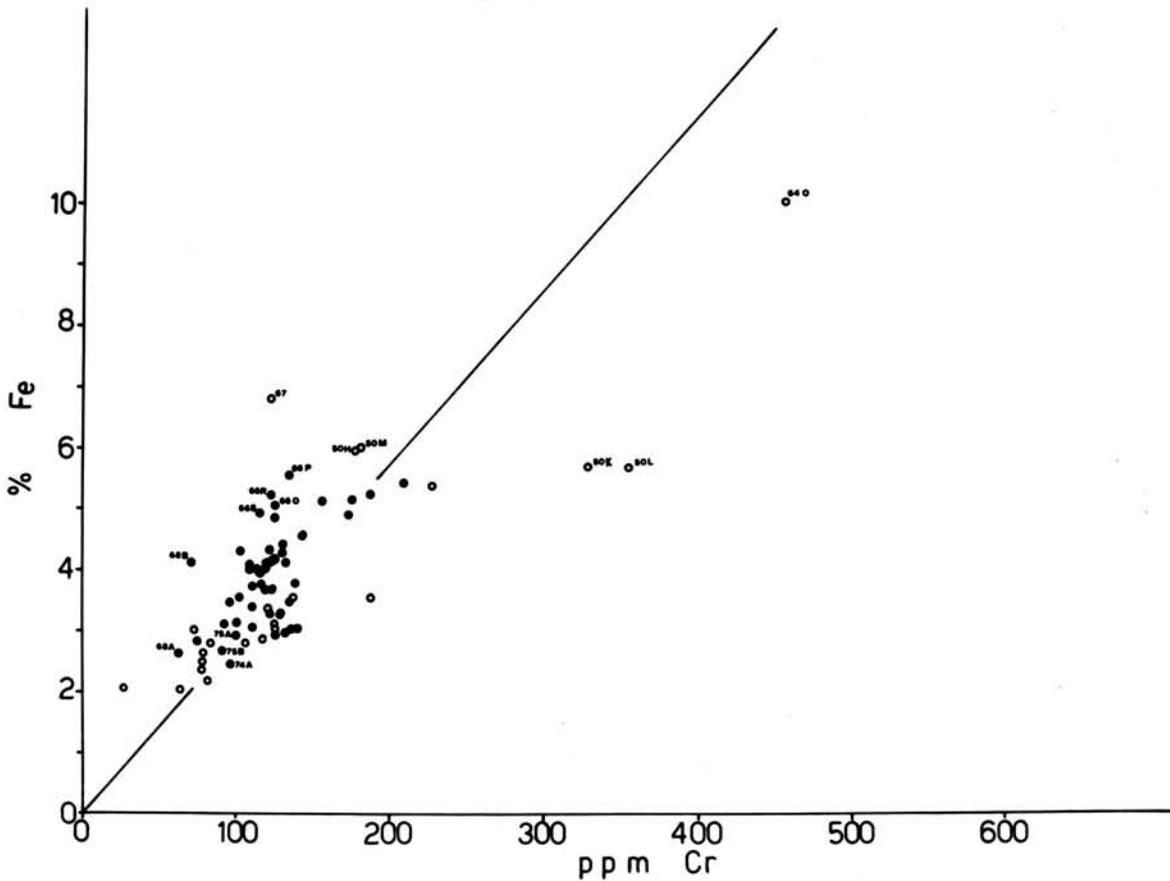


FIG. 13 - Correlazione fra il contenuto in Fe e Cr
 $P_A = P_B = 0,0283 \times 10^4$; $p_C = 0,2174 \times 10^4$

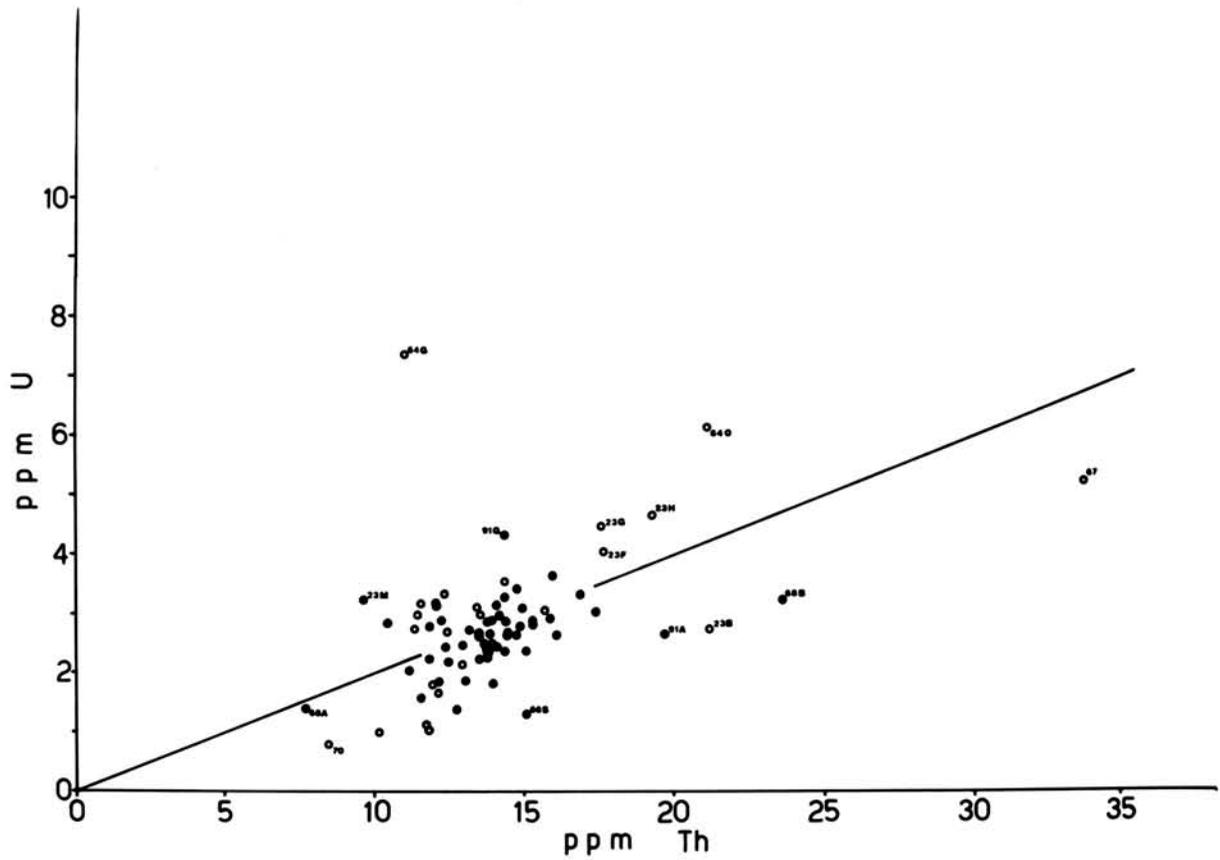


FIG. 14 - Correlazione fra il contenuto in U e Th
 $P_A = P_B = 0,1996$; $P_C = 0,6087$

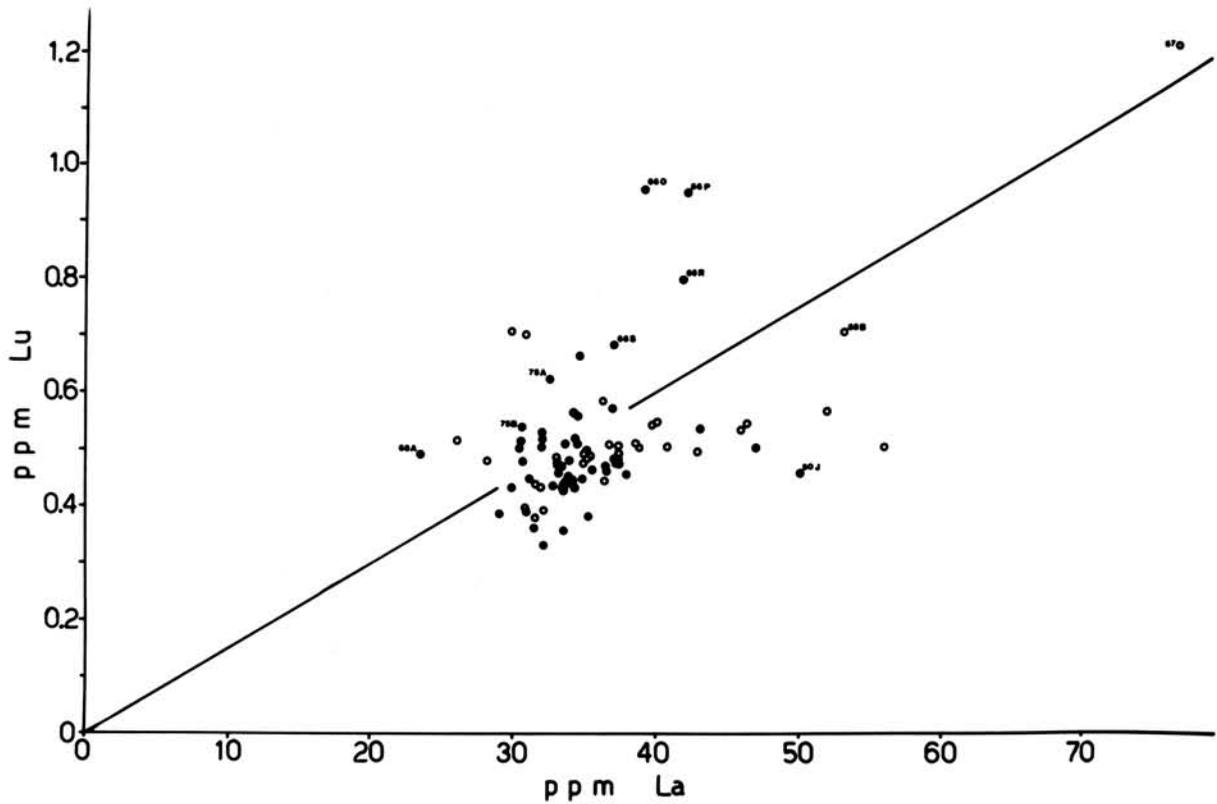


FIG. 15 - Correlazione fra il contenuto in Lu e La
 $P_A = P_B = 0,0149$; $P_C = 0,081$

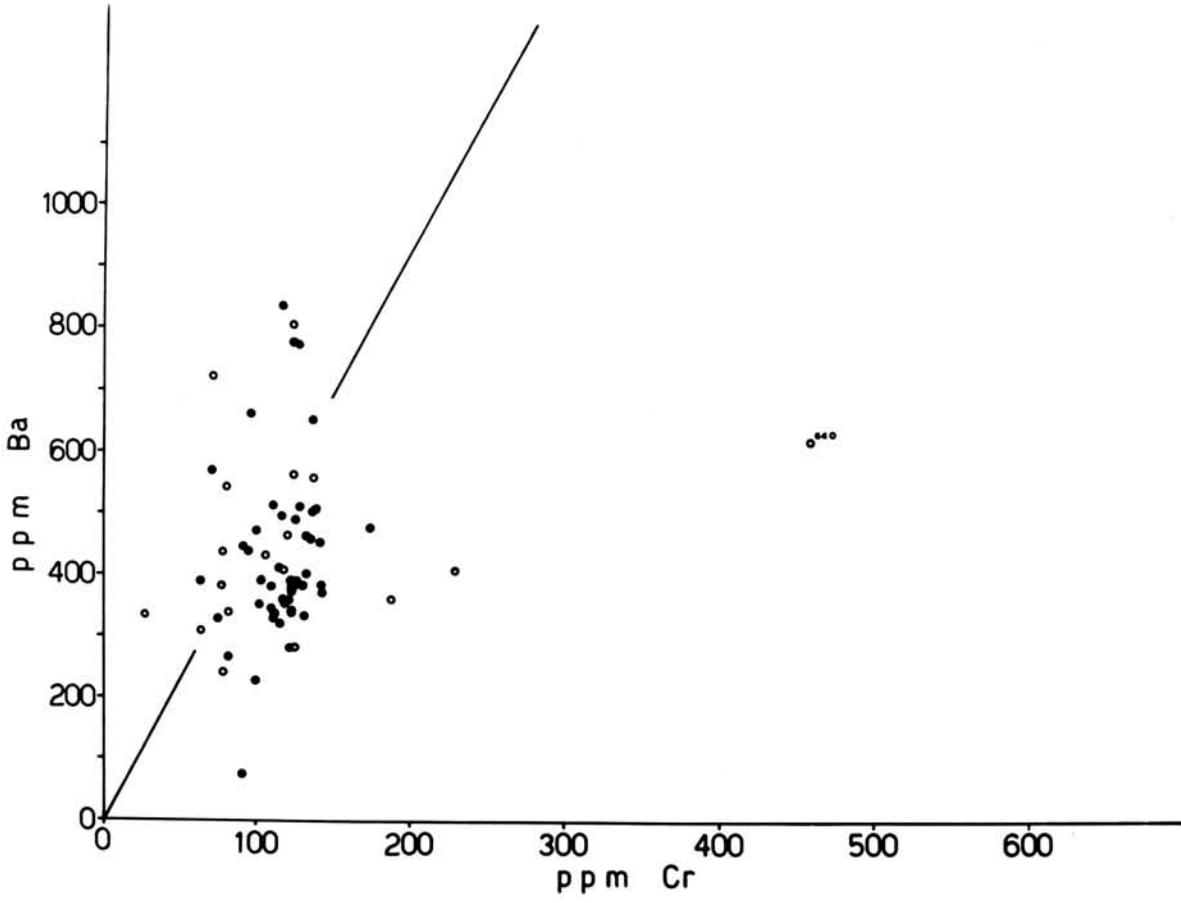


FIG. 16 - Correlazione fra il contenuto in Ba e Cr
 $P_A = P_B = 5,0971$; $P_C = 0,0003$

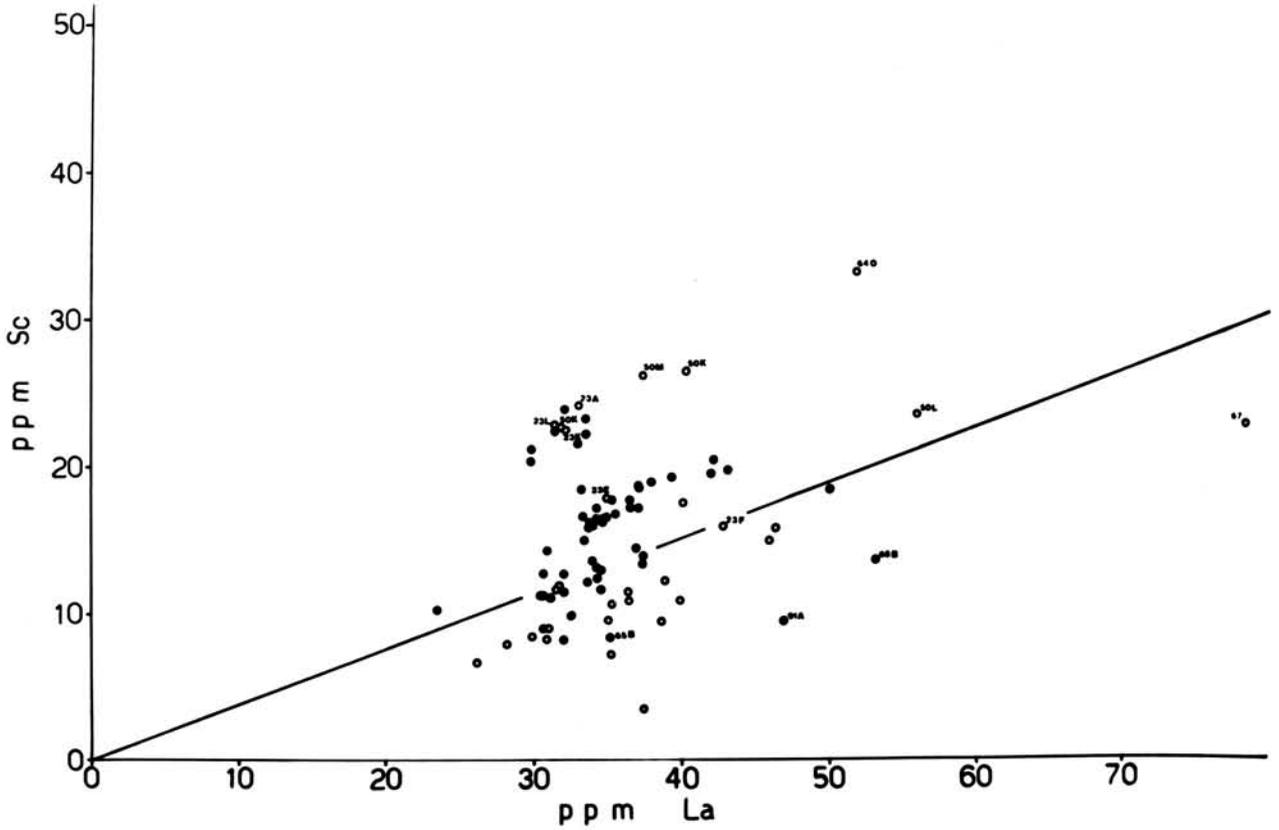


FIG. 17 - Correlazione fra il contenuto in Sc e La
 $P_A = P_B = 0,3750$; $P_C = 0,2778$

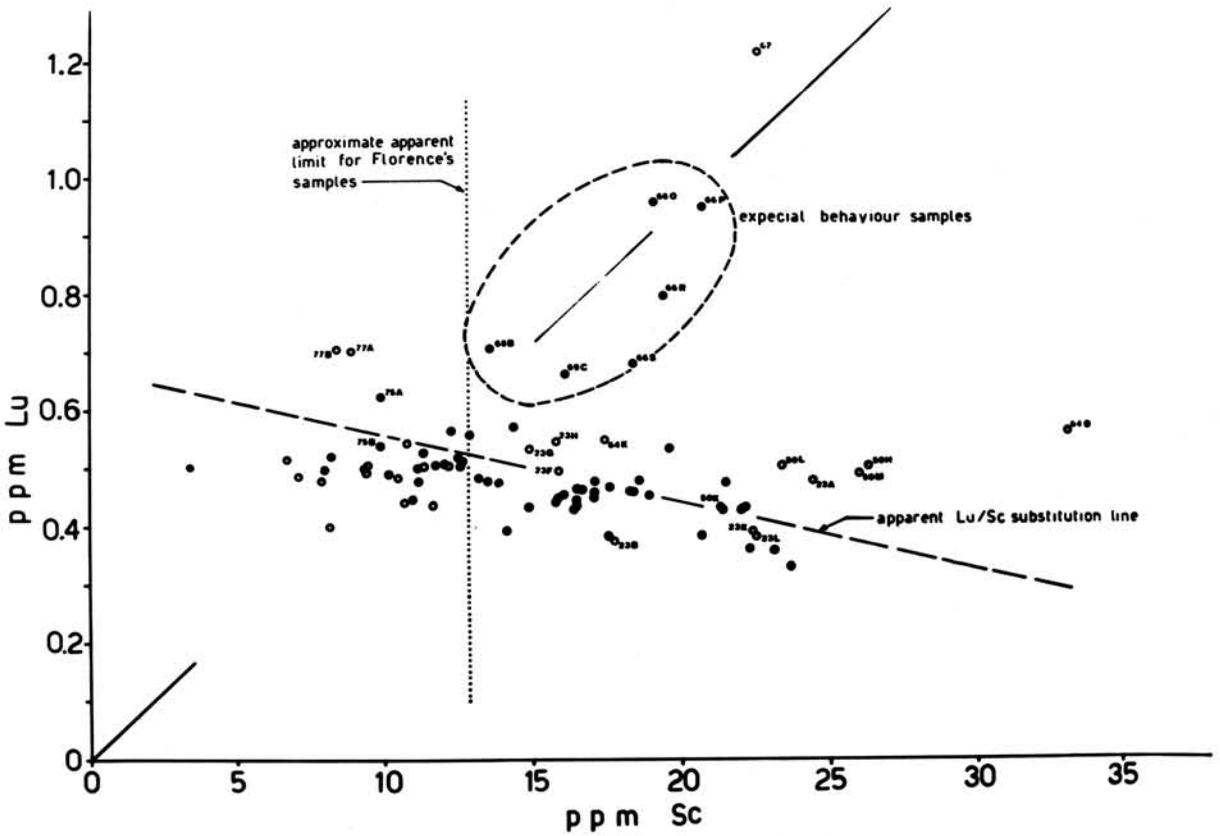


FIG. 18 - Correlazione fra il contenuto in Lu e Sc

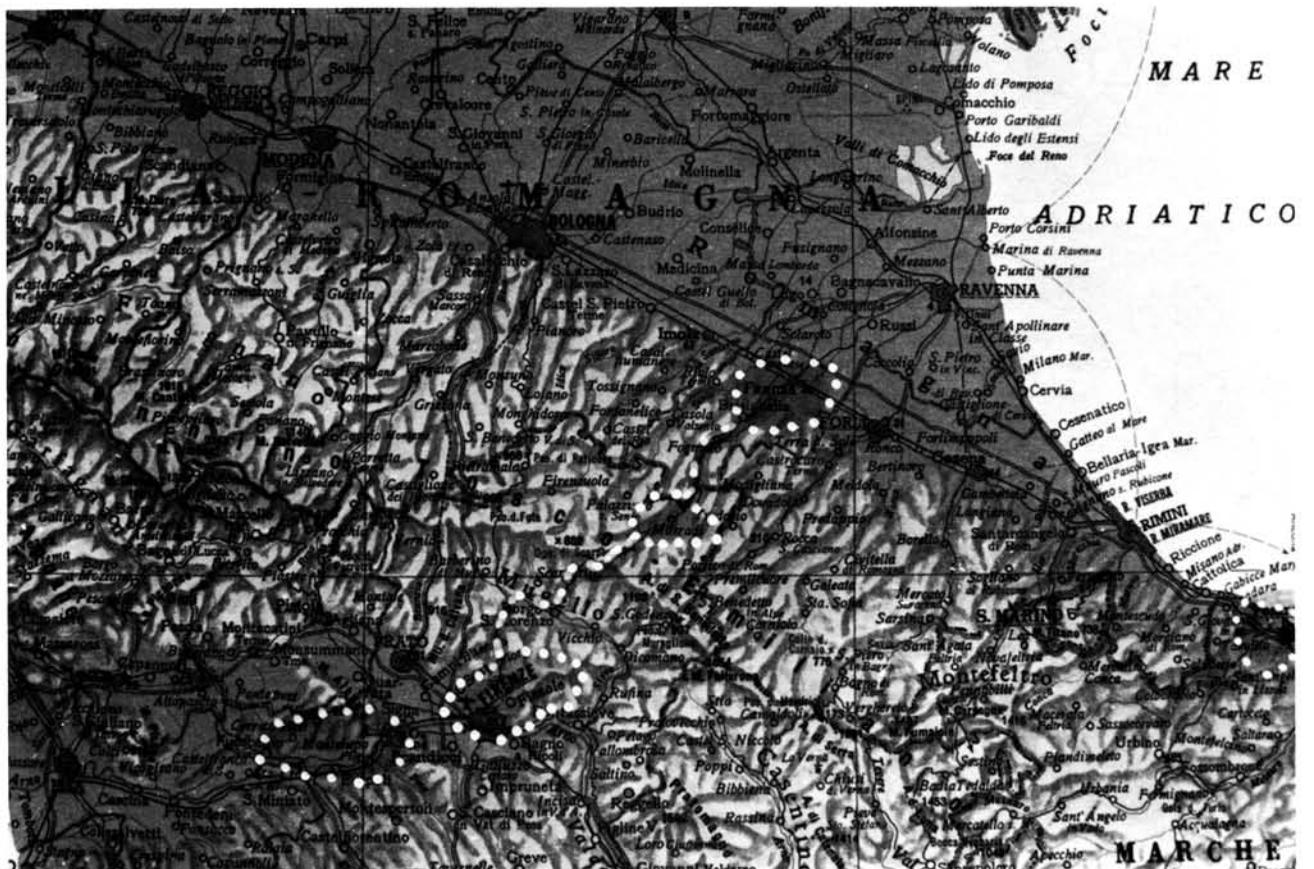


FIG. 19 - Panoramica geografica dell'appennino toscano-romagnolo. Sono indicate le sedi di provenienza di parte dei campioni studiati nel presente lavoro. È inoltre indicata l'antica strada seguita per il collegamento fra Faenza e Firenze e la località intermedia di Marradi bagnata dal fiume Lamone.

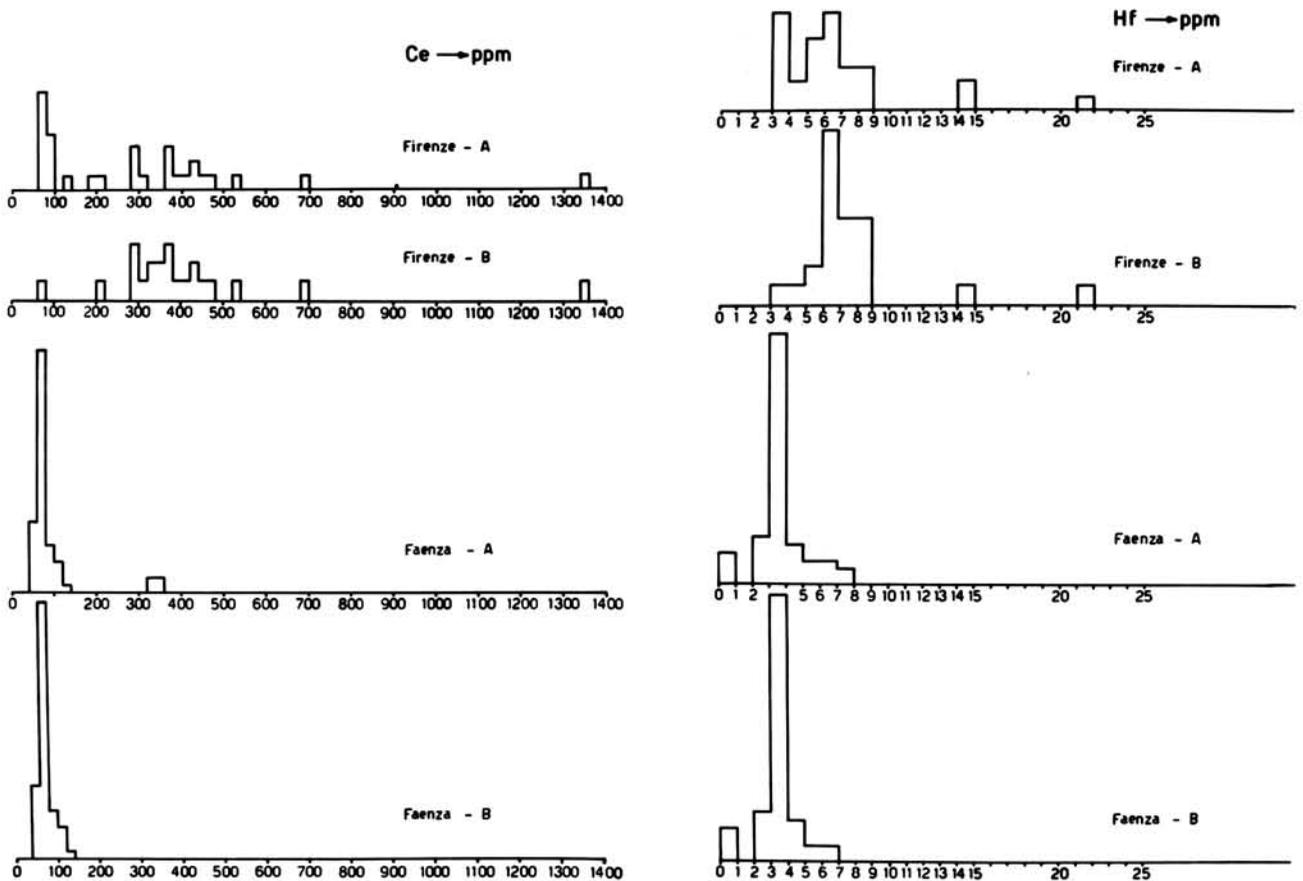


FIG. 20 - Istogrammi relativi alla ripartizione del numero di campioni attribuiti alla sede indicata (Firenze o Faenza) secondo classi di contenuto di Ce espresso in ppm. I casi (A) si riferiscono alla ripartizione come si presenta sulla base delle attribuzioni originarie, mentre i casi (B) si riferiscono ad una ripartizione corretta. Per Faenza tale correzione si è attuata escludendo, nel computo, dagli originali i campioni 65B, 74A, 75A e 75B costantemente disponendosi lungo le rette di Firenze. Per Firenze la correzione si è attuata includendo nel computo tali quattro campioni ed escludendo quelli che costantemente si ripartiscono lungo la retta di Faenza. Si noti il miglioramento dei profili degli spettri istogrammatici nei casi B.

FIG. 21 - Istogrammi relativi alla ripartizione del numero di campioni attribuiti alla sede indicata (Firenze o Faenza) secondo classi di contenuto in Hf espresso in ppm. L'interpretazione di quanto riportato negli istogrammi corrisponde a quella desunta per gli istogrammi di Fig. 20.

di reticolo all'interno delle argille essendo tale scambio derivante da una azione di discioglimento delle fasi minerali più probabili e loro reincorporamento in fasi solide per sostituzione vicariante di altri ioni dei reticoli argillosi interfoglietto.

È difficile poter pensare a forti variazioni dovute a metamorfismo alluvionale delle argille fluviali, mentre è forse più probabile che il regime fluviale incida sulla composizione media delle particelle che, interstratificandosi, sono andate nel corso dei millenni a costituire una certa composizione media del corrispondente strato di argilla. Ciò è intuitivo in quanto su regime di piena il fiume trascina particelle a granulometria e composizione diverse per una maggiore erosione in zone normalmente non lambite dall'acqua del fiume.

Queste modalità sostitutive che presiedettero nelle passate ere geologiche ai vari tipi di metamorfismo ed in parte, ancor oggi, a quello alluvionale, si ripercuotono nella composizione delle cave di argilla secca o fluviale e stanno alla base delle variabilità riscontrate.

Ulteriori variabilità dipendono dal trattamento più o meno energico delle materie prime, prima e durante l'im-

pasto, come ad es. la setacciatura, la eliminazione di frazioni colorate, la sedimentazione frazionata, lavaggi prolungati, ecc. come anche la eventuale mescolanza di materie prime di diversa provenienza. Queste ultime possibilità possono giustificare i posizionamenti non omogenei di alcuni singoli punti nei vari grafici (in particolare 66O, 66P, 66R, 66S, 68B, 69C, 50J, i campioni pesaresi 67, 64O, 64K).

Le altre terre rare, le cui proprietà fisiche sono riportate in Tab. 4, hanno generalmente risentito molto meno di tali condizioni chimico fisiche del magma in raffreddamento, anche se fluttuazioni legate alle due rette di afferenza Faenza - Firenze sono riscontrabili.

La variabilità di tali elementi, e più in generale dei composti della famiglia dello Zirconio e del Thorio, nonché di quella dei ferridi (Fe, Cr, Co) dipenderà, con molta probabilità, da vari fattori ambientali, meteorologici e chimici (in particolare il pH ed i rapporti di concentrazione « ab origine » dei siti primari che caratterizzano i versanti montani da cui discendono i fiumi).

Per quanto concerne le cave argillose non fluviali si può pensare alla loro derivazione iniziale ed all'azione che nei

TAB. 4 – Proprietà fisiche della famiglia dei lantanidi.

n° atomico	Elemento	Simbolo	Configurazione elettronica		raggio ione trivalente (nm)
57	Lantanio ⁺³	La	5d	6S ²	0,125
58	Cerio ⁺³⁺⁴	Ce	4f ²	6S ²	0,118
59	Praseodimio ⁺³	Pr	4f ³	6S ²	0,116
60	Neodimio ⁺³	Nd	4f ⁴	6S ²	0,115
61	Promezio ⁺³	Pm	4f ⁵	6S ²	elemento instabile
62	Samario ⁺³	Sm	4f ⁶	6S ²	0,113
63	Europio ⁺²⁺³	Eu	4f ⁷	6S ²	0,113
64	Gadolinio ⁺³	Gd	4f ⁷ 5d	6S ²	0,111
65	Terbio ⁺³⁺⁴	Tb	4f ⁹	6S ²	0,109
66	Disprosio ⁺³	Dy	4f ¹⁰	6S ²	0,107
67	Holmio ⁺³	Ho	4f ¹¹	6S ²	0,105
68	Erbio ⁺³	Er	4f ¹²	6S ²	0,104
69	Tulio ⁺³	Tm	4f ¹²	6S ²	0,104
70	Itterbio ⁺²⁺³	Yb	4f ¹⁴	6S ²	0,100
71	Lutezio ⁺³	Lu	4f ¹⁴ 5d	6S ²	0,099

TAB. 5 – Esposizione di valori delle dimensioni medie dei raggi dei gruppi cationici complessati con molecole d'acqua in soluzione acquosa, confrontati col raggio intrinseco medio degli stessi cationi entro cristalli costituiti da composti chimici in cui essi partecipano. Viene riportato, inoltre, il relativo potenziale ionico calcolato, dall'andamento del quale si desume, per confronto, che il comportamento antiStokes si verifica in corrispondenza di quegli ioni il cui potenziale ionico è minore di 1. In tali condizioni, evidentemente, il legame di complessazione con le molecole d'acqua risulta essere estremamente labile. Si noti che mentre per tutti i cationi con potenziale ionico maggiore di 1 si verificano significative deviazioni delle dimensioni fra raggio ionico intrinseco e raggio ionico del complesso idrato, per i rimanenti cationi (K⁺, Rb⁺, Cs⁺) il raggio ionico calcolato sulla base delle proprietà fluido-dinamiche corrisponde essenzialmente a quello del raggio ionico intrinseco, mostrando quindi che ciascuno di tali cationi in movimento entro il mezzo acquoso risulta essere praticamente spoglio da molecole d'acqua. Il risultato complessivo è quindi quello di una loro maggiore mobilità ionica riscontrabile anche in termini di maggiore conducibilità ionica equivalente come verificabile in ultima colonna, anche se la conducibilità è relativa ad una situazione fisica differente a quella del semplice trascinarsi fluido-meccanico essendo prevista anche l'applicazione di un campo elettrico.

Dati tratti da: L. MAITES; *Handbook of Analytical Chemistry*, Mc. Graw-Hill Book Co. 1st edition (N.Y.) (1963) sect. 5: Conductivity by R.P. Frankenthal table 5-11/Libro Rav. citato/R.C. WEAST 2 M. J. ASTLE; *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc. 59LG ed. 1978-1979.

Ione ^{Z+}	Raggio secondo Stokes in soluzione (M. I. Sustra 1946) (Å)	Raggio degli ioni nei cristalli, secondo Ahrens (1952) (Å)	Potenziale ionico Z/r (n° carica/Å)	mho cm ² /equiv. conducibilità ionica equiv. in soluzione acquosa di diluizione infinita a 25°C.
Al ³⁺	4,57	0,51	5,88	—
Cr ³⁺	4,09	0,63	4,76	—
Fe ³⁺	4,02	0,64	4,69	—
Mg ²⁺	3,45	0,66	3,03	23,6
Fe ²⁺	3,42	0,74	2,70	—
Co ²⁺	3,42	0,72	2,78	53,0
Ni ²⁺	3,42	0,69	2,90	—
Mn ²⁺	3,42	0,80	2,50	—
Ca ²⁺	3,07	0,99	2,02	59,5
Sr ²⁺	3,07	1,12	1,79	59,5
Ba ²⁺	2,87	1,34	1,49	63,6
Li ⁺	2,36	0,68	1,47	73,8
Na ⁺	1,83	0,97	1,03	50,9
K ⁺	1,24(a)	1,33	0,75	74,5
Rb ⁺	1,20(a)	1,47	0,68	77,8
Cs ⁺	1,19(a)	1,67	0,84	77,3

(a) Antistokes

millenni è provenuta dagli agenti atmosferici e di metamorfismo zonale. Dalle varie rette condotte si constata come i rapporti a due a due fra gli elementi corrispondano, nella maggior parte dei casi, ai rapporti fra l'abbondanza medio degli stessi elementi nella crosta terrestre come riportati in letteratura (CAROBBI 1971, pp. 763-769). Tale corrispondenza si verifica per le rette di Faenza nei grafici relativi alle relazioni Fe/Ce, La/Ce, Ce/Th, Fe/Co, Fe/Cr, mentre si discosta per le rette relative ai rapporti Co/Ce, Hf/Ce, (con rapporto pari alla metà) e Rb/Co (intermedio fra la pendenza delle rette di Faenza e Firenze), Cs/Rb (che coincide con la pendenza della retta di Firenze), Fe/Sc, U/Th, La/Rb, Na/Rb, Lu/La, Sc/La, Lu/Sc, come verificabile dai dati riportati nelle singole didascalie.

In merito alle deviazioni relative a grafici coinvolgenti il Rb ciò può essere fatto discendere alla loro natura di ioni a comportamento antistokes in soluzione (RAVAGLIOLI-POLLIFRONE 1977). Tale comportamento deriva dalla difficoltà di crearsi un guscio di idratazione per tali ioni a causa della bassa carica specifica che li contraddistingue o per le grosse dimensioni fisiche che si ritrovano.

Gli ioni idrati in soluzione acquosa mostrano, al movimento entro un fluido, una dimensione di gran lunga maggiore rispetto a quella propria, a causa del guscio di molecole d'acqua che li contorna. Tale aumento di dimensione è in parte proporzionale alle dimensioni dello ione nudo, in parte proporzionale al potenziale ionico, come da Tab. 5. Ciò si riflette quindi sulla mobilità ionica.

Anche il Cs dovrebbe mostrare una tale deviazione, tuttavia essa è riscontrata solo per i campioni di Palermo, come verificabile dalla tab. 2.

Gli ioni in questione si muoverebbero quindi con maggiore facilità in un mezzo acquoso continuo che soddisfa le condizioni di Stokes. Nelle zone di estrazione idrica od idrotermica, quindi, esse sono (o furono) in grado di fissarsi là dove ioni equivalenti ma di minori dimensioni vengono (o furono) estratti e trascinati via.

Così il Rb⁺ può andare a vicariare nelle rocce i siti cristallografici abbandonati da Na⁺, K⁺, e Ba²⁺, cosa forse più difficoltosa per il Cs⁺ a causa delle sue troppo maggiori dimensioni ioniche intrinseche. Pertanto a valle, nei luoghi di cava, è spiegabile la minore abbondanza di Rb⁺ rispetto al valor medio.

La spiegazione del chimismo geochimico sarebbe deducibile da tali rapporti, ma essi non sono né sufficienti né facilmente interpretabili (salvo il caso Lu/Sc già citato) per una deduzione del genere.

Per quanto attiene invece la potenzialità di indagine, risulta ovviamente chiaro che i grafici utili ai fini di differenziazione fra siti archeologici appartenenti alle due rette sono limitati a quelli Fe/Ce, Co/Ce, La/Ce, Hf/Ce, Th/Ce, Rb/Ce, Cs/Rb, Fe/Sc.

Tali grafici permettono una revisione della attribuzione qualora un oggetto sia stato erroneamente attribuito al gruppo afferente all'altra retta, ma non per oggetti afferenti alla stessa retta. Pertanto questo criterio discriminante è valido unicamente qualora esistessero dubbi circa l'attribuzione di afferenza a due siti ben precisi appartenenti uno ad una retta, l'altro all'altra.

Tuttavia nel caso Faenza - Firenze, occorre valutare bene la ragione della consistente rappresentanza di campioni attribuiti essere fiorentini lungo la retta di Faenza.

Conclusioni

Nel lavoro è stato dedotto un criterio di differenziazione fra gruppi di campioni che appare mostrarsi essere generale. In particolare per l'area italiana (e francese limitrofa) si è mostrata l'esistenza di una possibilità di raggruppamento in due classi della produzione in majolica. I risultati derivano da una vasta campionatura, per cui vengono superati i limiti analitici costituiti dalla disponibilità di pochi campioni, magari differenti fra loro e differentemente posizionati nei luoghi di prelievo*.

Per molte relazioni la limitata ampiezza di dispersione dei singoli punti costituisce una ottima premessa per la differenziabilità della provenienza, anche se occorre qualche elemento contributivo di natura storica o stilistica per potere, eventualmente, selezionare all'interno di uno dei due gruppi. In particolare la differenziabilità fra le produzioni faentine e fiorentine risulta estremamente valida.

Le relazioni coinvolgenti elementi in tracce si possono giustificare principalmente secondo ragioni di metamorfismo geochimico coinvolgente principalmente il gruppo dei ferridi e dello zirconio e thorio. In particolare l'elemento differenziatore è il Cerio che mostra di possedere due livelli nettamente distinti di concentrazione fra i due gruppi, cosa che permette, - posto esso in relazione particolarmente con Fe, Co, La, Th, e Hf, - di differenziare nettamente i due gruppi di afferenza citati. Un gruppo comprende i campioni provenienti da Firenze, Urbino, e Palermo, l'altro comprende Faenza, Montelupo, Venezia, Deruba, Siena, Arezzo e Lione.

Occorre ora confermare, con più certezza, la suddivisione osservata in questi due gruppi e scoprire quali sono le ragioni che portano a tale costante distinzione nonché verificare limiti di validità di questa regola comprendendo anche altri tipi di produzione ceramica che non siano majoliche.

Bibliografia

- CAROBBI C. (1971). - *Trattato di mineralogia*, 3ª edizione, USES S.p.A., Firenze; parte 3/1, *Composizione chimica della terra e della materia primordiale*, pp. 763-769 e 785-806.
- HARBOTTLE G. (1977). - *Activation analysis in Archaeology*, Radiochemistry, Chemical Soc. Spec. Periodical, Cap. 19, 3.
- MANNONI T., MAZZUCOTELLI A. (1980). - *Integrazione fra dati archeologici ed analisi di laboratorio dei tipi mediterranei di ceramica medievale presenti in Liguria*, in Atti del Colloques Internationaux CNRS n. 584 « La céramique médiévale en Méditerranée Occidentale », pp. 43-48.
- RAVAGLIOLI A., POLLIFRONE G. G. (1977). - *Materie prime ceramiche*, vol. 1°, *I materiali argillosi*, Faenza Editrice S.P.A., Faenza.
- SCHNEIDER G., HOFFMANN B. (1976). - *Bestimmung der Herkunft antiker Keramik mit Hilfen von Röntgen fluorescent analyses*, « Ber. Dt. Keram. Ges. », 53-12.
- WEYL W. A. (1959). - *Coloured glasses*, Dowan Co. of Pall Mall, London.
- WIDEMANN F., PICON P., ASARO F., MICHEL M. V., PERLMAN I. (1975). - « *Archaeometry* », 17 (1), pp. 45-59.

* Le regole osservate derivano da una campionatura panoramica che supera le difficoltà di deduzione su pochi campioni.