GEOCHIMICA ED ARCHEOLOGIA

Lezione 2

Gianluca Sottili

AA 2022-23

Riepilogo della prima lezione

Definizione: la cronostratigrafia isotopica

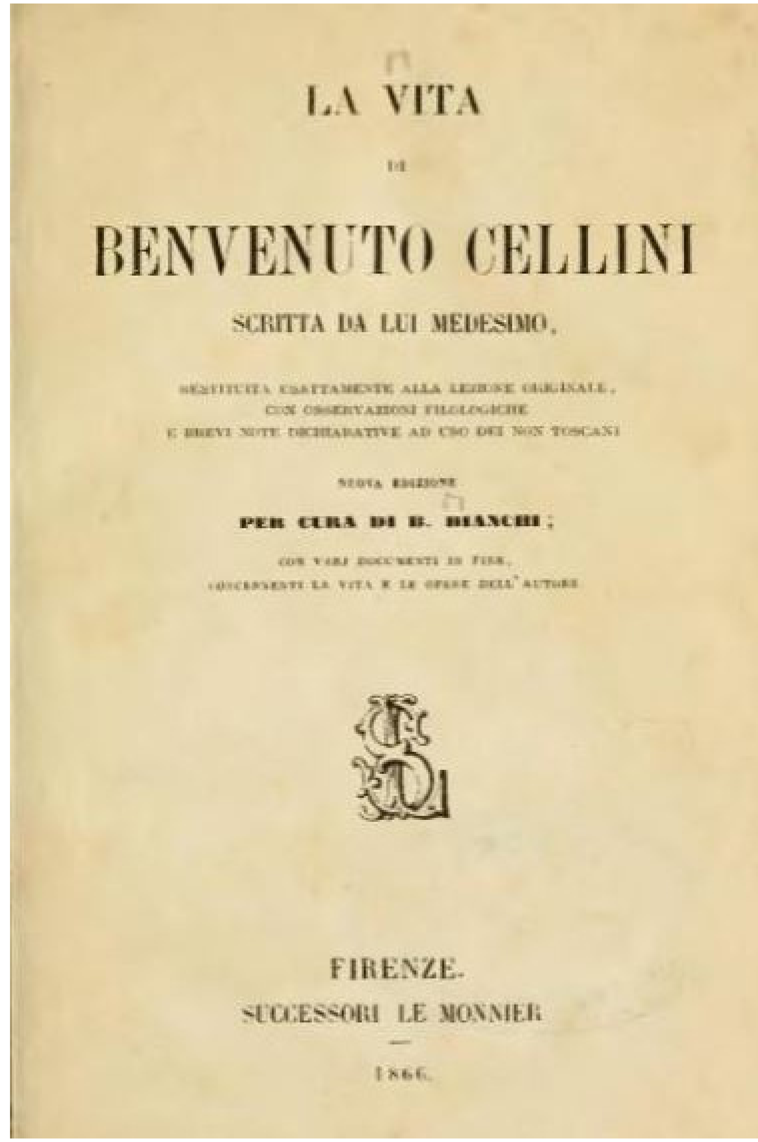
Teoria: introduzione alla nomenclatura e all’uso degli isotopi

Applicazioni della geochimica isotopica all’archeometallurgia

La teoria della ‘pre-colonizzazione’ fenicia.

Le fasi dell'espansione fenicia nel Mediterraneo occidentale e la cronologia dell'apertura delle rotte commerciali dell'argento verso Occidente.

"Perché Lisippo ti modellò così abbattuto e mescolò al bronzo l'afflizione?" (Gemino)



LA VITA

DI

BENVENUTO CELLINI

SCRITTA DA LUI MEDESIMO,

RESTITUITA ESATTAMENTE ALLA LEZIONE ORIGINALE,
CON OSSERVAZIONI FILOLOGICHE
E BREVI NOTE DICHIARATIVE AD USO DEI NON TOSCANI

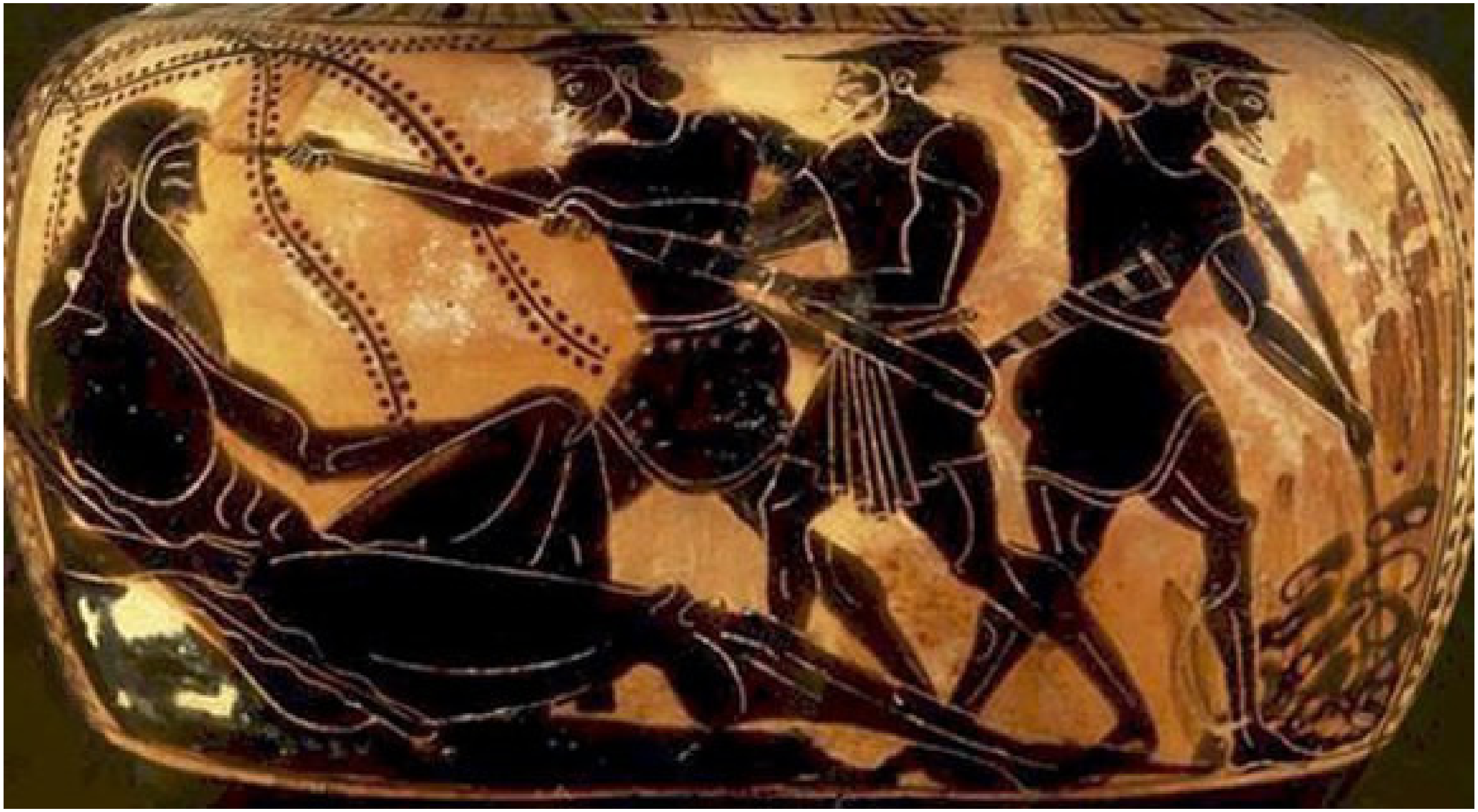
NUOVA EDIZIONE

PER CURA DI B. BIANCHI;

CON VARJ DOCUMENTI IN FINE,
CONCERNENTI LA VITA E LE OPERE DELL' AUTORE

FIRENZE.
SUCCESSORI LE MONNIER

1866.

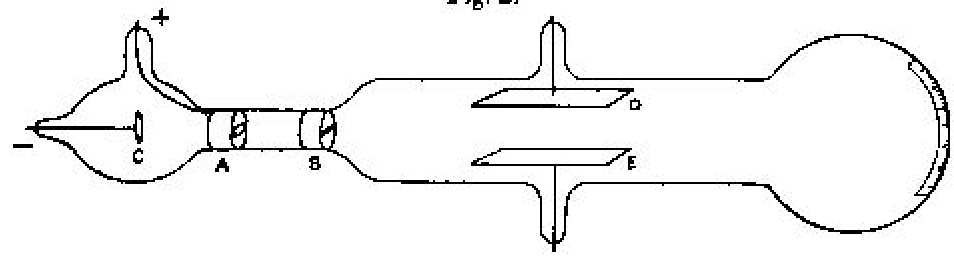


“Tutta la palpebra intorno e le ciglia gli arse la vampa della pupilla bruciata: crepitavano nel fuoco le radici, come quando un fabbro grande scure o ascia in acqua fredda immerge per temprarla e quella manda fuori un grande sibilo: questa è appunto la forza del ferro; così strideva l’occhio del mostro intorno al palo d’ulivo.” (Odissea IX, vv.371-394)

"*Se potessimo suddividere un pezzo di ferro in due parti, poi in due parti ancora e così via fino a ottenere porzioni impalpabili di materia, ci accorgeremmo a un dato punto di non poter procedere oltre. Arriveremmo fatalmente a un limite, rappresentato dall'unità-ferro che non si potrà mai suddividere ancora, perché ogni tipo di sostanza è necessariamente costituita dalla somma delle sue unità elementari.*"

Democrito, V sec. a.C.

Joseph John Thomson
Premio Nobel per la fisica 1906

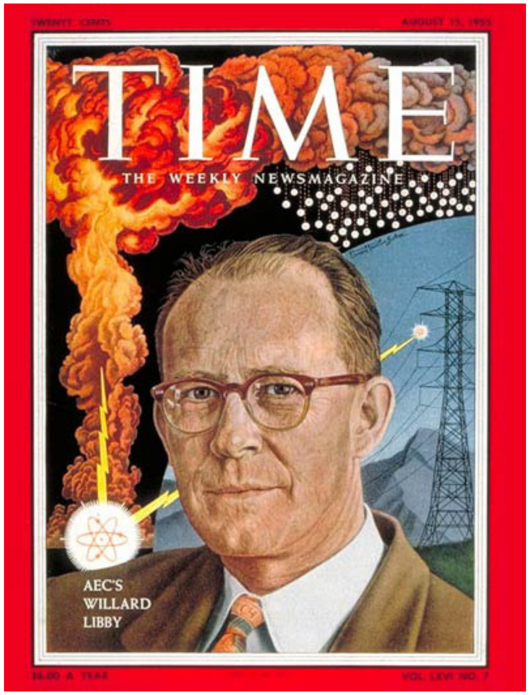


Dallo studio dei raggi catodici Thomson comprese che l'elettrone è una particella subatomica, la prima ad essere scoperta.

Nel 1912 realizzò il primo spettrometro di massa, lo strumento che consentiva di determinare il rapporto tra la massa e la carica degli ioni.

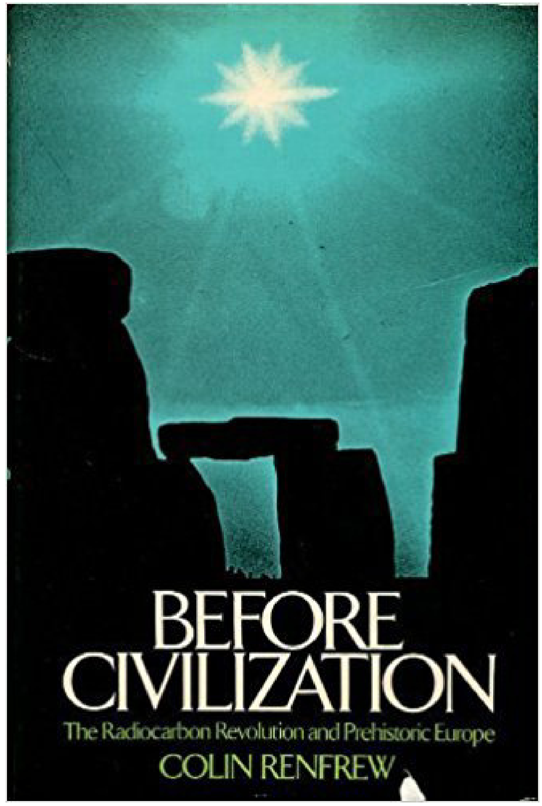
La geochimica isotopica e la “rivoluzione del radiocarbonio”

Nel 1949 un gruppo di scienziati guidati da Willard Libby (premio Nobel per la Chimica nel 1960) sviluppo la tecnica per le datazioni radiometriche.



Le datazioni radiocarbonio hanno rivoluzionato lo studio della preistoria.

Prima che divenisse una tecnica accessibile, le datazioni erano basate fondamentalmente su due tecniche: i cambi nella forma dei manufatti nel tempo e, occasionalmente, la presenza di manufatti in contesti cronologicamente noti (ad es. il rinvenimento delle ceramiche micenee in Egitto, in contesti datati grazie a delle iscrizioni).

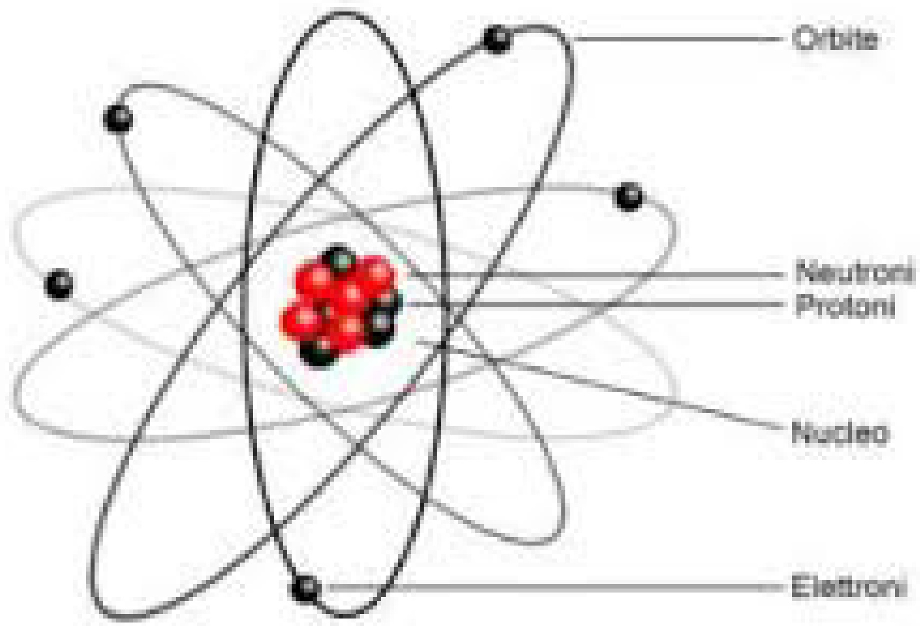


1 Introduction

The study of prehistory today is in a state of crisis. Archaeologists all over the world have realized that much of prehistory, as written in the existing textbooks, is inadequate: some of it quite simply wrong. A

La teoria diffusionista collassò e gli archeologi iniziarono a mettere a fuoco una nuova visione in cui le singole società potessero sviluppare al proprio interno processi di cambiamento e di innovazione tecnologica e sociale (funzionalismo).

Il modello atomico di Rutherford (1911)



i **protoni** (carichi positivamente) e i **neutroni** (privi di carica) formano il "nucleo" (carico positivamente); protoni e neutroni sono detti quindi "nucleoni";

· gli **elettroni** (carichi negativamente) sono presenti nello stesso numero dei protoni e ruotano attorno al nucleo senza seguire un'orbita precisa (l'elettrone si dice quindi "delocalizzato"), rimanendo confinati all'interno degli **orbitali** (o "livelli energetici").

METALLI

- sono **SOLIDI** a temperatura ambiente
- hanno un **aspetto LUCENTE** (tranne il mercurio),
- sono buoni **CONDUTTORI** di calore ed elettricità,
- sono **DUTTILI** e **MALLEABILI.**

I metalli sono numerosi: più di 80 e fra i più importanti ci sono il ferro, l'alluminio, il rame, l'oro, l'argento, il piombo.

NON METALLI

- non sono buoni **CONDUTTORI** di calore ed elettricità,
- non sono **DUTTILI** e **MALLEABILI**
- possono essere **SOLIDI, LIQUIDI** o **GASSOSI**

SEMIMETALLI

sono in parte **metalli** e in parte **non metalli**; sono anche detti **SEMICONDUTTORI**.

- sono buoni **CONDUTTORI di ELETTRICITA'** (caratteristica dei metalli)
- **ISOLANTI** (caratteristica dei non metalli)

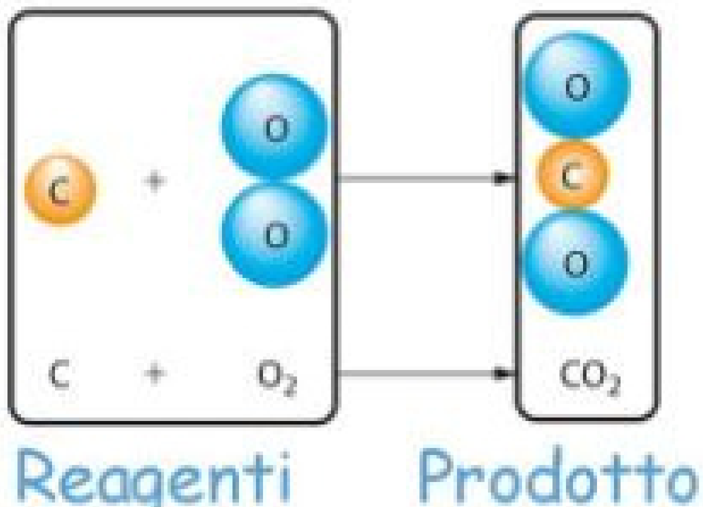
Esempi di semimetalli sono l'arsenico e il silicio.

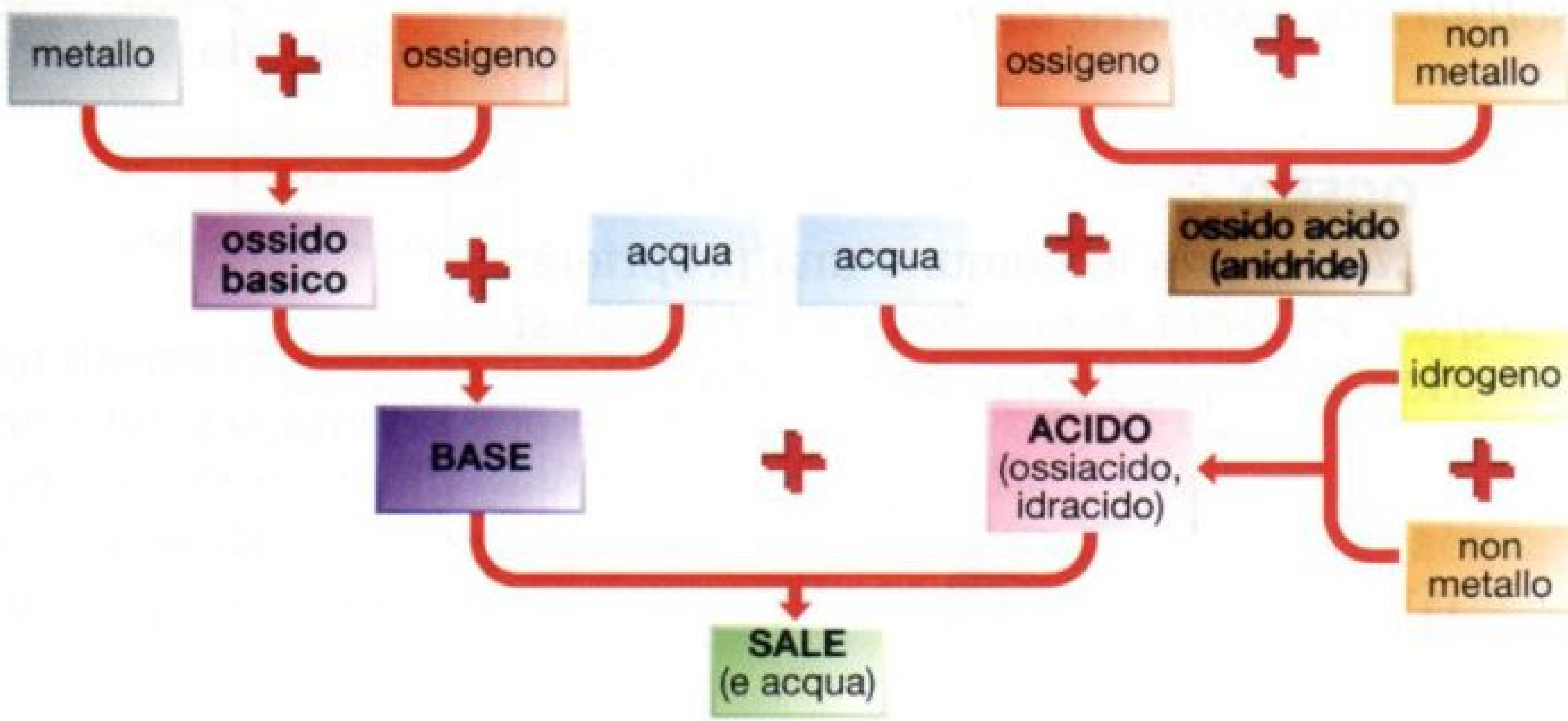
GAS NOBILI

sono poco presenti nell'atmosfera e sono **INERTI**, cioè non reagiscono a contatto con altri elementi.

Le Reazioni Chimiche

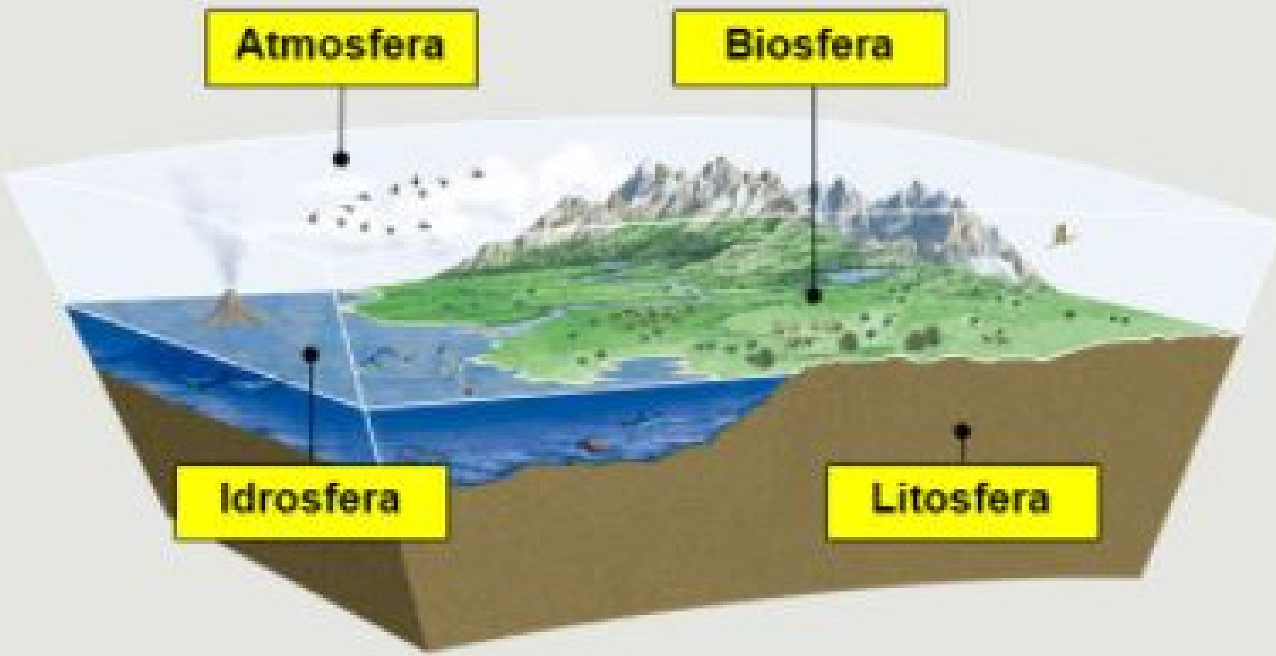
Una reazione chimica è un processo in cui partendo da alcune sostanze (reagenti) si ottengono sostanze diverse (prodotti).

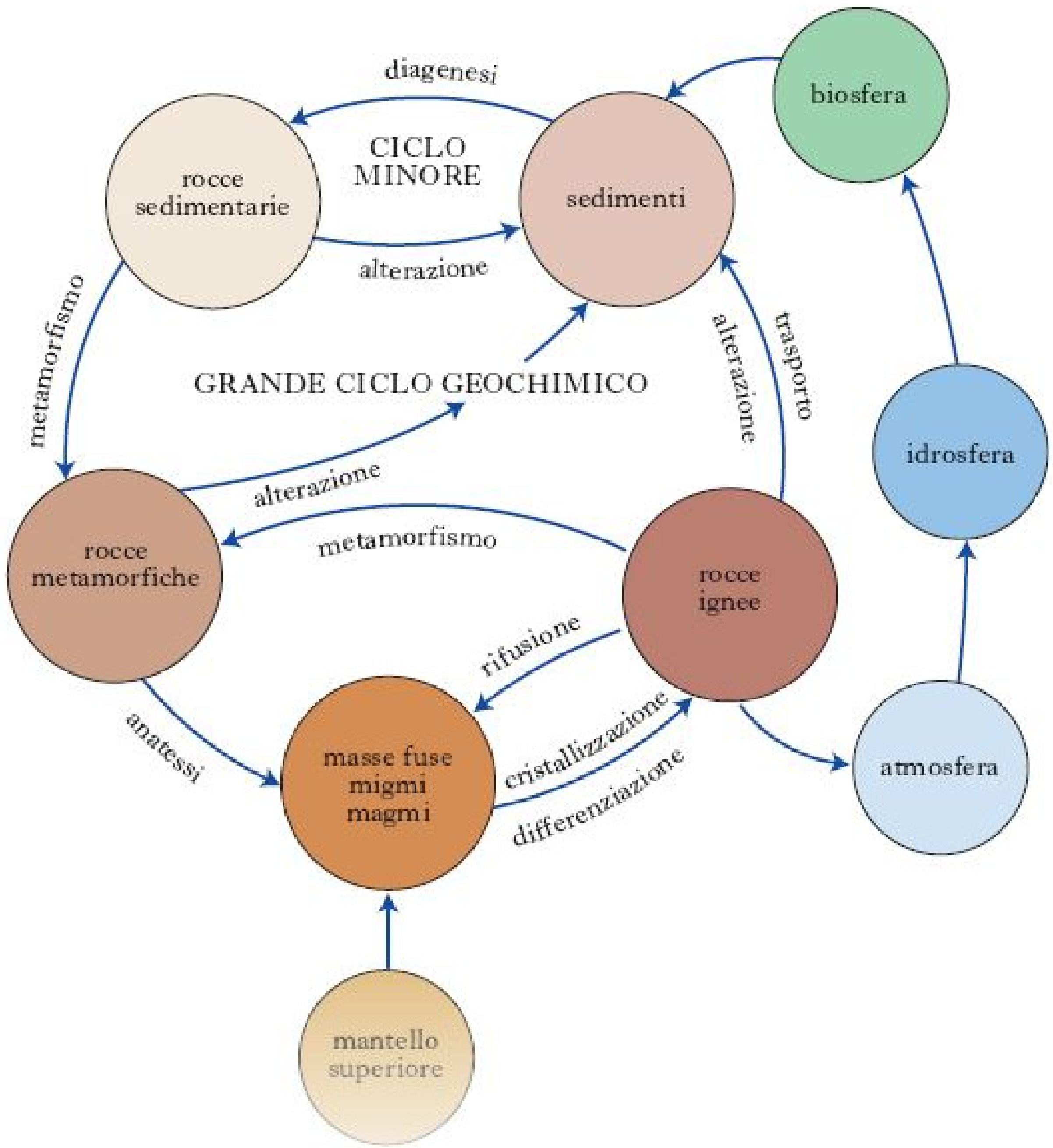



metallo
ossigeno
ossigeno
non metallo
ossido basico
acqua
acqua
ossido acido (anidride)
idrogeno
BASE
ACIDO (ossiacido, idracido)
non metallo
SALE (e acqua)

L'insieme delle diverse parti del nostro pianeta e le loro reciproche interazioni costituiscono il **sistema Terra**.

La Terra può essere idealmente suddivisa in «**sfere**», in base alla densità dei materiali che la costituiscono.




diagenesi
CICLO
MINORE
rocce
sedimentarie
sedimenti
biosfera
alterazione
metamorfismo
alterazione
trasporto
GRANDE CICLO GEOCHIMICO
idrosfera
alterazione
metamorfismo
rocce
metamorfiche
rocce
ignee
rifusione
anatessi
cristallizzazione
differenziazione
masse fuse
migmi
magmi
atmosfera
mantello
superiore

Minerali

- **Minerali** sono solidi naturali con un elevato ordinamento a scala atomica ed una definita (ma non fissa) composizione chimica.

Rocce

- **Rocce** sono aggregati naturali di minerali legati tra loro da forze di coesione a carattere permanente e formati tramite uno o più processi geologici.

Ambiente di formazione di diverso tipo: magmatico, sedimentario e metamorfico.

MINERALI E ROCCE SONO DUE OGGETTI BEN DISTINTI TRA LORO!

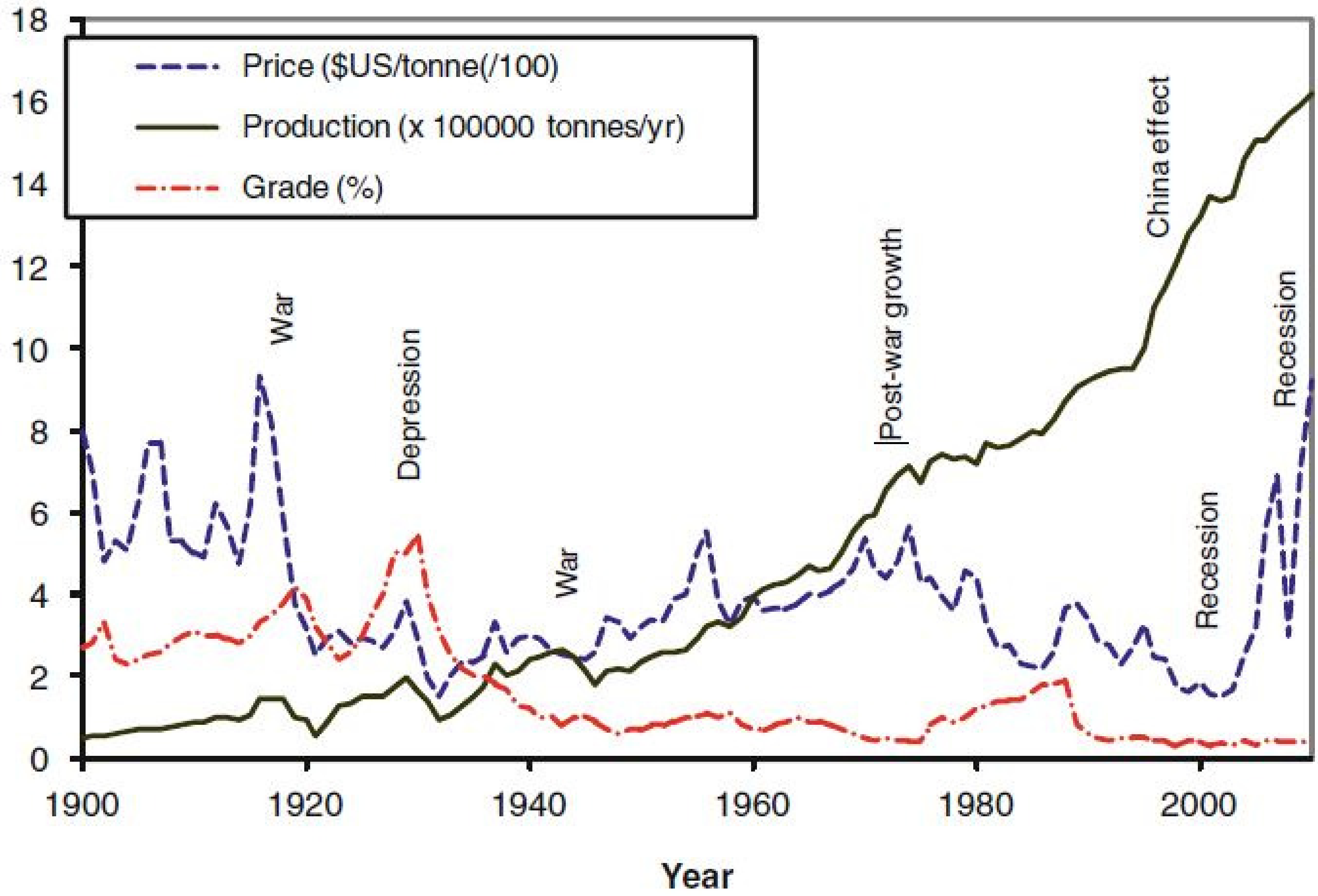


Fig. 1.1 Evolution in the price and production of copper over the past 120 years (statistics from

Minerali di argento

L’argento nel mondo antico

Geochemical Perspectives Letters

A glimpse into the Roman finances of the Second Punic War through silver isotopes

F. Albarède[1,2]*, J. Blichert-Toft[1,2], M. Rivoal[1], P. Telouk[1]

1. École Normale Supérieure de Lyon and CNRS, 69007 Lyon, France
* Corresponding author (email: falbarede@gmail.com; albarede@ens-lyon.fr)
2. Earth Science Department, Rice University, Houston, TX 77025, USA

Figure 1 The pre-reform (pre-211 BC) *quadrigatus* (**top**) vs. the post-reform *denarius* (**bottom**). 'Cr' refers to Crawford's nomenclature (Crawford, 1974).

Title

Abstract

Introduction

Material and Methods

Results and Discussion

References

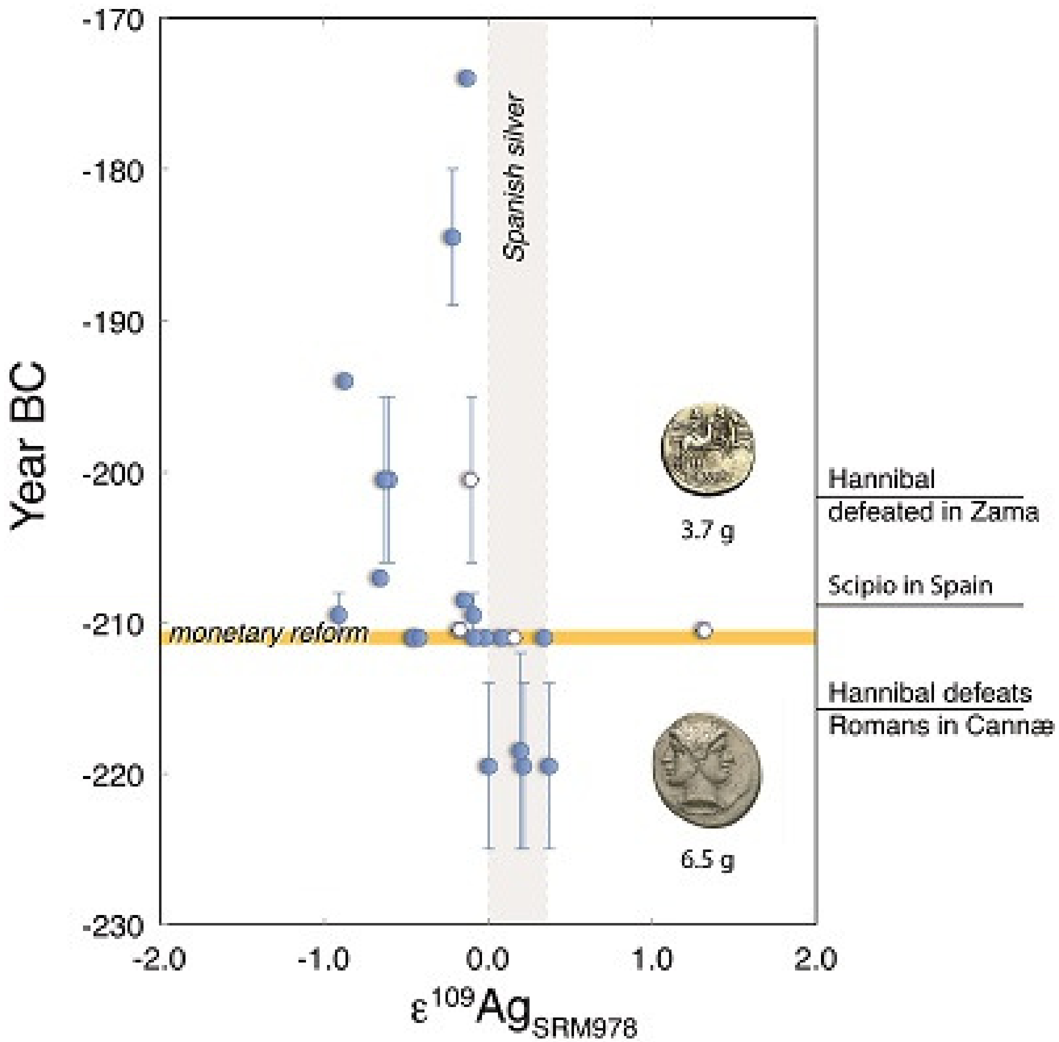
Il tema generale: la riforma monetaria Romana del 211 a.C che rappresentò l'istituzione di un sistema monetario a sostegno dell'espansione militare di Roma nei secoli successivi

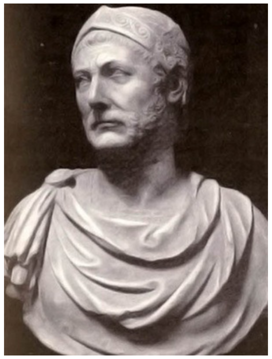
Il tema specifico: definire le aree di provenienza dell'argento nelle monete romane prima e dopo la riforma del 211 a.C.

Materiali: analisi isotopica (Ag e Pb) di 24 monete di argento (denarii, quadrigati e vittoriati) risalenti a prima e dopo la riforma del 211 a.C.

Metodi: applicazione di un metodo innovativo "per dissoluzione" di Pb e Ag molto meno distruttivo delle tecniche usate in passato finalizzato alla determinazione del contenuto isotopico $^{109}Ag/^{107}Ag$.

Risultati





Albarède et al., 2016 “A glimpse into the Roman finances of the Second Punic War through silver isotopes” *Geochemical Perspectives Letters*

Conclusioni:

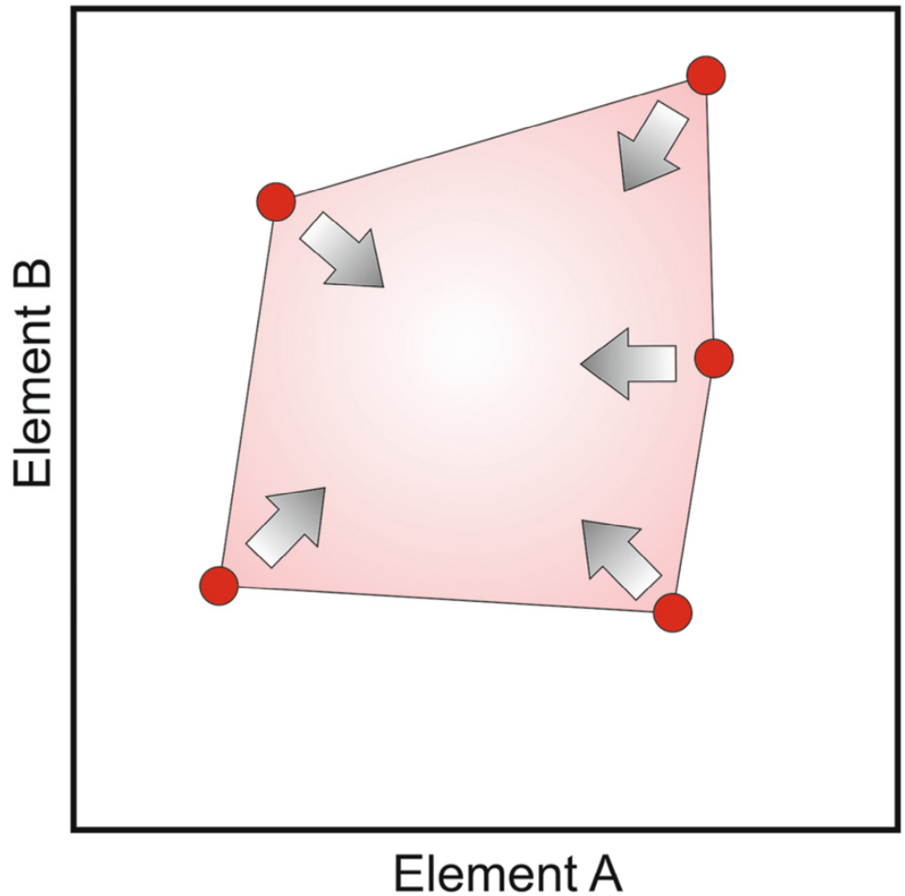
-**Le zone di approvvigionamento dell'argento prima e dopo la riforma del 211 a.C. cambiano drasticamente: la Spagna cessa di essere la zona di estrazione dell'argento e le monete coniate sono più piccole, anche se mantengono un elevato grado di purezza dell'argento.**

-**Implicazioni:**

La riforma monetaria del 211 a.C. è stata effettuata in brevissimo tempo e coincide con la cessazione dell'arrivo dell'argento dalla Spagna (invasione di Annibale dell'Italia) e con l'arrivo (insufficiente) di argento da altre fonti (saccheggio di Capua e Siracusa?).

Il fatto di ridurre le dimensioni delle monete, pur mantenendo alto il grado di purezza del metallo, indica una duplice volontà del Senato Romano: rassicurare la popolazione in un periodo di economia di guerra e di evitare effetti inflazionistici dovuti alla circolazione di nuovo argento.

Il problema del riutilizzo e della rifusione di oggetti e materiali metallici di origine eterogenea



● = siti di provenienza noti

da Radivojević et al., 2018

LA CRONOSTRATIGRAFIA ISOTOPICA

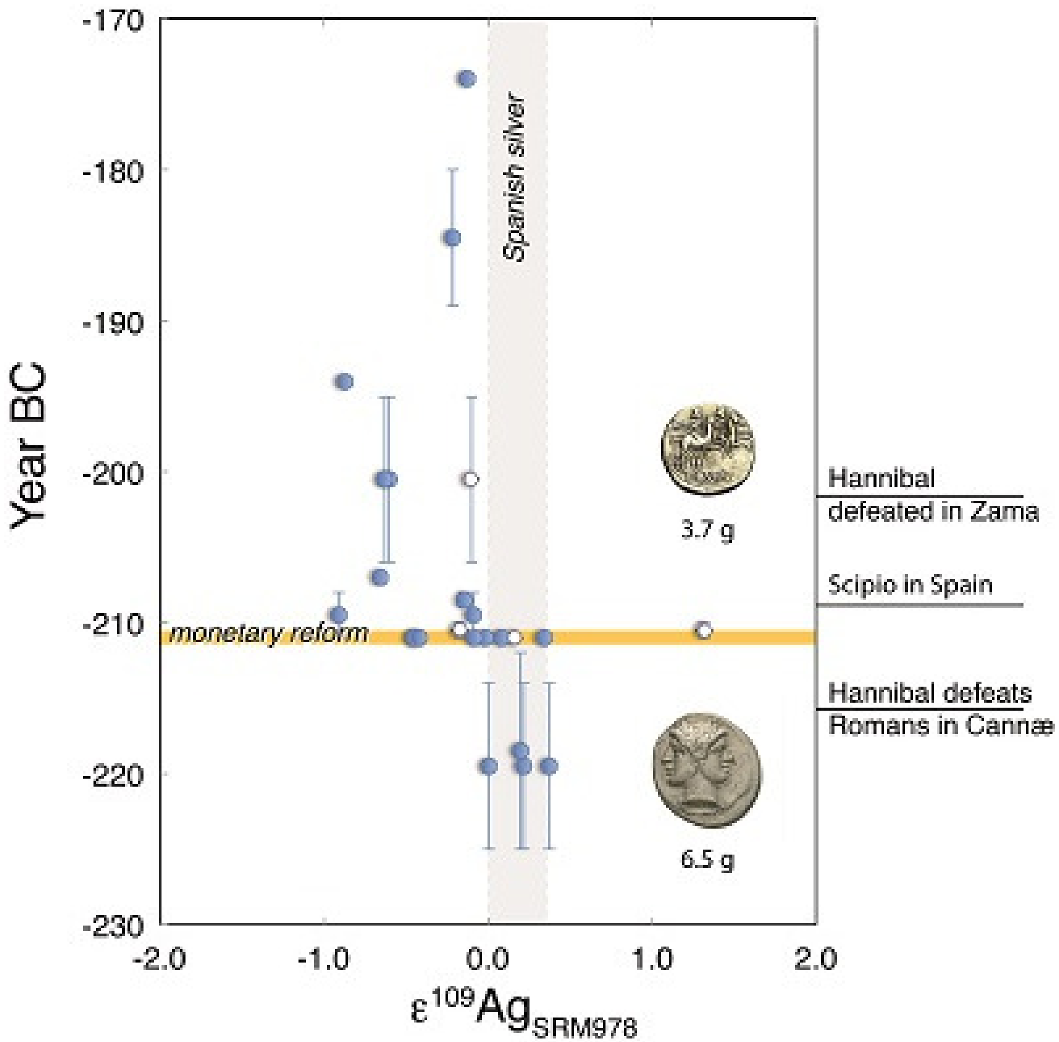
La **cronostratigrafia**
Branca della stratigrafia che studia l'età degli strati e le loro relazioni temporali.

La **cronostratigrafia** è basata in gran parte sull'uso degli **isotopi** e sulla **geocronologia**

La **datazione assoluta** è il processo di determinazione dell'età cronologica di elementi presenti nei sedimenti o di un reperto

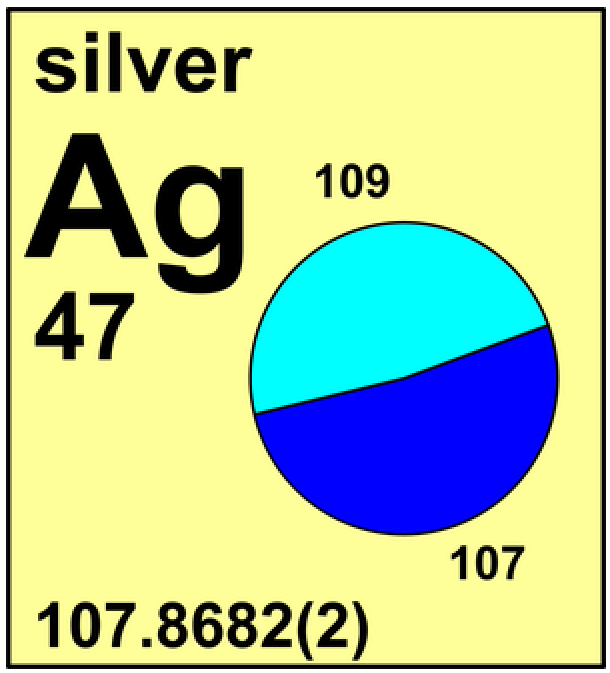
La **datazione relativa** è la determinazione dell'ordine relativo di svolgimento di alcuni eventi avvenuti nel passato, senza necessariamente determinare la loro età assoluta

LA CRONOSTRATIGRAFIA ISOTOPICA



ISOTOPI

Atomi che hanno numero atomico uguale e occupano perciò lo stesso posto nel sistema periodico degli elementi, ma hanno massa atomica diversa.

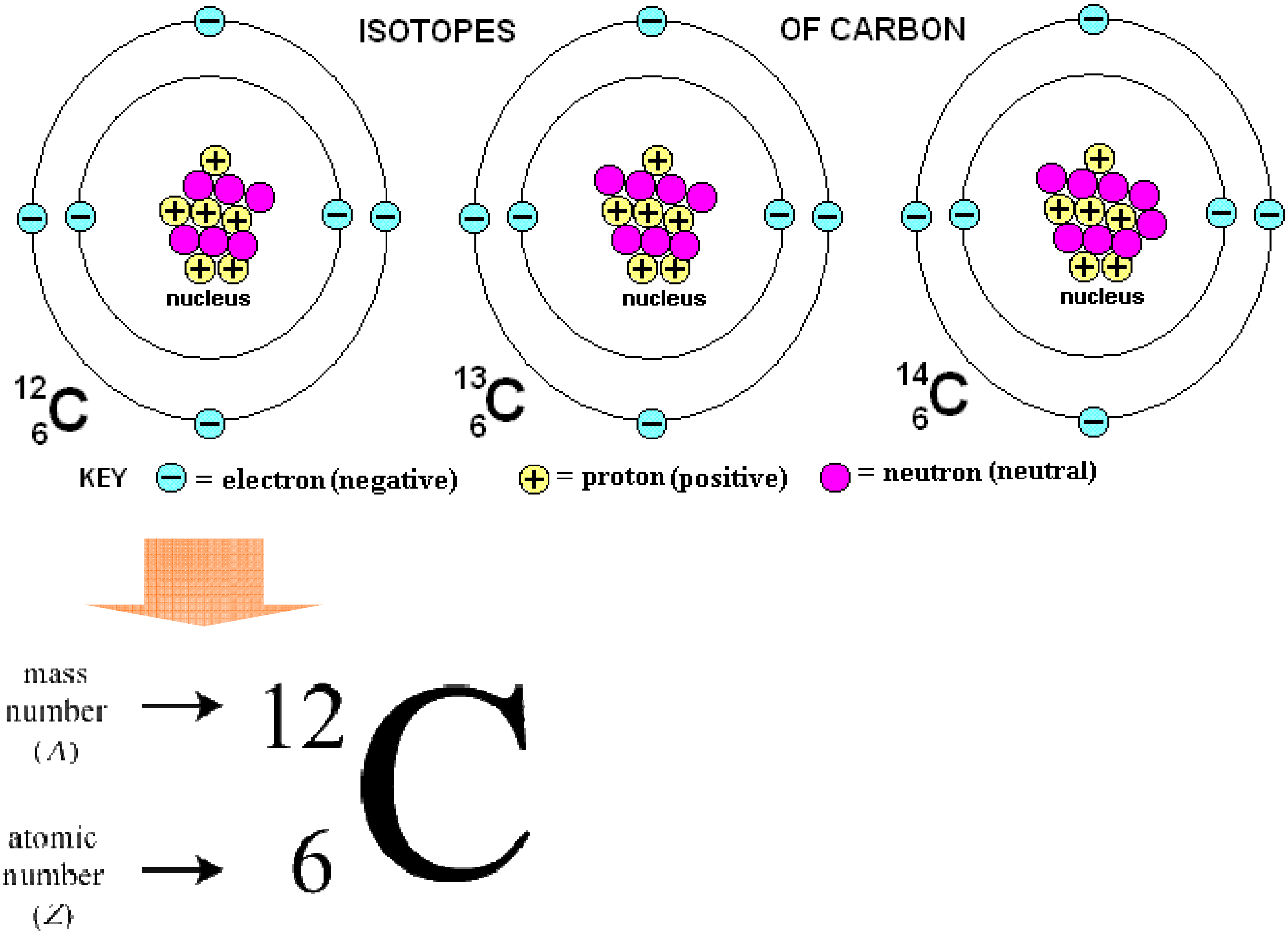


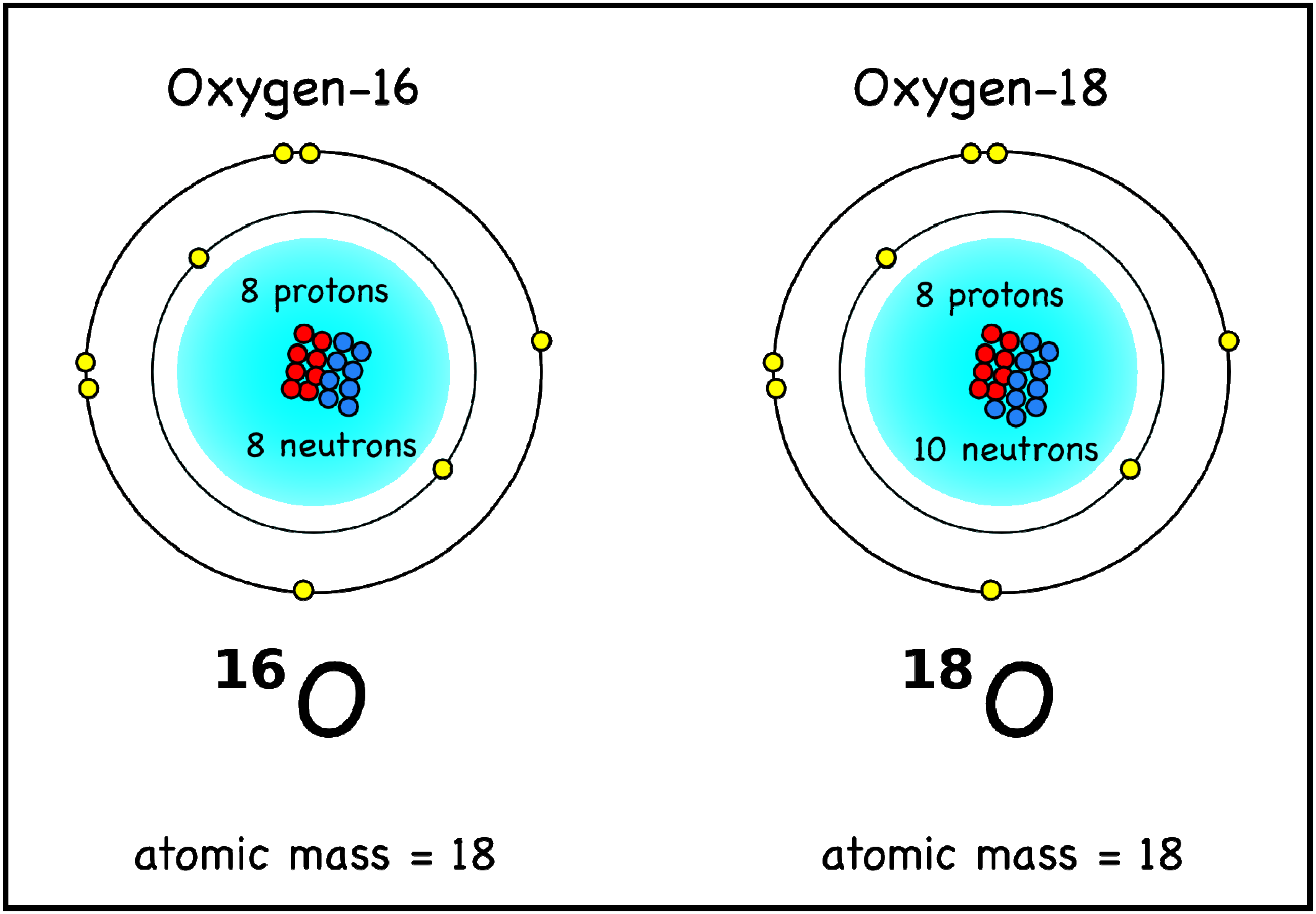
Gli isotopi di uno stesso elemento (es. ^{12}C, ^{13}C, ^{14}C) hanno **quasi** le stesse caratteristiche chimiche.

Per questo motivo si comportano in modo **quasi** identico nei processi di formazione dei minerali che compongono le rocce, nei processi biologici, nei fenomeni atmosferici etc.
(eccezione notevole sono gli isotopi dell'idrogeno)

Tuttavia, le differenze di massa daranno come risultato la **parziale separazione** degli isotopi leggeri da quelli pesanti nel corso di processi chimici e fisici (es. diffusione, evaporazione).

Questo processo si chiama **frazionamento isotopico** (en. isotope fractionation).


ISOTOPES OF CARBON
nucleus
nucleus
nucleus
12 6 C
13 6 C
14 6 C
KEY = electron (negative) = proton (positive) = neutron (neutral)
mass number (A)
atomic number (Z)
12 6 C


Oxygen-16
8 protons
8 neutrons
16 O
atomic mass = 18
Oxygen-18
8 protons
10 neutrons
18 O
atomic mass = 18

Gli isotopi sono considerati stabili (en. *stable*) o non stabili (en. *unstable)*; detti anche isotopi radioattivi

Il concetto di stabilità non è netto.

Esistono infatti isotopi "quasi stabili“: cioè, pur essendo radioattivi, hanno un tempo di dimezzamento estremamente lungo anche se confrontato con l'età della Terra di 4.5 Ga.

Teorie recenti ipotizzano che nessun isotopo è da ritenersi propriamente stabile.

Nella prima parte del corso ci occuperemo degli isotopi stabili.

Conseguenze del **frazionamento isotopico:** in natura gli elementi chimici sono rappresentati da più di un isotopo, ossia come una **miscela isotopica** (en. isotope mixture), la cui composizione varia in funzione dei fenomeni idro-geochimici o biologici che hanno determinato tale miscela.

Esempio: il carbonio in natura è una miscela di tre isotopi, ^{12}C, ^{13}C e ^{14}C.

Rispetto alla quantità globale di carbonio:

^{12}C - 98,89%

^{13}C - 1,11%,

^{14}C – in tracce (1 atomo ogni ~ 10^{12} atomi di ^{12}C; radioattivo).

English reading:

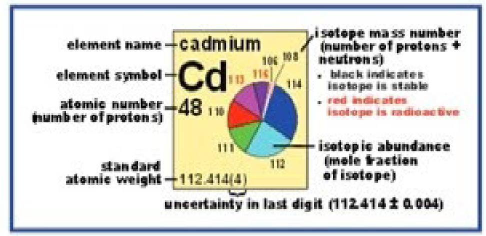
^{12}C carbon twelve, ^{13}C carbon thirteen, ^{14}C carbon fourteen.

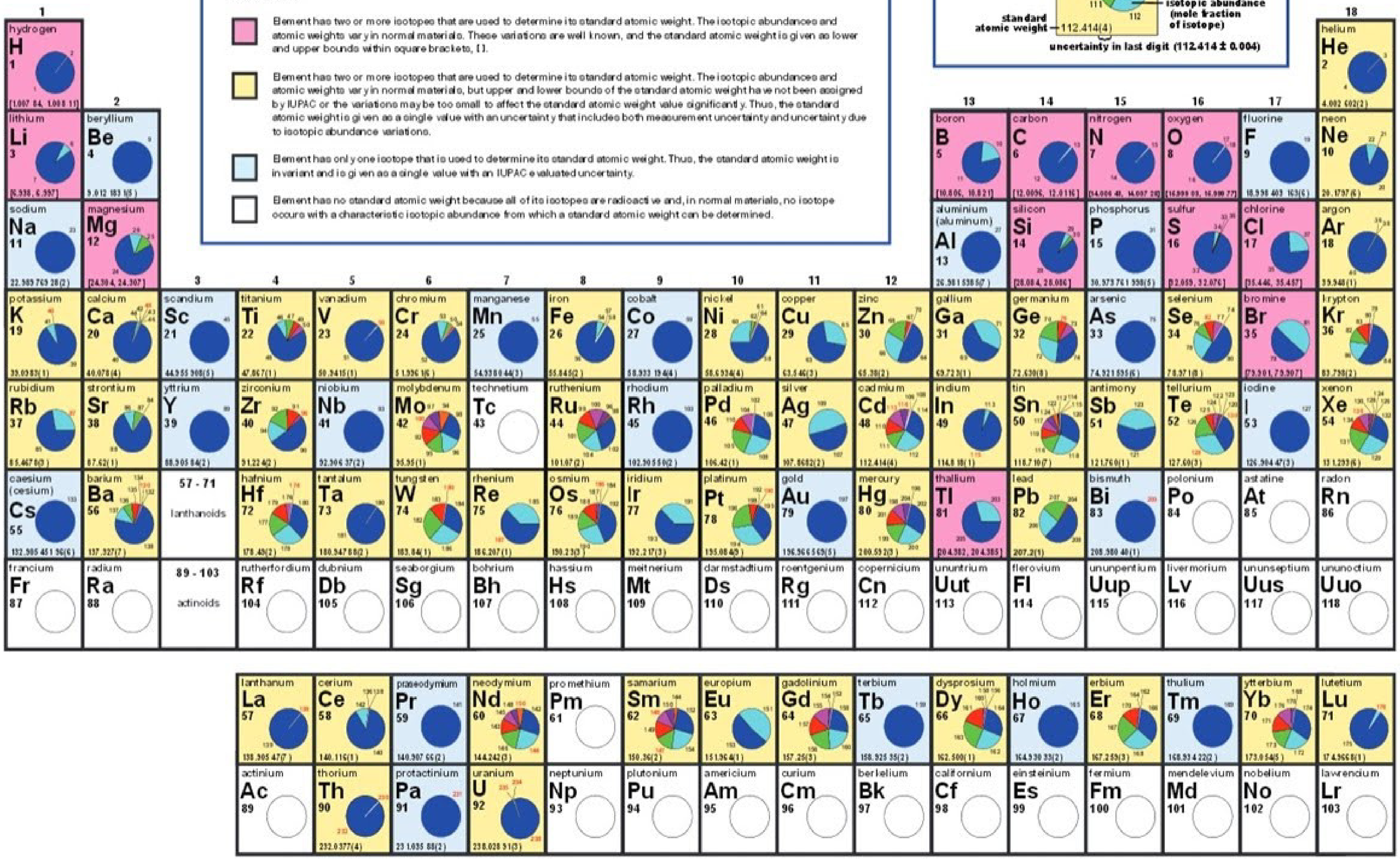
IUPAC Periodic Table of the Isotopes

Element Background Color Key

Standard atomic weights are the best estimates by IUPAC of atomic weights that are found in normal materials, which are terrestrial materials that are reasonably possible sources for elements and their compounds in commerce, industry, or science. They are determined using all stable isotopes and selected radioactive isotopes (having relatively long half-lives and characteristic terrestrial isotopic compositions). Isotopes are considered stable (non-radioactive) if evidence for radioactive decay has not been detected experimentally.

- (pink) Element has two or more isotopes that are used to determine its standard atomic weight. The isotopic abundances and atomic weights vary in normal materials. These variations are well known, and the standard atomic weight is given as lower and upper bounds within square brackets, [ ].
- (yellow) Element has two or more isotopes that are used to determine its standard atomic weight. The isotopic abundances and atomic weights vary in normal materials, but upper and lower bounds of the standard atomic weight have not been assigned by IUPAC or the variations may be too small to affect the standard atomic weight value significantly. Thus, the standard atomic weight is given as a single value with an uncertainty that includes both measurement uncertainty and uncertainty due to isotopic abundance variations.
- (blue) Element has only one isotope that is used to determine its standard atomic weight. Thus, the standard atomic weight is invariant and is given as a single value with an IUPAC evaluated uncertainty.
- (white) Element has no standard atomic weight because all of its isotopes are radioactive and, in normal materials, no isotope occurs with a characteristic isotopic abundance from which a standard atomic weight can be determined.





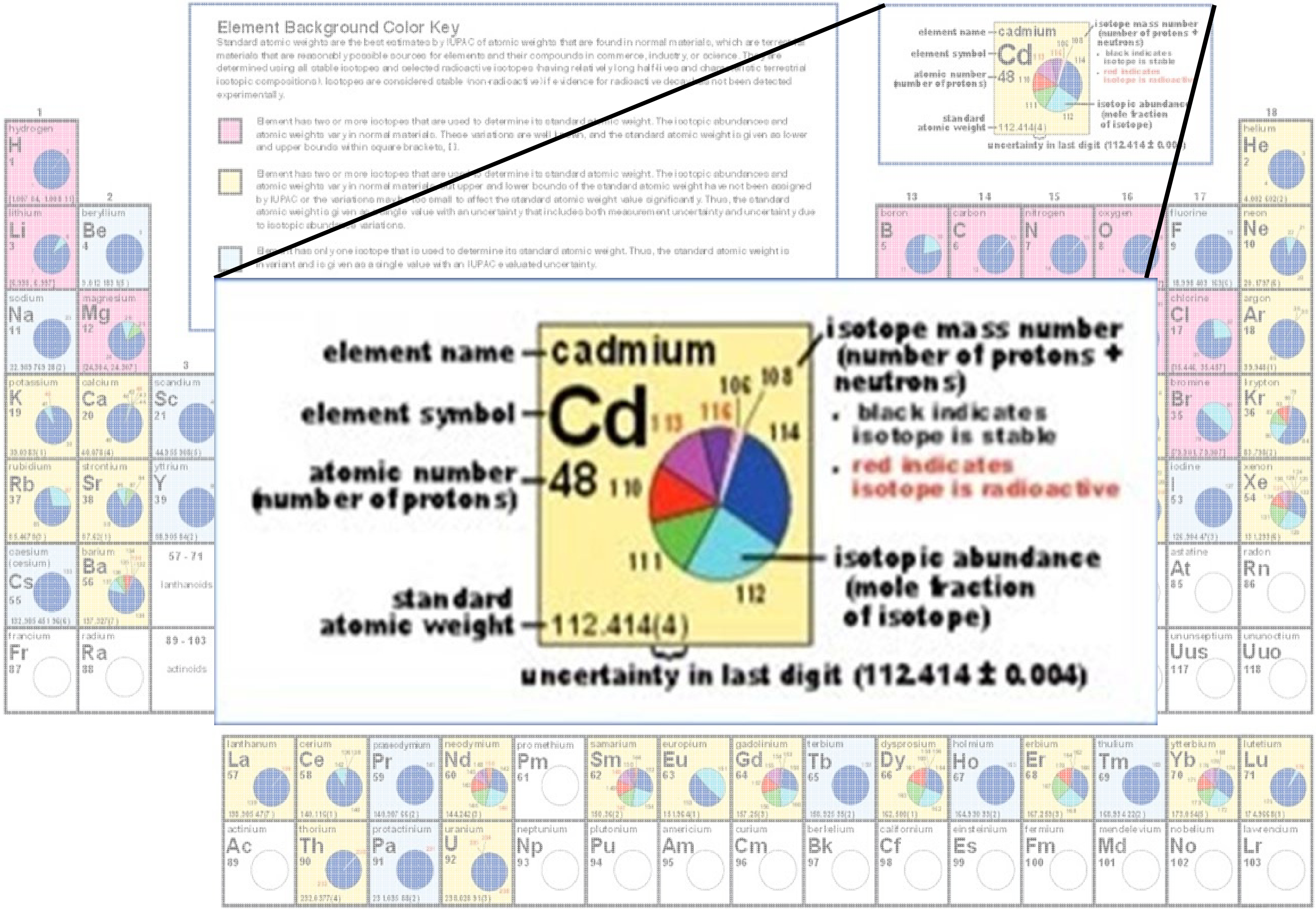
IUPAC Periodic Table of the Isotopes

Element Background Color Key

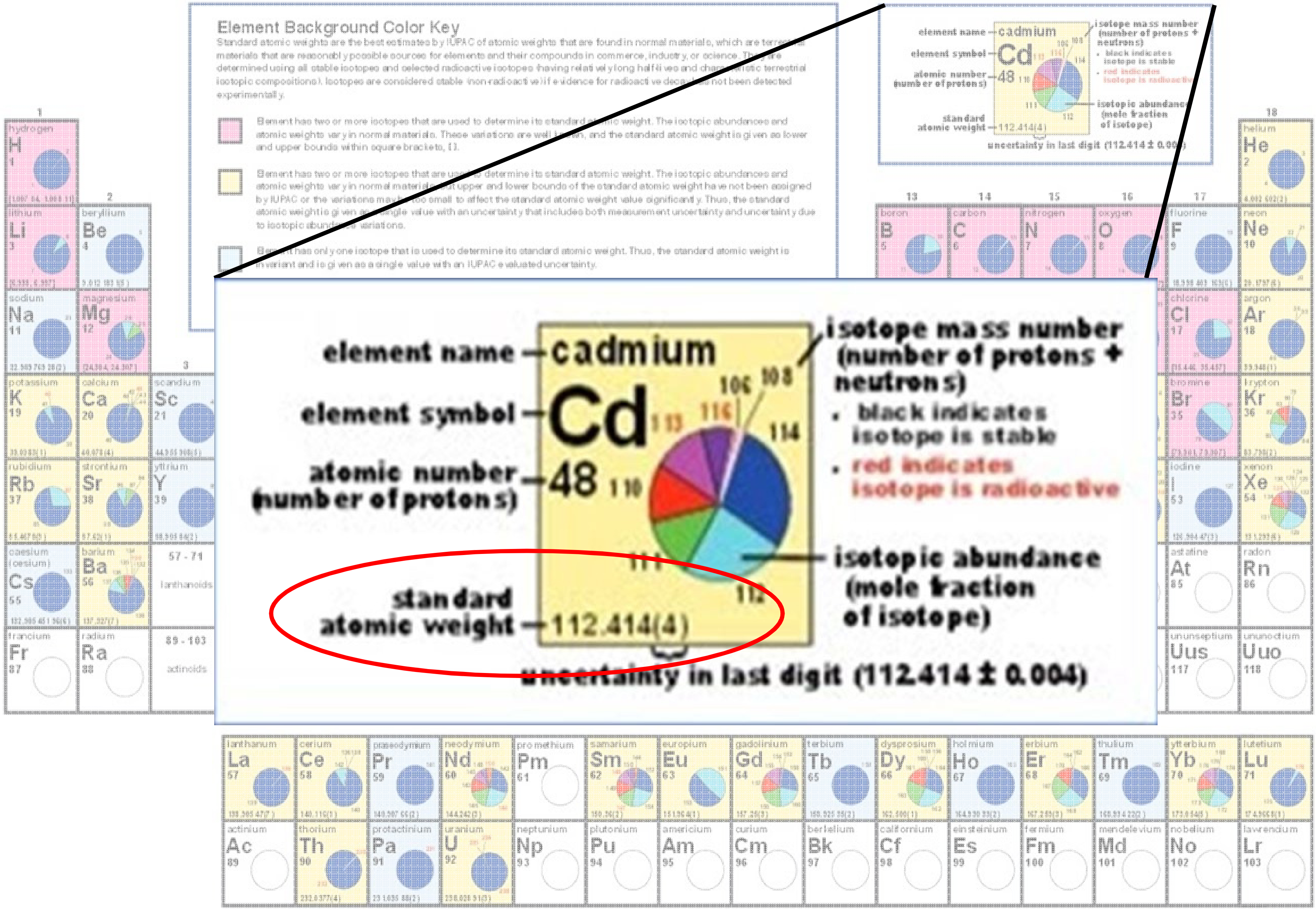
Standard atomic weights are the best estimates by IUPAC of atomic weights that are found in normal materials, which are terrestrial materials that are reasonably possible sources for elements and their compounds in commerce, industry, or science. They are determined using all stable isotopes and selected radioactive isotopes (having relatively long half-lives and characteristic terrestrial isotopic compositions). Isotopes are considered stable (non-radioactive) if evidence for radioactive decas has not been detected experimentally.

- Element has two or more isotopes that are used to determine its atomic weight. The isotopic abundances and atomic weights vary in normal materials. These variations are well known, and the standard atomic weight is given as lower and upper bounds within square brackets, [ ].
- Element has two ore more isotopes that are used to determine its standard atomic weight. The isotopic abundaces and atomic weights vary in normal materials, but upper and lower bounds of the standard atomic weight have not been assigned by IUPAC or the variations may be too small to affect the standard atomic weight value significantly. Thus, the standard atomic weight is given as a single value with an uncertainty that includes both measurement uncertainty and uncertainty due to isotopic abundance variations.
- Element has only one isotope that is used to determine its standard atomic weight. Thus, the standard atomic weight is invariant and is given as a single value with an IUPAC evaluated uncertainty.
- Element has no standard atomic weight because all of its isotopes are radioactive and, in normal materials, no isotope occurs with a characteristic isotopic abundance from which a standard atomic weight can be determined.

IUPAC Periodic Table of the Isotopes



IUPAC Periodic Table of the Isotopes



Lead isotopes in silver reveal earliest Phoenician quest for metals in the west Mediterranean

Tzilla Eshel[a,b,c,1], Yigal Erel[c,1], Naama Yahalom-Mack[d], Ofir Tirosh[c], and Ayelet Gilboa[a,b]

[a]Zinman Institute of Archaeology, University of Haifa, Haifa 3498838, Israel; [b]Department of Archaeology, University of Haifa, Haifa 3498838, Israel; [c]The Fredy and Nadine Herrmann Institute of Earth Sciences, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 9190401, Israel; and [d]Institute of Archaeology, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 9190501, Israel

Edited by Thomas E. Levy, University of California, San Diego, La Jolla, CA, and accepted by Editorial Board Member Elsa M. Redmond January 17, 2019 (received for review October 22, 2018)

When and why did the Phoenicians initiate long-term connections between the Levant and western Europe?

ACRONIMI: LI = Lead isotopes

http://oxalid.arch.ox.ac.uk/

OXALID

Oxford Archaeological Lead Isotope Database

Home | Isotrace Laboratory | Using the database | The Database | Bibliography | Links | Case Study | Contact

OXALID : Oxford Archaeological Lead Isotope Database from the Isotrace Laboratory

Noël Harold Gale, MA, DSc, PhD, BSc, ARCS, FSA

References:

Baker, J., S. Stos and T. Waight. 2006. Lead isotope analysis of archaeological metals by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Archaeometry* 48, 1. 45-56

Gale NH, Stos-Gale ZA 2000. 'Lead isotope analyses applied to provenance studies'. In: Ciliberto E, Spoto G (eds) Modern Analytical Methods in Art and Archaeology. Wiley, New York, pp. 503–584

Stos-Gale, Z.A., Gale, N.H., Houghton, J. and Speakman, R. 1995. Lead isotope analyses of ores from the Western Mediterranean. *Archaeometry* 37, 2. 407-415.

We use **silver** to answer this question, presenting **the largest dataset of chemical and isotopic analyses of silver items from silver hoards found in Phoenician homeland sites**.

Intertwining **lead isotope analysis of silver items with precise archaeological context and chronology**, we provide analytical evidence for the onset of Phoenician westward expansion.

We suggest that **the quest for silver instigated a long, exploratory phase**, first in Anatolia (Asia Minor) and Sardinia, and subsequently in the Iberian Peninsula.

This **phase preceded the establishment of sustainable, flourishing Phoenician colonies in the West by over a century**.

In so doing, our results buttress the "**precolonization" theory**, accord it a firm chronological framework, and demonstrate that the quest for silver (and probably other metals) was an incentive for Phoenician westward expansion.

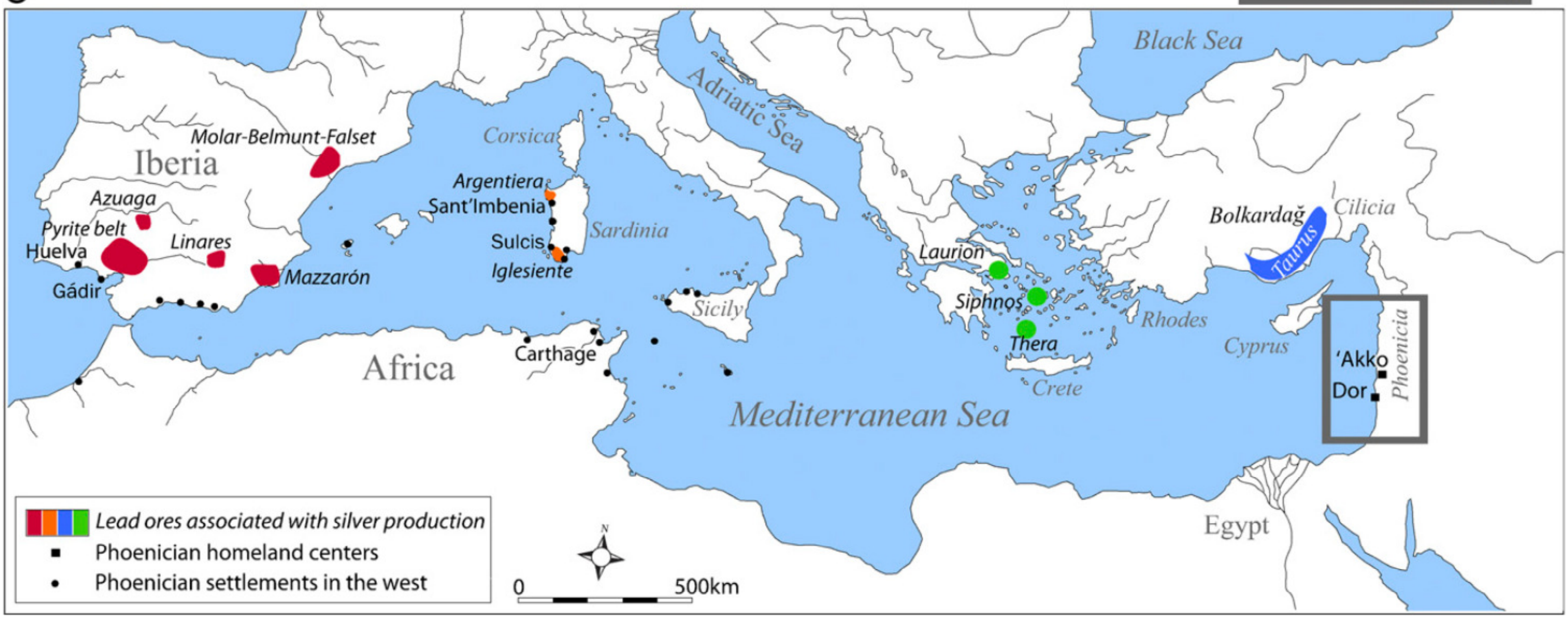
Furthermore, our results show that the Phoenicians introduced **innovative silver production methods to historic Europe**.

A

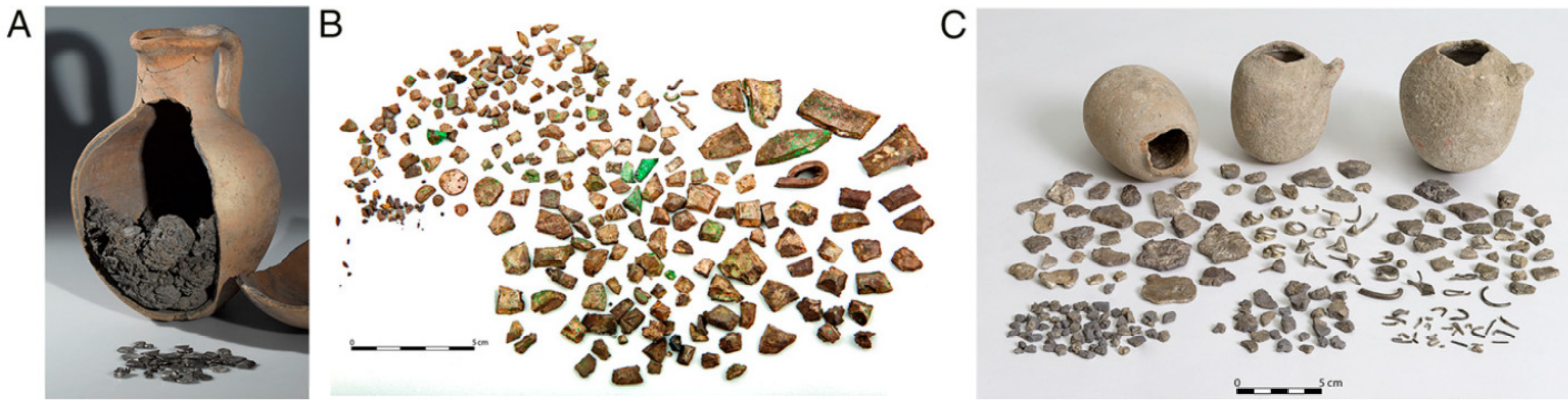
Hoard	Southern Levantine terminology	Approximate date BCE	Provenance
Dor	Early Iron Age IIA	2nd half of the 10th century BCE	Anatolia & Sardinia
ʽAkko	Iron Age IIA	10th-9th centuries BCE	Anatolia & Sardinia
ʽEin Hofez	Late Iron Age IIA	9th century BCE	Iberia
Eshtemoa	Iron Age IIB	8th century BCE	Iberia

B

C



I materiali analizzati



A) Dor silver hoard image courtesy of the Collection of Israel Antiquities Authority © The Israel Museum

(B) ʿAkko silver hoard image courtesy of Michael Eisenberg (photographer)

(C) ʿEin Hofez silver hoard image courtesy of the Collection of Israel Antiquities

RISULTATI

Dor (Second Half of the 10th Century BCE).

The first, striking observation regarding the Pb isotopic ratios of silver items from this hoard is that 10 out of 49 items have Pb isotopic compositions that plot outside the isotopic field of the Aegean–Anatolian ores.

This is the earliest known Levantine hoard displaying such isotopic values.

The Dor silver is a mixture of two major endmembers: Taurus (Anatolia) , and Cape Athinios (Thera, Cyclades, Aegean).

The second end member is consistent with ores from Iglesiente, southwest Sardinia, particularly the San Giovanni and Monteponi deposits

Hence....**the earliest evidence for western-Mediterranean silver in the Levant.**

RISULTATI

ʻAkko (10th to 9th Centuries BCE).

The Pb isotopic ratios here resemble those of Dor, with two end members:

group 1, 6/22 silver items, consistent with the Bolkarda˘g valley (in the Taurus mountains) in Anatolia;
group 2, 5/22, with Sardinian ores (Iglesiente region).

The remainder are mixed (**groups 3 and 4**); group 3 (n = 2) has clear Sardinian isotopic contributions

The ʻAkko hoard, although dated with lesser resolution than the others, demonstrates that **the occurrence of Sardinian and Anatolian silver in early Iron Age Phoenicia was not episodic**.

RISULTATI

Ein Hofez (Ninth Century BCE).

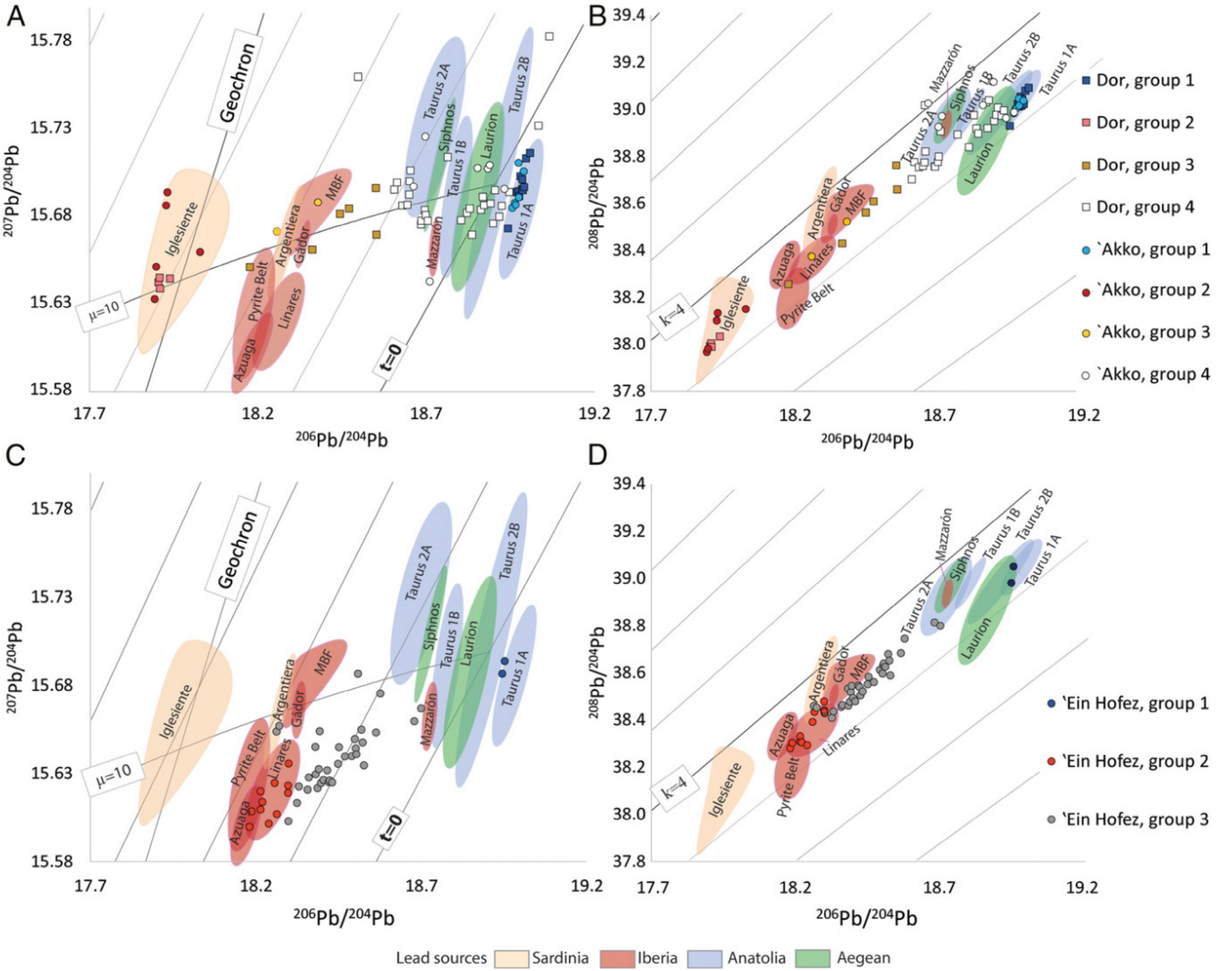
Only two items in this hoard are consistent with the Taurus isotopic field.

The other samples plot outside the isotopic field of the Aegean–Anatolian ores and are inconsistent with that of the Iglesiente ores.

Group 2 (6/29 items) forms the other end member, and its isotopic values are consistent with Pb ores of Linares in Iberia.

The isotopic compositions of the remaining items (group 3; 21/29 items) plot between several Iberian Pb ores (in its south and west).

Thus, the 'Ein Hofez silver records the earliest phase of Phoenician presence there (see below). This suggests that **silver from Iberia continued to dominate the Levantine market for more than a century**.



A
B
C
D
Geochron
t=0
μ=10
k=4
$^{207}Pb/^{204}Pb$
$^{208}Pb/^{204}Pb$
$^{206}Pb/^{204}Pb$
Iglesiente
Argentiera
Gádor
MBF
Pyrite Belt
Linares
Azuaga
Mazzarón
Taurus 2A
Taurus 1B
Taurus 2B
Taurus 1A
Siphnos
Laurion
Dor, group 1
Dor, group 2
Dor, group 3
Dor, group 4
`Akko, group 1
`Akko, group 2
`Akko, group 3
`Akko, group 4
'Ein Hofez, group 1
'Ein Hofez, group 2
'Ein Hofez, group 3
Lead sources
Sardinia
Iberia
Anatolia
Aegean

CONCLUSIONI

The LI ratios of silver items in three hoards from southern Phoenicia provide evidence of Phoenician precolonization and early colonization and enable us to outline a geographic-temporal trajectory for the Phoenicians' far-flung quest for silver.

Second millennium BCE, silver reached the Levant from Anatolia/the Aegean

The earliest silver from the West, specifically from Sardinia's Iglesiente region, reached Phoenicia already during the second half of the 10th century BCE, well before permanent Phoenician settlements were established on the island or elsewhere in the West.

However, silver during this time still reached Phoenicia primarily from southeast Anatolia, continuing Bronze Age patterns.

Our results call for a reconsideration of the extent to which Phoenicians were involved in Anatolian silver production and commerce and suggest that the Phoenicians acquired their metallurgical know-how in Anatolia.

CONCLUSIONI

In the course of the ninth century BCE, Sardinian silver disappeared from the Phoenician hoards, and silver from Anatolia became scarce as well.

From this point onward, the Phoenician market was dominated by Iberian silver.

Our study shows that silver production there was at least as early as the first permanent Phoenician settlement on the peninsula. It certainly predates most of the Phoenician activity in southwest Iberia and demonstrates that silver exploitation in Iberia was a major goal from the outset.

So, when and why did the Phoenicians first traverse the vast expanses of sea between the shores of the Levant and the far West?

We answer: at least as early as the mid-10th century BCE, much earlier than any other current attestation, inter alia searching for silver.

The Phoenician expansion phenomenon should be revisited in light of these data.