

GEOCHIMICA ED ARCHEOLOGIA

Lezione 3

Gianluca Sottili

AA 2022-23

Il modello 'planetario' di Rutherford

Introduzione alla nomenclatura degli isotopi

Nella scorsa lezione

Applicazioni della geochimica isotopica:

Fasi dell'espansione fenicia nel Mediterraneo occidentale e cronologia dell'apertura delle rotte commerciali dell'argento

Il database Oxalid

LEZIONE DI OGGI

Altre note introduttive alla geochimica isotopica

- frazionamento isotopico**
- notazione delta,**
- rapporto isotopico,**
- fattore di arricchimento,**
- fattore di frazionamento**

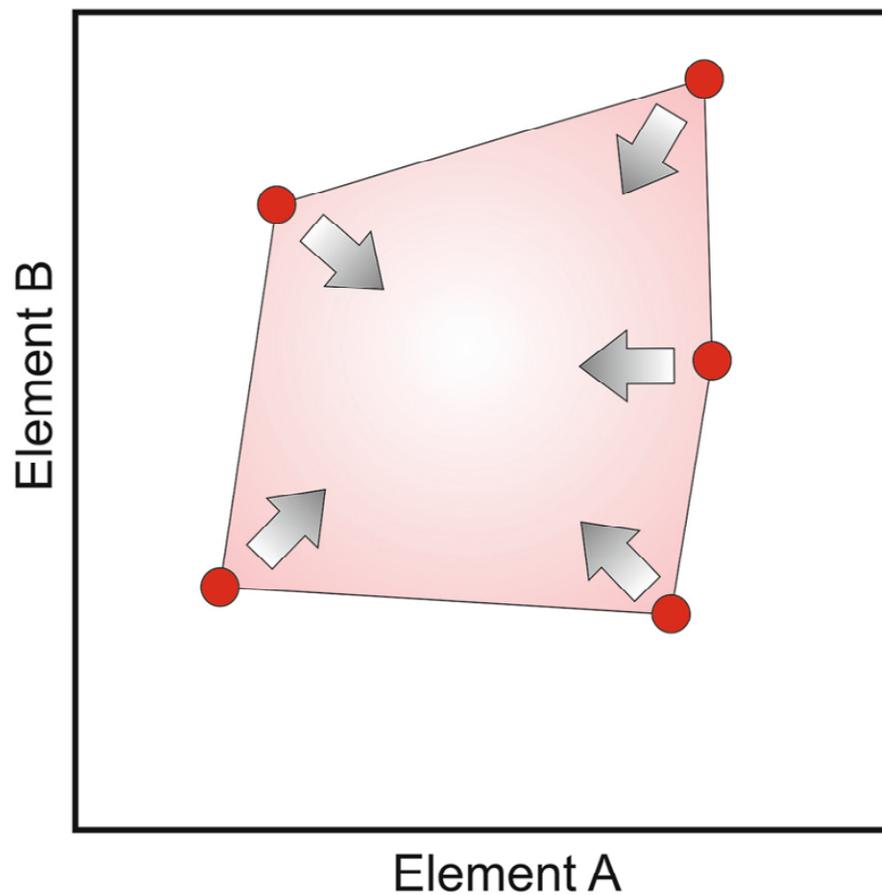
Introduzione al modulo di archeometallurgia:

Lo studio delle fonti

Applicazioni della geochimica isotopica

La metallurgia del rame in Etruria durante la transizione Età del Ferro - Età del Rame

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

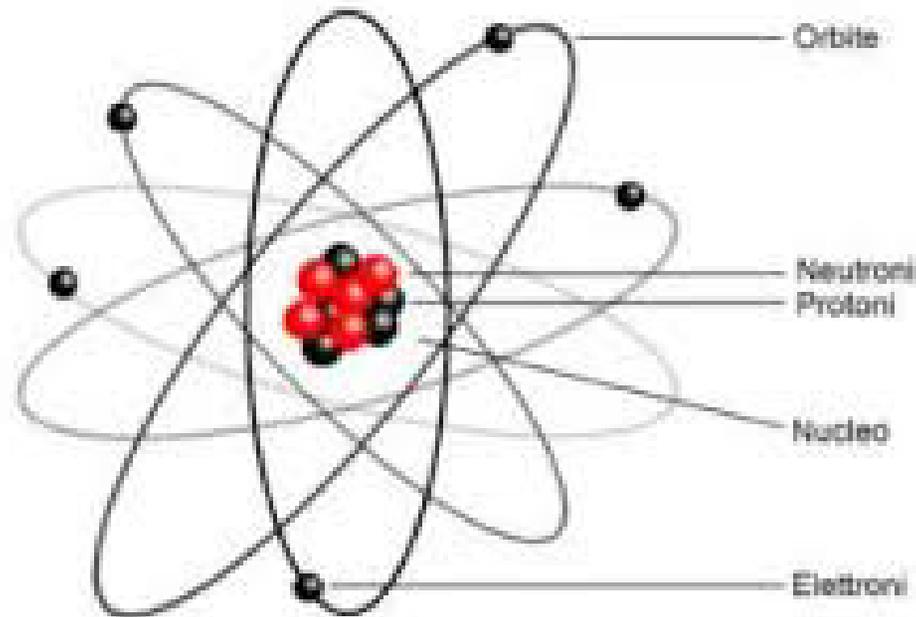


da Radivojević et al., 2018

ISOTOPI

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

Il modello atomico di Rutherford o modello atomico planetario



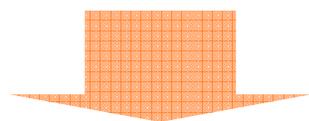
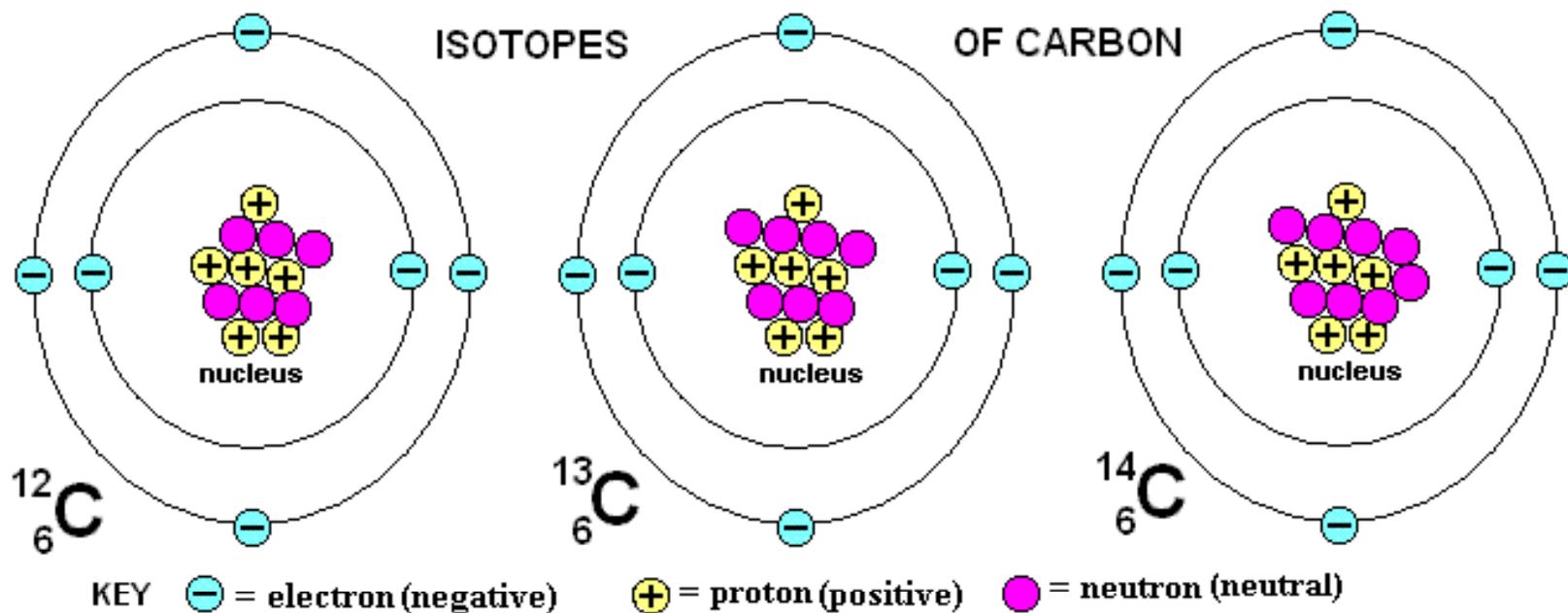
Gli isotopi di uno stesso elemento (es. ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C) hanno **quasi** le stesse caratteristiche chimiche.

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](#)).



mass number \rightarrow 12 **C**
 (A)

atomic number \rightarrow 6 **C**
 (Z)

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.

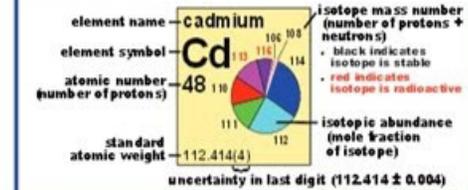
Nella prima parte del corso ci occuperemo degli isotopi stabili.

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.

-  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, [].
-  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.
-  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.



1 hydrogen H 1 (1.007 84, 1.008 11)																	18 helium He 2 4.002 602(2)
2 lithium Li 3 (6.938, 6.997)	2 beryllium Be 4 9.012 183(5)																
sodium Na 11 22.989 769 28(2)	12 magnesium Mg 12 (24.304, 24.307)																
3 potassium K 19 39.0983(1)	4 calcium Ca 20 40.078(4)	5 scandium Sc 21 44.955 908(5)	6 titanium Ti 22 47.867(1)	7 vanadium V 23 50.9415(1)	8 chromium Cr 24 51.996 16(5)	9 manganese Mn 25 54.938 044(3)	10 iron Fe 26 55.845(2)	11 cobalt Co 27 58.933 196(4)	12 nickel Ni 28 58.693 4(4)	13 copper Cu 29 63.546(3)	14 zinc Zn 30 65.38(2)	15 gallium Ga 31 69.723(1)	16 germanium Ge 32 72.630(8)	17 arsenic As 33 74.921 535(6)	18 selenium Se 34 78.9718(5)	19 bromine Br 35 (79.901, 79.907)	20 krypton Kr 36 83.798(2)
37 rubidium Rb 37 85.467 8(2)	38 strontium Sr 38 87.62(1)	39 yttrium Y 39 88.905 84(2)	40 zirconium Zr 40 91.224(2)	41 niobium Nb 41 92.906 37(2)	42 molybdenum Mo 42 95.94(1)	43 technetium Tc 43 []	44 ruthenium Ru 44 101.07(2)	45 rhodium Rh 45 102.905 50(2)	46 palladium Pd 46 106.42(1)	47 silver Ag 47 107.868 2(2)	48 cadmium Cd 48 112.414(4)	49 indium In 49 114.818(1)	50 tin Sn 50 118.710(7)	51 antimony Sb 51 121.750(1)	52 tellurium Te 52 127.60(3)	53 iodine I 53 126.904 47(3)	54 xenon Xe 54 131.29(6)
55 caesium Cs 55 132.905 451 36(6)	56 barium Ba 56 137.327(7)	57 - 71 lanthanoids	72 hafnium Hf 72 178.49(2)	73 tantalum Ta 73 180.947 88(2)	74 tungsten W 74 183.84(1)	75 rhenium Re 75 186.207(1)	76 osmium Os 76 190.23(2)	77 iridium Ir 77 192.227(3)	78 platinum Pt 78 195.084(5)	79 gold Au 79 196.966 53(5)	80 mercury Hg 80 200.59(2)	81 thallium Tl 81 204.382, 204.385(1)	82 lead Pb 82 207.2(1)	83 bismuth Bi 83 208.980 40(1)	84 polonium Po 84 []	85 astatine At 85 []	86 radon Rn 86 []
87 francium Fr 87 []	88 radium Ra 88 []	89 - 103 actinoids	104 rutherfordium Rf 104 []	105 dubnium Db 105 []	106 seaborgium Sg 106 []	107 bohrium Bh 107 []	108 hassium Hs 108 []	109 meitnerium Mt 109 []	110 darmstadtium Ds 110 []	111 roentgenium Rg 111 []	112 copernicium Cn 112 []	113 ununtrium Uut 113 []	114 flerovium Fl 114 []	115 ununpentium Uup 115 []	116 livermorium Lv 116 []	117 ununseptium Uus 117 []	118 ununoctium Uuo 118 []

57 lanthanum La 57 138.905 47(7)	58 cerium Ce 58 140.116(1)	59 praseodymium Pr 59 140.907 65(2)	60 neodymium Nd 60 144.242(2)	61 promethium Pm 61 []	62 samarium Sm 62 150.36(2)	63 europium Eu 63 151.964(1)	64 gadolinium Gd 64 157.25(3)	65 terbium Tb 65 158.925 38(2)	66 dysprosium Dy 66 162.500(1)	67 holmium Ho 67 164.930 33(2)	68 erbium Er 68 167.259(3)	69 thulium Tm 69 168.934 22(2)	70 ytterbium Yb 70 173.054(5)	71 lutetium Lu 71 174.967(1)
89 actinium Ac 89 []	90 thorium Th 90 232.0377(4)	91 protactinium Pa 91 231.036 2(8)	92 uranium U 92 238.028 91(3)	93 neptunium Np 93 []	94 plutonium Pu 94 []	95 americium Am 95 []	96 curium Cm 96 []	97 berkelium Bk 97 []	98 californium Cf 98 []	99 einsteinium Es 99 []	100 fermium Fm 100 []	101 mendelevium Md 101 []	102 nobelium No 102 []	103 lawrencium Lr 103 []

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.

-  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, [].
-  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.
-  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 name — cadmium
 element symbol — Cd
 atomic number (number of protons) — 48
 standard atomic weight — 112.414(4)
 uncertainty in last digit (112.414 ± 0.004)

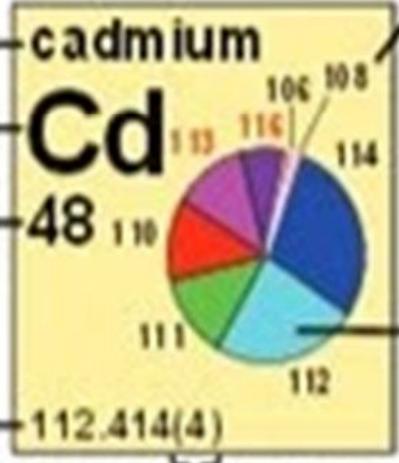


isotope mass number (number of protons + neutrons)
 • black indicates isotope is stable
 • red indicates isotope is radioactive

isotopic abundance (mole fraction of isotope)

1 hydrogen H 1.007 84(7)	2 helium He 4.002 602(2)	
3 lithium Li 6.94(1)	4 beryllium Be 9.012 182(2)	
5 boron B 10.81(1)	6 carbon C 12.010 7(8)	
7 nitrogen N 14.006 4(4)	8 oxygen O 15.999 0319(6)	
9 fluorine F 18.998 4032(3)	10 neon Ne 20.179 7(6)	
11 sodium Na 22.989 769 28(2)	12 magnesium Mg 24.304(6)	13 aluminum Al 26.981 538 6(3)
14 silicon Si 28.085 5(3)	15 phosphorus P 30.973 761 5(2)	16 sulfur S 32.06(5)
17 chlorine Cl 35.45(3)	18 argon Ar 39.948(1)	19 potassium K 39.098 3(1)
20 calcium Ca 40.078(4)	21 scandium Sc 44.955 912(5)	22 titanium Ti 47.88(7)
23 vanadium V 50.941 5(5)	24 chromium Cr 51.996 1(6)	25 manganese Mn 54.938 044(3)
26 iron Fe 55.845(2)	27 cobalt Co 58.933 195(5)	28 nickel Ni 58.69(3)
29 copper Cu 63.546(3)	30 zinc Zn 65.38(2)	31 gallium Ga 69.723(1)
32 germanium Ge 72.630(8)	33 arsenic As 74.921 6(2)	34 selenium Se 78.96(3)
35 bromine Br 79.904(1)	36 krypton Kr 83.798(4)	37 rubidium Rb 85.4678(3)
38 strontium Sr 87.62(1)	39 yttrium Y 88.905 84(3)	40 zirconium Zr 91.224(2)
41 niobium Nb 92.906 38(3)	42 molybdenum Mo 95.94(1)	43 technetium Tc [98]
44 ruthenium Ru 101.07(2)	45 rhodium Rh 101.07(2)	46 palladium Pd 106.36(2)
47 silver Ag 107.868 2(4)	48 cadmium Cd 112.414(4)	49 indium In 114.818(8)
50 tin Sn 118.710(7)	51 antimony Sb 121.757(3)	52 tellurium Te 127.6(3)
53 iodine I 126.904 47(3)	54 xenon Xe 131.29(4)	55 barium Ba 137.327(7)
56 lanthanum La 138.905 47(3)	57 - 71 lanthanoids	58 cerium Ce 140.12(1)
59 praseodymium Pr 140.907 65(3)		60 neodymium Nd 144.24(2)
61 promethium Pm [145]		62 samarium Sm 150.36(2)
63 europium Eu 151.964(3)		64 gadolinium Gd 157.25(3)
65 terbium Tb 158.925 34(5)		66 dysprosium Dy 162.50(3)
67 holmium Ho 164.930 32(3)		68 erbium Er 167.259(3)
69 thulium Tm 168.930 4(3)		70 ytterbium Yb 173.054(7)
71 lutetium Lu 174.967(1)		72 hafnium Hf 178.49(6)
73 tantalum Ta 180.947 88(2)		74 tantalum Ta 180.947 88(2)
75 tungsten W 183.84(1)		76 rhenium Re 186.207(1)
77 rhenium Re 186.207(1)		78 osmium Os 190.23(4)
79 iridium Ir 192.222(1)		80 platinum Pt 195.084(3)
81 mercury Hg 200.59(2)		82 lead Pb 207.2(1)
83 thallium Tl 204.38(3)		84 lead Pb 207.2(1)
85 bismuth Bi 208.980 4(1)		86 polonium Po [209]
87 francium Fr [223]		88 radium Ra [226]
89 - 103 actinoids		89 actinium Ac [227]
		90 thorium Th 232.037 7(4)
		91 protactinium Pa 231.036 02(2)
		92 uranium U 238.028 91(3)
		93 neptunium Np [237]
		94 plutonium Pu [244]
		95 americium Am [243]
		96 curium Cm [247]
		97 berkelium Bk [247]
		98 californium Cf [251]
		99 einsteinium Es [252]
		100 fermium Fm [257]
		101 mendelevium Md [258]
		102 nobelium No [259]
		103 lawrencium Lr [260]

element name — cadmium
 element symbol — Cd
 atomic number (number of protons) — 48
 standard atomic weight — 112.414(4)
 uncertainty in last digit (112.414 ± 0.004)



isotope mass number (number of protons + neutrons)
 • black indicates isotope is stable
 • red indicates isotope is radioactive

isotopic abundance (mole fraction of isotope)

lanthanum La 57 138.905 47(3)	cerium Ce 58 140.12(1)	praseodymium Pr 59 140.907 65(3)	neodymium Nd 60 144.24(2)	promethium Pm 61 [145]	samarium Sm 62 150.36(2)	europium Eu 63 151.964(3)	gadolinium Gd 64 157.25(3)	terbium Tb 65 158.925 34(5)	dysprosium Dy 66 162.50(3)	holmium Ho 67 164.930 32(3)	erbium Er 68 167.259(3)	thulium Tm 69 168.930 4(3)	ytterbium Yb 70 173.054(7)	lutetium Lu 71 174.967(1)
actinium Ac 89 [227]	thorium Th 90 232.037 7(4)	protactinium Pa 91 231.036 02(2)	uranium U 92 238.028 91(3)	neptunium Np 93 [237]	plutonium Pu 94 [244]	americium Am 95 [243]	curium Cm 96 [247]	berkelium Bk 97 [247]	californium Cf 98 [251]	einsteinium Es 99 [252]	fermium Fm 100 [257]	mendelevium Md 101 [258]	nobelium No 102 [259]	lawrencium Lr 103 [260]



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}

^aZinman Institute of Archaeology, University of Haifa, Haifa 3498838, Israel; ^bDepartment of Archaeology, University of Haifa, Haifa 3498838, Israel; ^cThe Fredy and Nadine Herrmann Institute of Earth Sciences, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 9190401, Israel; and ^dInstitute 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?

USO DI ACRONIMI: LI = Lead isotopes

COSA E' IL DATABASE OXALID

<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

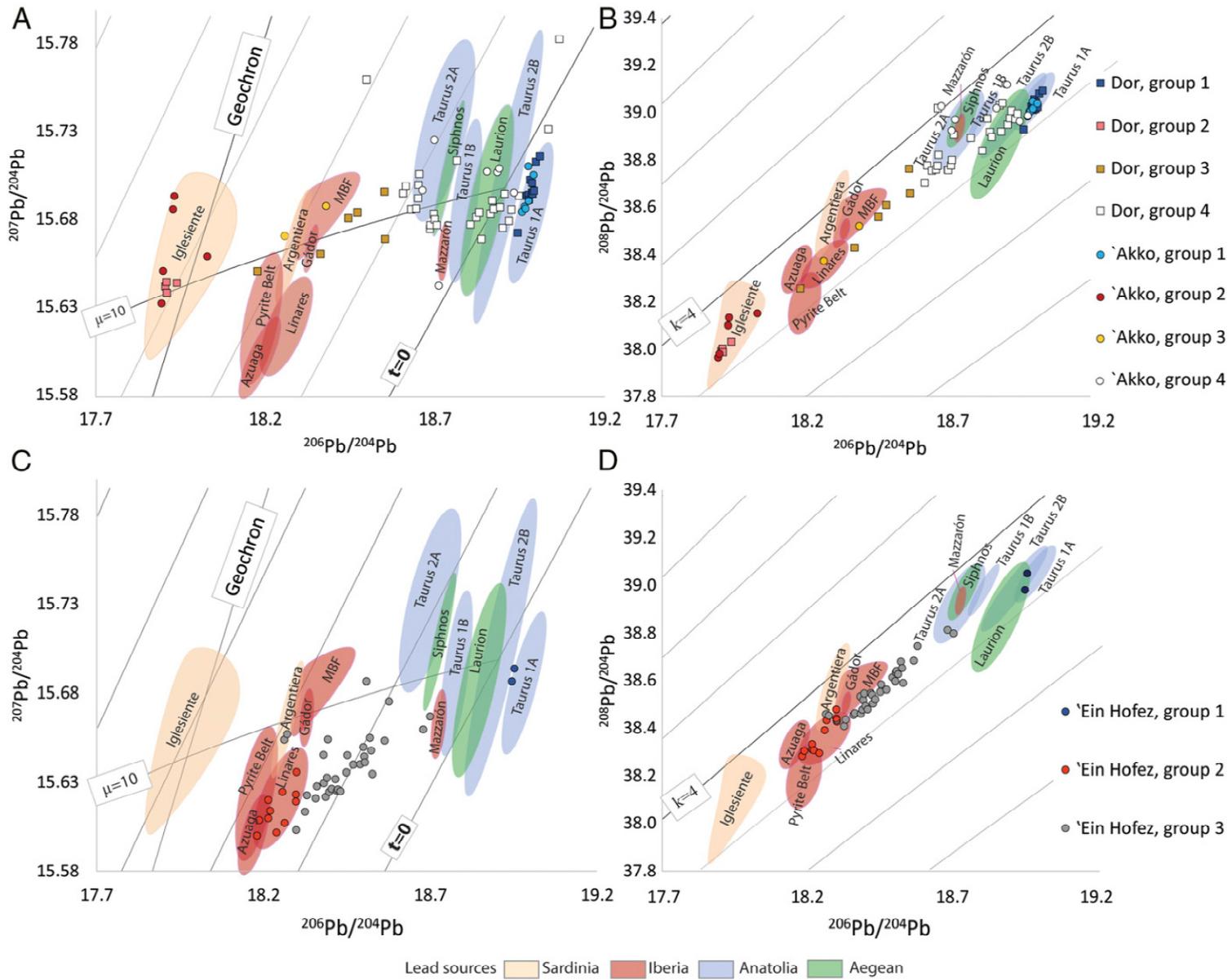
References:

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.

La rappresentazione dei dati isotopici del Pb negli studi di provenienza



Concetto di **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.

Il frazionamento isotopico descrive le variazioni nelle 'abbondanze' isotopiche dovute a processi fisici, chimici o biologici.

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 $\sim 10^{12}$ atomi di ^{12}C ; radioattivo).

English reading:

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

TERMINOLOGIA E DEFINIZIONI:

R - Rapporto isotopico (o rapporto di abbondanza isotopica):

$$R = \frac{n. \text{ atomi dell' isotopo pi\`u raro}}{n. \text{ atomi dell' isotopo pi\`u abbondante}}$$

α - fattore di frazionamento fra due composti o fasi coesistenti A e B

$$\alpha = \frac{R_b}{R_a}$$

Esempio:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{vapore}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{acqua liq.}}}$$

in genere il valore di α è molto prossimo a 1 (es. 1.020)

TERMINOLOGIA E DEFINIZIONI:

ε – fattore di arricchimento isotopico che è legato al fattore di frazionamento, α dalla relazione:

$$\varepsilon = (\alpha - 1) \times 1000$$

Esempio: un fattore di arricchimento isotopico del 4‰ significa che $\alpha = 1.004$

Il rapporto isotopico ([en. isotope ratio](#)) tra due isotopi in un campione viene descritto mettendo l'isotopo pesante al numeratore (es. $R = {}^{37}\text{Cl}/{}^{35}\text{Cl}$).

Inoltre il rapporto isotopico viene calcolato in termini relativi, ossia contro un **materiale di riferimento o standard internazionale**, e viene indicato come δ (*notazione delta*; [en. delta notation](#)).

Per evitare un numero troppo elevato di decimali, si usano i valori *assoluti* moltiplicati per 1000.

I risultati della misura comparativa del campione con lo standard vengono espressi nella cosiddetta **notazione delta (δ)**.

Il rapporto isotopico viene sempre espresso come il rapporto tra l'isotopo "pesante" e quello "leggero". Ad esempio ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$. Sia per l'ossigeno che per il carbonio i valori di delta δ sono espressi in parti per mille (‰) .

$$\delta = \frac{R_{\text{campione}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \times 1000$$

Benjamin W. Roberts
Christopher P. Thornton *Editors*

Archaeometallurgy in Global Perspective

Methods and Syntheses

 Springer

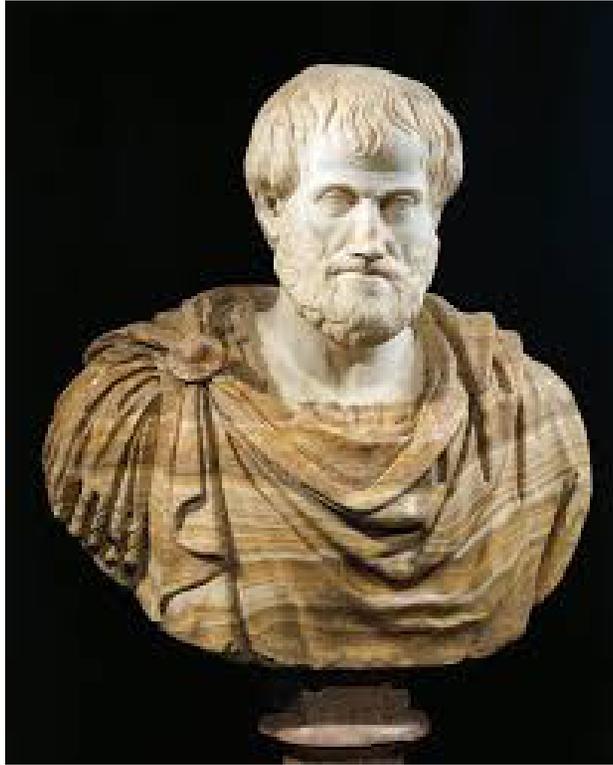


“Tutta la palpebra intorno e le ciglia gli arse la vampa della pupilla bruciata: crepitavano nel fuoco le radici, come quando un fabbro grande scure o ascia in acqua fredda immerge per temprarla e quella manda fuori un grande sibilo: questa è appunto la forza del ferro; così strideva l’occhio del mostro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

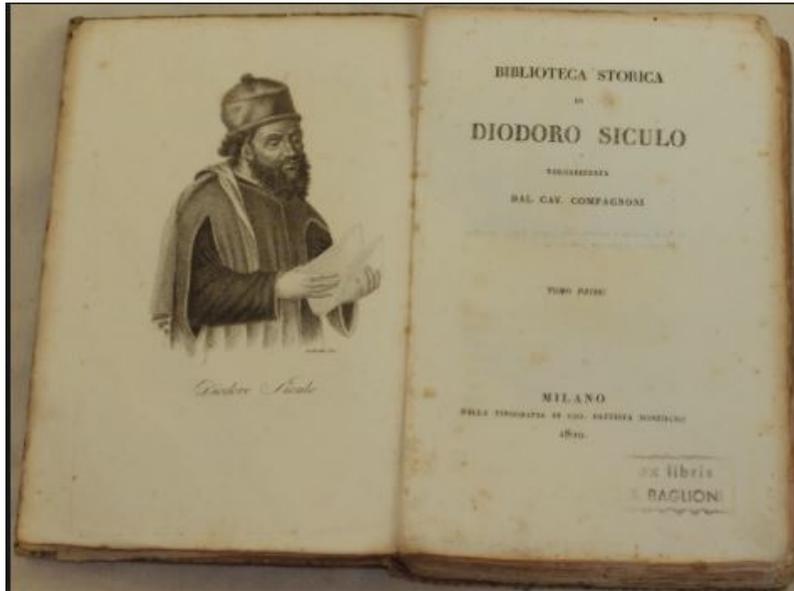


I *Meteorologica* (334 a.C.) di Aristotele rappresentano una tappa fondamentale nello studio dei metalli, in quanto lo Stagirita comincia a stabilire le differenze tra le sostanze metalliche e altre estratte dalla terra.



Teofrasto riguardo ai metalli ed il contenuto del perduto suo trattato «Sui metalli» (*De metallis*). Il trattato fu scritto probabilmente tra il 323 e il 315 a.C., quando Teofrasto prese su di sé l'insegnamento al Liceo, ma riflette osservazioni dirette da lui compiute tra il 340 e il 335 sotto l'influenza del metodo di indagine naturalistica propugnato da Aristotele, tuttavia ancora nel ricordo dell'insegnamento teorico ricevuto alla scuola di Platone (354–347).

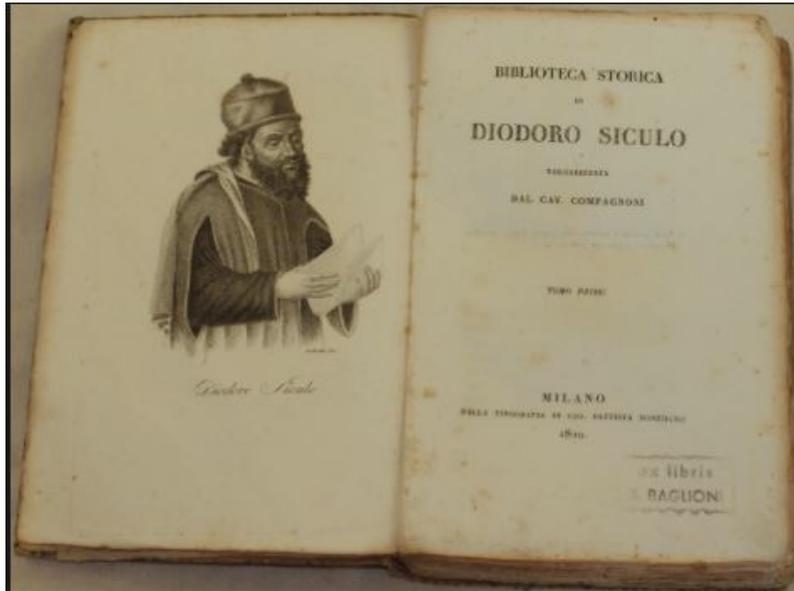
È risultato impossibile ricostruire l'esatta struttura del trattato sulla base delle evidenze raccolte, perché sono troppo sparse, ma si può ugualmente intuire che esso doveva consistere di **una parte mineraria**, relativa all'estrazione e alla preparazione di grezzi metalliferi, e di **una parte metallurgica**, relativa al loro trattamento minerurgico e alle modalità di utilizzazione del metallo che n'era estratto.



Diodoro Siculo

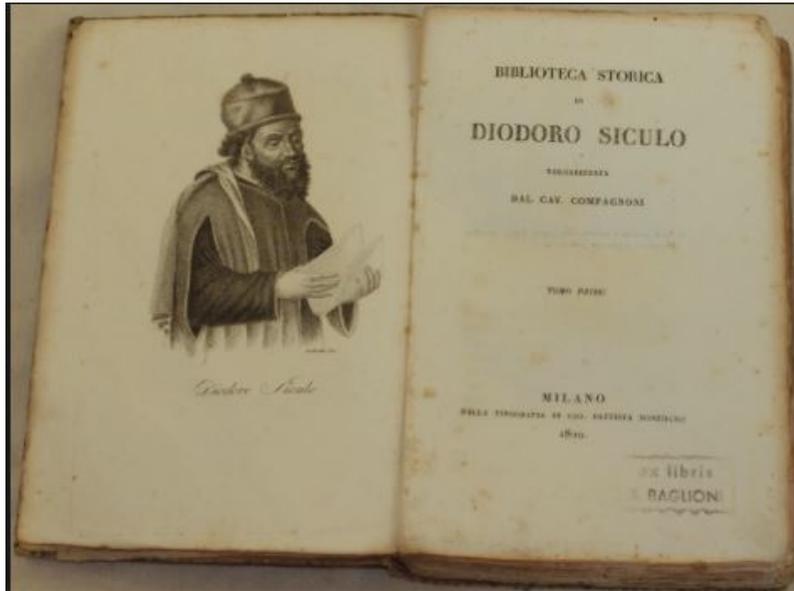
All'estremità dell'Egitto e sui territori limitrofi dell'Arabia e dell'Etiopia, c'è una regione che possiede un gran numero d'importanti miniere d'oro metallo che viene estratto in gran quantità a prezzo di molti tormenti...

I re d'Egitto radunano i condannati per qualche crimine, i prigionieri di guerra talvolta da soli, talvolta insieme a tutta la famiglia. Questi uomini condannati alle miniere, molto numerosi e tutti incatenati, faticano senza interruzione sia durante il giorno che la notte, senza conoscere riposo, attentamente tenuti lontani da ogni possibilità di evasione in quanto sono circondati da guardiani scelti...



Il lavoro fondamentale è quello svolto dall'operaio specialista che indica ai manovali il filone che contiene l'oro.. Egli distribuisce il lavoro: i più forti e giovani spezzano la roccia nel punto in cui è bianca per mezzo di martelli..gli uomini si servono della sola forza bruta per scavare numerose gallerie nella roccia...

Sono poi i bambini che scivolano nelle gallerie, raccolgono faticosamente i frammenti di pietra che trascinano all'ingresso della miniera..qui una moltitudine di vecchi e ammalati prende il minerale e lo mette a disposizione di uomini robusti che lo pestano in mortai di pietra fino a quando il pezzo più grosso non supera la misura di un lenticchia...



Le rocce aurifere sono di colore nero intenso, ma nel loro interno si può notare una pietra più bianca, che i minatori bruciano con fuoco di legna, quando questa è ammorbidita la spezzano in piccoli frammenti...

Non si ha pietà per i vecchi, donne, ammalati, bambini o storpi.. tutti vengono costretti a lavorare con tutte le loro forze fino a quando muoiono di fatica...

35,1 – [...] (Presso gli Iberi) si scava grande quantità di un bellissimo argento: perciò coloro che accudiscono al lavoro delle miniere ne traggono lauto guadagno. 2. [...] Essendo (i monti Pirenei) quasi tutti ricoperti da foreste fitte di grandi alberi, si racconta che in tempi antichi (queste foreste) bruciassero quasi totalmente a causa di un incendio causato dai pastori che appiccavano il fuoco nella regione montagnosa.

Si racconta dunque che, essendo l'incendio durato per molti giorni, la riarsa superficie della terra – dal quale incendio quei monti trassero il nome di Pirenei – trasudò, per così dire, una grande quantità d'argento, dimodoché dalla materia liquefatta che costituisce quel metallo, di qua e di là sgorgavano ruscelletti di purissimo argento.

3 – L'uso di quel metallo non era conosciuto dagli indigeni: a un certo momento vennero però i mercanti fenici che, informati del fatto, in cambio di merci insignificanti comprarono l'argento; e trasportatolo in Grecia e nell'Asia e presso altri paesi, riuscirono ad accumulare grandi ricchezze.

4 – E persino giunsero al punto che, avanzando loro dell'argento dopo averne ben bene riempito le loro navi, estratto il piombo dalle àncore vi sostituirono dell'argento'.

5 – Tempo appresso e per effetto di questo commercio, divenuti dunque i Fenici più ricchi di quanto non fossero nel passato, inviarono non poche colonie in Sicilia e nelle isole vicine, ed anche in Africa ed in Sardegna, ed infine in Iberia.

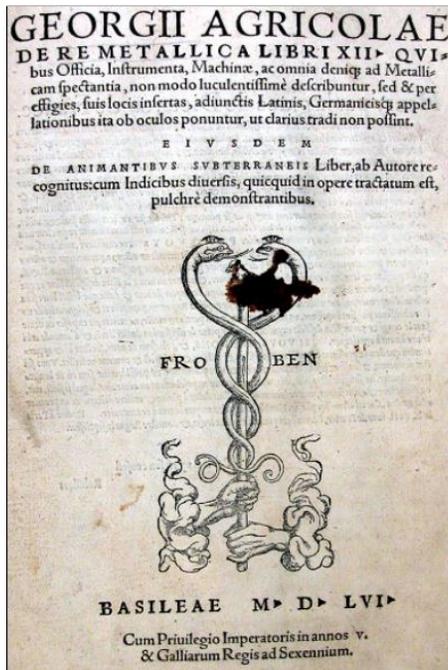
Naturalis historia XXXIII, 1-7 e 95-100

L'estrazione dei metalli preziosi

Con il libro XXXIII si apre l'ultima sezione della *Naturalis historia*, dedicata al regno minerale. Il libro è dedicato, in particolare, ai minerali preziosi, oro ed argento. Il tema fornisce a Plinio il pretesto per lunghe tirate moralistiche sulla brama di gioielli e di oggetti preziosi. Nel primo passo che proponiamo Plinio condanna l'attività estrattiva dell'oro, che porta l'uomo a cercare il metallo prezioso nelle viscere della terra. Il secondo passo riguarda l'estrazione dell'argento.

(95) Ora dobbiamo parlare delle miniere d'argento, la seconda follia. Si trova solo nei pozzi e non dà segni della sua presenza, perché non ci sono, come nel caso dell'oro, pagliuzze scintillanti. Il materiale **è ora rosso ora cenere. Non si può fondere altro che insieme al piombo nero o alla vena di piombo, detta galena**, che si trova spesso accanto alle vene d'argento. **Nel trattamento col fuoco una parte precipita in piombo, mentre l'argento galleggia in superficie come l'olio sull'acqua.** (96) Si trova in quasi tutte le province, ma il migliore è in Spagna, in terreno sterile e anche sulle montagne: dove si è scoperta una vena, non lontano se ne trova un'altra. Questo avviene per tutti i metalli, e perciò appunto i Greci li hanno chiamati così. (97) È prodigioso che ancora oggi in Spagna sono attivi i pozzi aperti da Annibale.... Una vena d'argento scoperta in superficie si chiama "crudaria". **Gli antichi smettevano di scavare quando trovavano l'allume, e non cercavano più oltre.** Poco fa però una vena di rame trovata sotto l'allume ha reso illimitate le speranze. L'odore delle miniere d'argento è dannoso per tutti gli animali, ma soprattutto per i cani. L'oro e l'argento sono tanto più belli quanto più sono morbidi. I più si meravigliano che le linee tracciate con l'argento siano nere. (99) **Nelle vene d'argento c'è anche una pietra il cui deposito di liquido perenne si chiama argento vivo. È un veleno per tutte le cose:** spezza i recipienti pervadendoli con la sua terribile purulenza. **Tutto vi galleggia tranne l'oro;** è l'unica cosa che attrae a sé. Per questa ragione è ottimo per purificarlo: se lo si agita ripetutamente in vasi di terracotta ne espelle tutte le impurità. Eliminate queste, per separare l'argento vivo dall'oro, si disperde su pelli conciate, attraverso le quali trasuda lasciando l'oro puro. (100) Anche quando si indora il bronzo, l'argento vivo messo sotto le lamine le fissa saldamente; ma col suo colore opaco tradisce le lamine semplici o troppo sottili. Perciò gli autori di questa frode lo hanno sostituito per questo uso con bianco d'uovo e poi con l'idrargirio, di cui parlerò a suo tempo. **D'altronde l'argento vivo non si trova in grandi quantità.**

Il De re metallica, XII libri, di Georg Agricola riassume lo stato delle conoscenze nelle attività minerarie e metallurgiche della prima metà del XVI secolo. Fu pubblicato postumo nel 1556.



- Libro I: Argomenti a sfavore e a favore dell'arte mineraria e metallurgica
- Libro II: La ricerca delle vene minerarie
- Libro III: Vene, fratture e giunture nelle rocce
- Libro IV: Il lavoro dei funzionari minerari e come delimitare le vene.
- Libro V: Lo scavo di minerali
- Libro VI: Strumenti e le macchine dei minatori
- Libro VII: La saggiatura di un minerale
- Libro VII: Tecniche di tostatura, frantumazione e lavaggio del minerale
- Libro IX: Metodi per la fusione dei minerali
- Libro X: La separazione dell'argento dall'oro, del piombo dall'oro e dall'argento
- Libro XI: La separazione dell'argento dal rame
- Libro XII: La produzione del sale, della soda, dell'allume, del vetriolo, dello zolfo, del bitume e del vetro

L'argento (Ag)

L'alluminio (Al)

Il ferro (Fe)

Il rame (Cu)

L'oro (Au)

Lo zinco (Zn)

Il piombo (Pb)

Lo stagno (Sn)

Il mercurio (Hg)

Il bronzo (lega rame-stagno, ma anche -alluminio, -nichel, -berillio)

L'ottone (lega rame-zinco, con aggiunta di Fe, As, Sn, Sb, Al, ed altri metalli e semimetalli)

Il confine tra metalli e non metalli corrisponde circa alla linea a gradini che dal boro arriva all'astato: gli elementi di confine sono semimetalli

Legend:

- semimetalli (pink)
- non metalli (green)
- metalli (blue)
- gas nobili (yellow)

idrogeno																		elio					
H																		He					
1																		2					
litio		berillio														boro		carbonio	azoto	ossigeno	fluoro	neon	
Li		Be														B		C	N	O	F	Ne	
3		4														5		6	7	8	9	10	
sodio		magnesio														alluminio		silicio	fosforo	zolfo	cloro	argon	
Na		Mg														Al		Si	P	S	Cl	Ar	
11		12														13		14	15	16	17	18	
potassio		calcio	scandio	titanio	vanadio	cromo	manganese	ferro	cobalto	nickel	rame	zinco	gallio	germanio	arsenico	selenio	bromo	cripton					
K		Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
19		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36					
rubidio		stronzio	ittrio	zirconio	niobio	molibdeno	tecnizio	rutenio	rodio	paladio	argento	cadmio	indio	stagno	antimonio	tellurio	iodo	xenone					
Rb		Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
37		38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54					
cesio		bario	lantanio	hafnio	tantalio	tungsteno	rutenio	osmio	iridio	platino	oro	mercurio	tallio	piombo	bismuto	polonio	astato	radon					
Cs		Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
55		56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86					
francio		radio	attinio																				
Fr		Ra	Ac																				
87		88	89																				

In età moderna:

“un giacimento è un sito dove rocce o minerali possono essere estratti, lavorati e consegnati al mercato o alla tecnologia traendone un margine di profitto” Guilbert and Park, 1986.

Prima dell'era moderna, i fattori che determinano se una data roccia o un sedimento alluvionale fosse di interesse o meno sono:

- (a) se il/i metallo/i contenuti erano considerati di **interesse economico**
- (b) La disponibilità di **tecnologie** per estrarre, concentrare e fondere il/i metallo/i.

Il punto è che i metalli non hanno un **valore intrinseco**.

Il valore è attribuito a metalli dalle persone, e i loro giudizi su ciò che era prezioso, e cosa no (varia ampiamente nel tempo e nello spazio).

Quindi, quello che è un giacimento oggi non lo era necessariamente nel passato più o meno remoto.

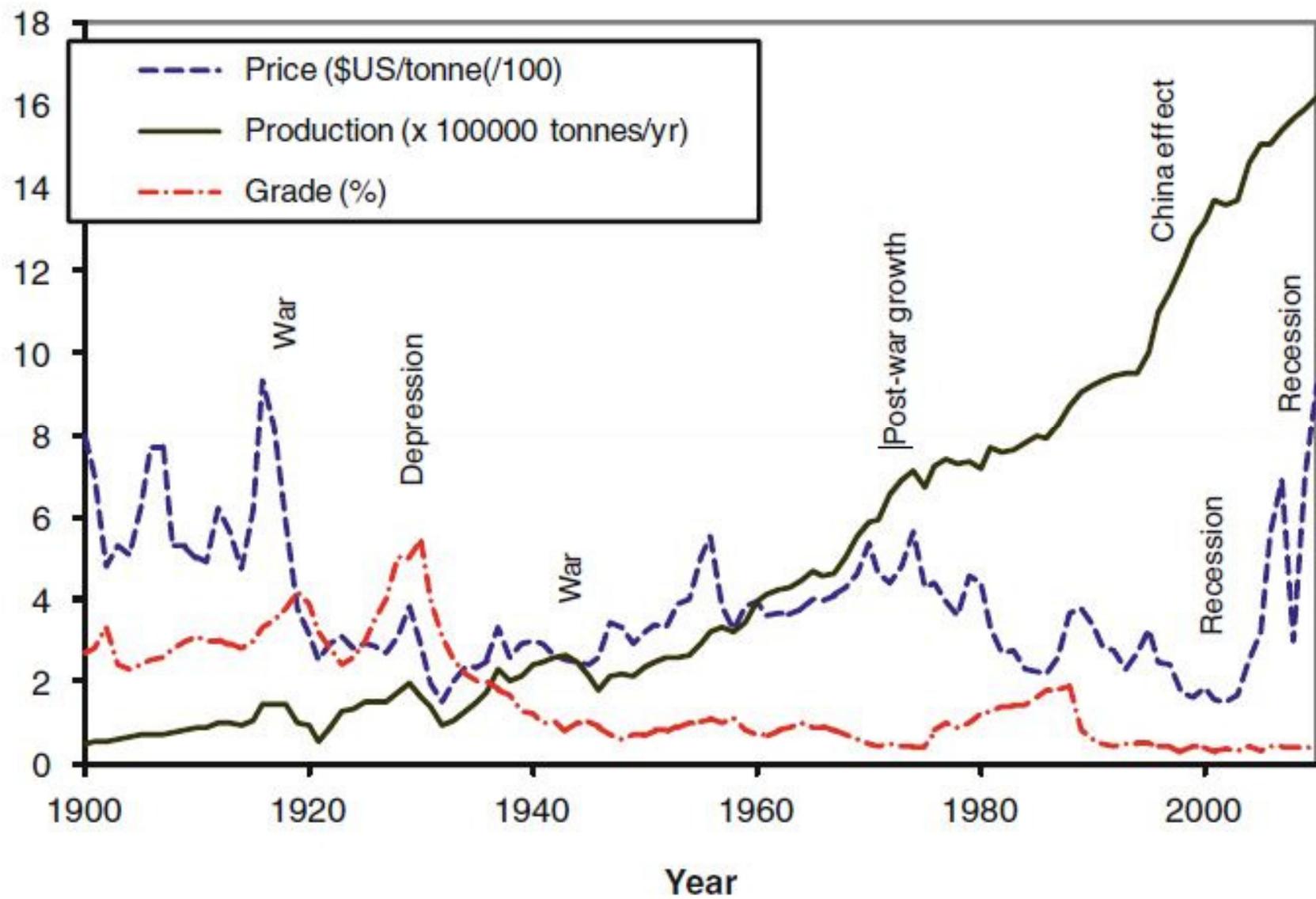
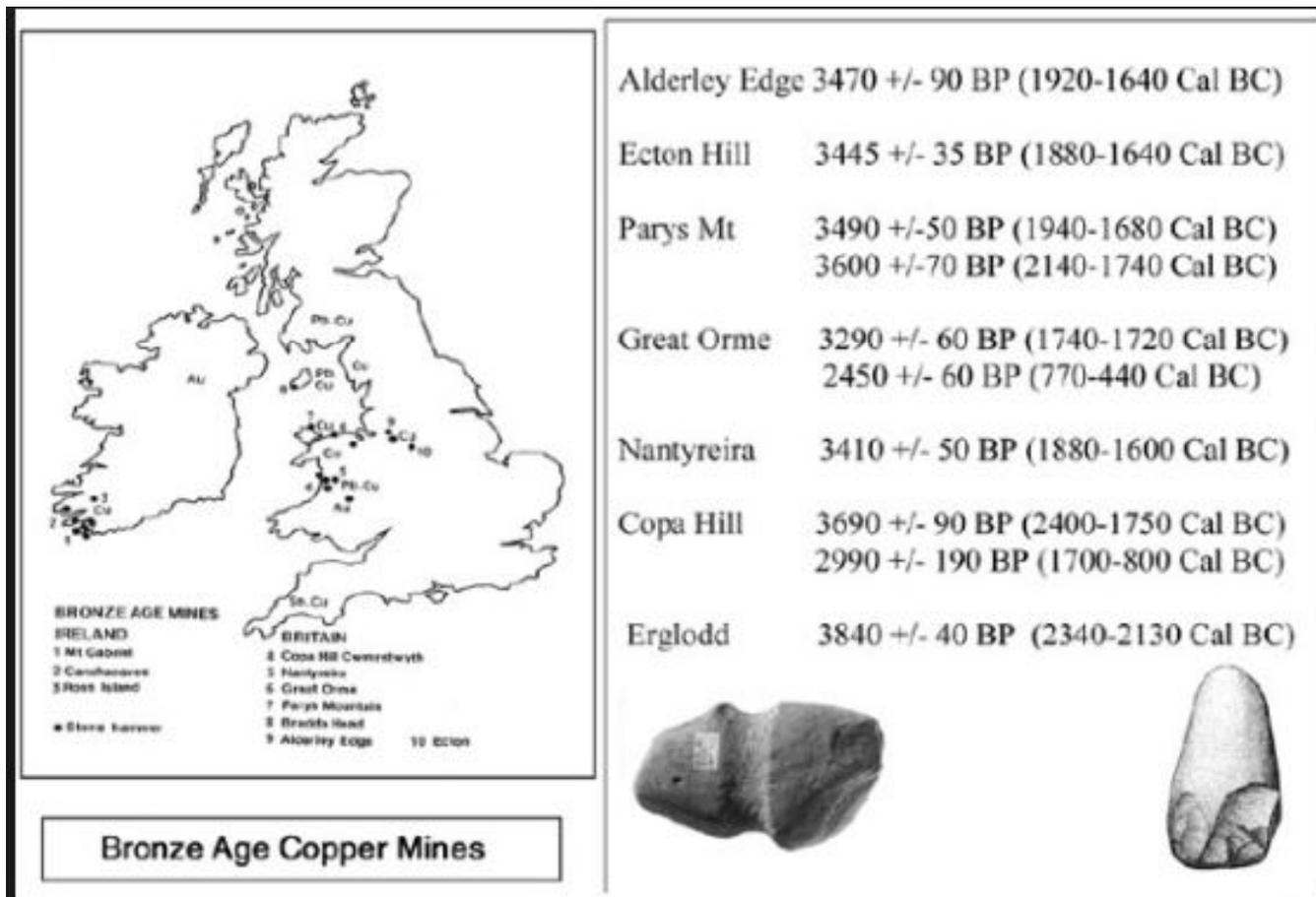
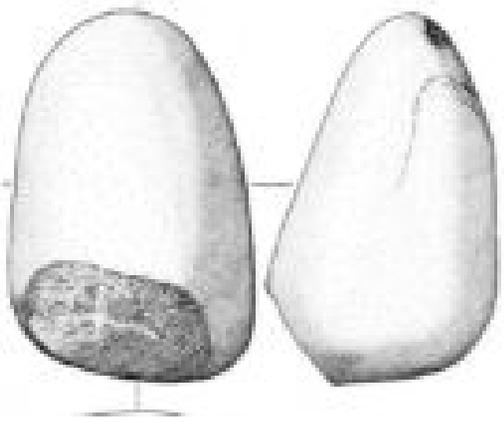
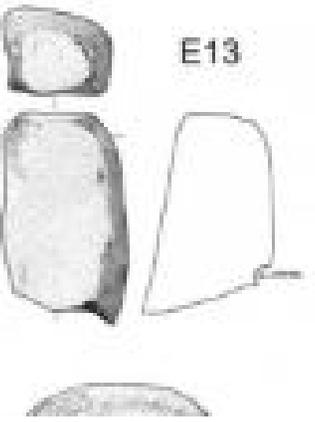
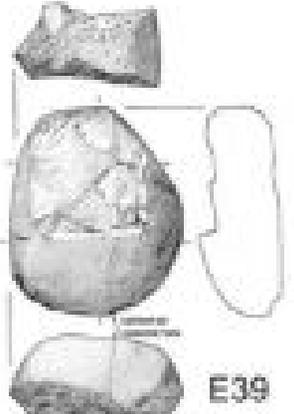
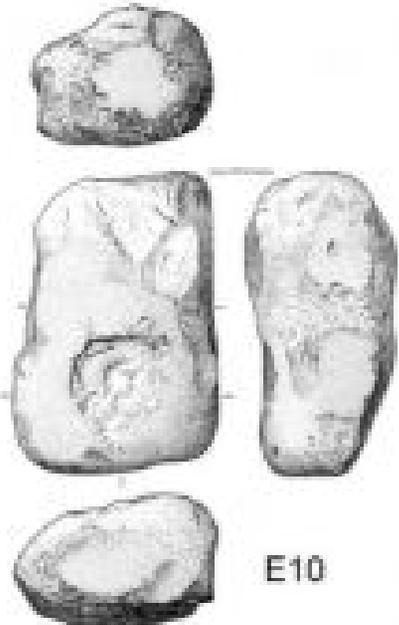
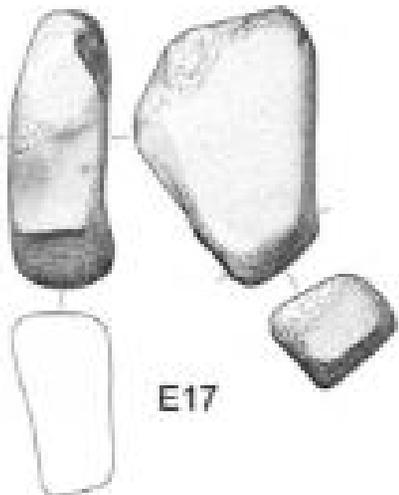
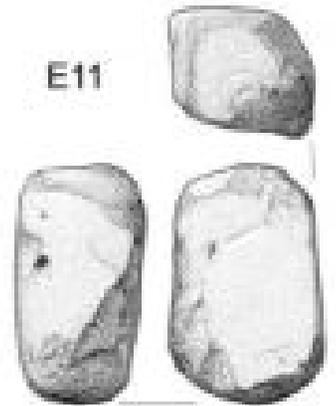


Fig. 1.1 Evolution in the price and production of copper over the past 120 years (statistics from

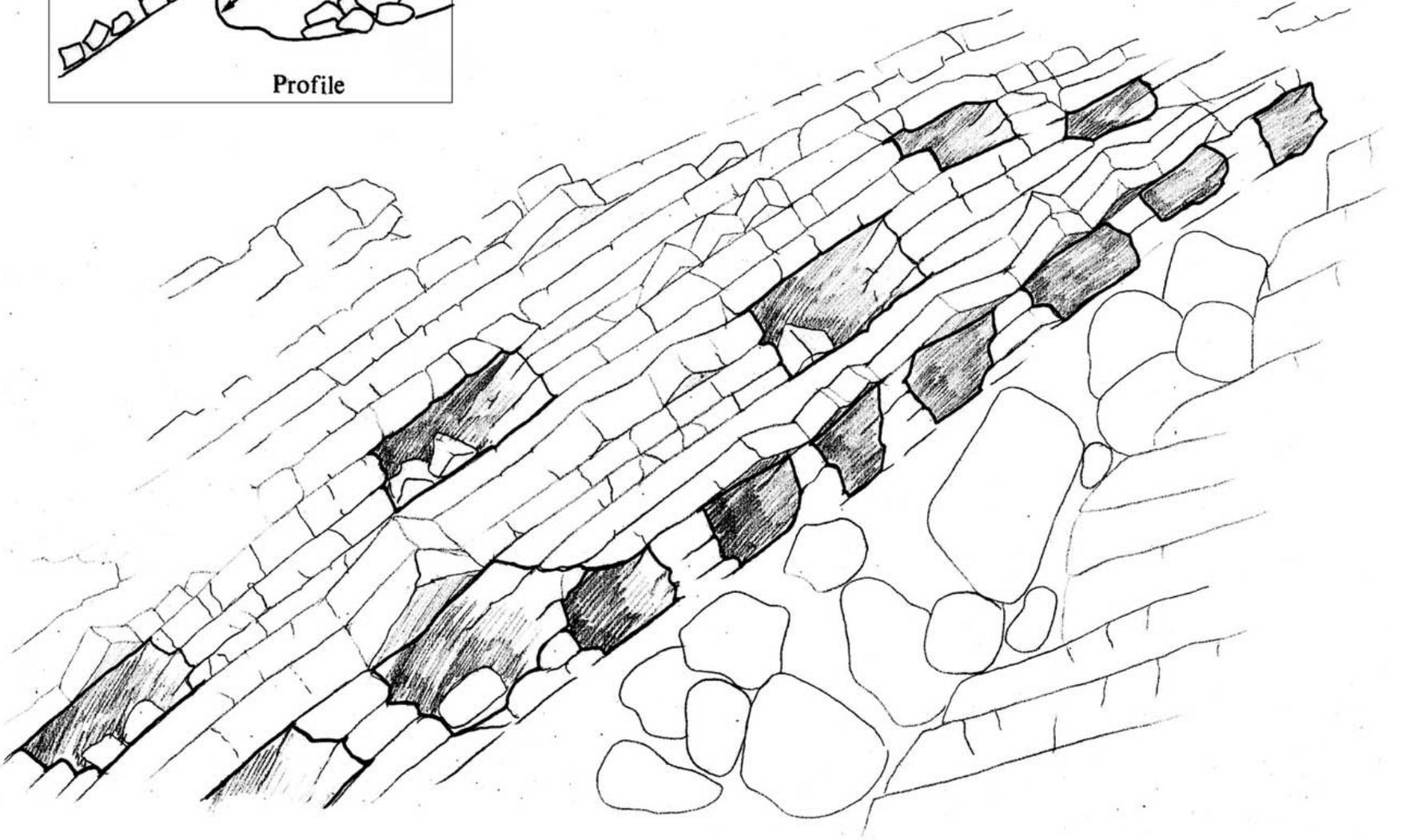
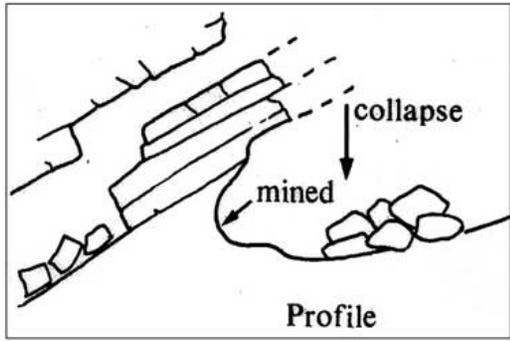
Un esempio sorprendente è costituito da alcune miniere dell'età del bronzo in Galles (Cwmystwyth, Great Orme e Nantyreira) dove sono stati estratti i minerali di rame, ma non le vene ricche della galena (PbS, minerale del piombo). Il piombo non era un metallo di interesse in quel periodo e non veniva estratto.











I progressi tecnologici:

Rendono di interesse o meno il contenuto di metallo presente in una roccia o un minerale in funzione degli sviluppi tecnologici.

Così, molti distretti minerari sono stati sfruttati in epoche successive, con ogni nuovo periodo di estrazione derivante da un progresso tecnologico.

Un esempio 'da manuale' è rappresentato dall'estrazione del rame.

Anche se abbiamo, ancora, scarse prove dirette del tipo (e quindi di concentrazione) di minerale utilizzato dai primi fonditori di rame nei primi anni del quinto millennio a.C. nella regione balcanica, sembra probabile che la prima tecnologia di fusione con uso del crogiolo abbia richiesto minerali di idrossicarbonato quasi puri (malachite e azzurrite), con circa il 60% di rame in massa.



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Journal of Archaeological Science: Reports

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jasrep



Copper metallurgy in ancient Etruria (southern Tuscany, Italy) at the Bronze-Iron Age transition: a lead isotope provenance study



L. Chiarantini^{a,*}, M. Benvenuti^a, P. Costagliola^a, A. Dini^b, M. Firmati^c, S. Guideri^d, I.M. Villa^{e,f},
A. Corretti^g

^a Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze, Italy

^b CNR-Istituto di Geoscienze e Georisorse, Pisa, Italy

^c Museo Archeologico e della Vite e del Vino di Scansano, Grosseto, Italy

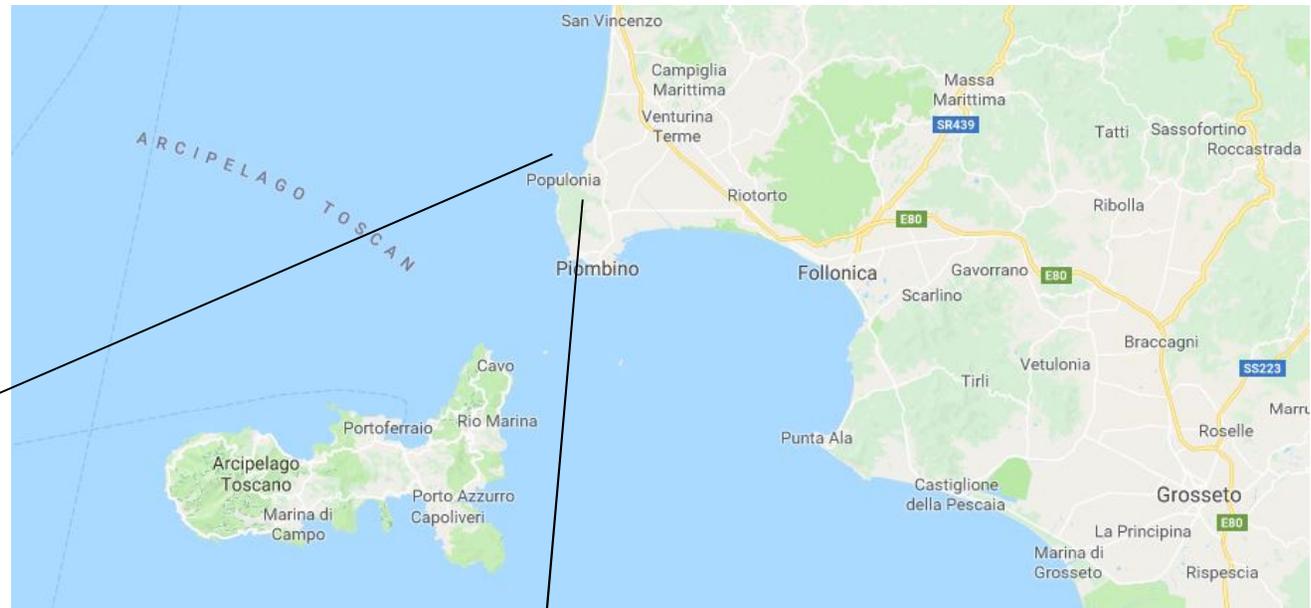
^d Società Parchi Val di Cornia S.p.a., Piombino, Livorno, Italy

^e Institut für Geologie, Universität Bern, Bern, Switzerland

^f Centro Universitario Datazioni e Archeometria, Università di Milano Bicocca, 20126 Milano, Italy

^g Laboratory of Sciences of Antiquity, Scuola Normale Superiore, Pisa, Italy

The Etruscan site of Populonia-Baratti (Southern Tuscany, Italy) became in the first millennium BCE one of the most important iron metalworking sites in the Mediterranean region thanks to the exploitation of nearby Elba Island iron ores.



Recent studies, however, have demonstrated that, before iron, copper was smelted therein (9th–8th century BCE). The ancient Hellenistic text *De mirabilibus auscultationibus* by Pseudo-Aristotle states that the ancient inhabitants of Elba Island firstly exploited copper and that, later in, iron was won from the same mines by the inhabitants of Populonia. However, copper occurrences are extremely scanty on the island, while mainland southern Tuscany hosts a number of copper-rich deposits which could have been profitably exploited since Eneolithic.

De Mirabilibus Auscultationibus, 93 (Ed. Westermann 1963)

“Si dice che in Tirrenia ci sia un’isola detta Aithaleia, in cui da una certa miniera si cavava inizialmente rame, col quale dicono che presso di loro venisse fabbricata ogni cosa, che poi non fu più trovato e che, passato molto tempo, comparve, da quella stessa miniera, ferro, di cui ancora oggi si servono i Tirreni che abitano la città chiamata Populonia.”

DIODORUS SICULUS, 5.13.1.1 - 5.14.3.1 (Ed. Vogel 1888)

In Tirrenia, nei pressi della città chiamata Populonia, c'è un'isola, che chiamano Aithaleia. Questa, distante dalla costa circa cento stadi, prese il nome dalla quantità di fuliggine che vi si trova. Infatti è ricca di roccia ferrosa che cavano per la fusione e la lavorazione del ferro, in abbondanza di minerale. E così quelli che si occupano della lavorazione fanno a pezzi la pietra e portano a incandescenza i pezzi così tagliati in ingegnose fornaci: in queste officine, fondendo le pietre con una quantità di fuoco, le dividono in grossi blocchi delle stesse dimensioni, simili nelle forma a grandi spugne. Comprandole tutte e vendendole i mercanti le portano a Dicearchia e negli alti empori. Alcuni comprando questi carichi e riunendo un certo numero di fabbri ferrai portano a termine il processo di lavorazione e producono forme di ferro d'ogni genere. Alcune di queste le forgiavano per farne armi, altre le lavorano con cura per farne maneggevoli modelli di marre, falci e arnesi d'altro tipo. Quando questi sono portati ovunque dai mercanti, molte parti dell'ecumene godono della comodità che ne viene. Dopo Aithaleia c'è un'isola che ne dista circa trecento stadi, e viene chiamata dai Greci Kyrnos e dai Romani e dagli indigeni Corsica.*

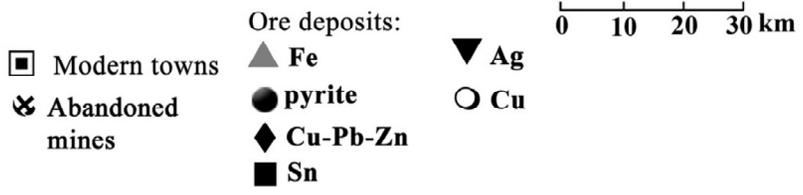
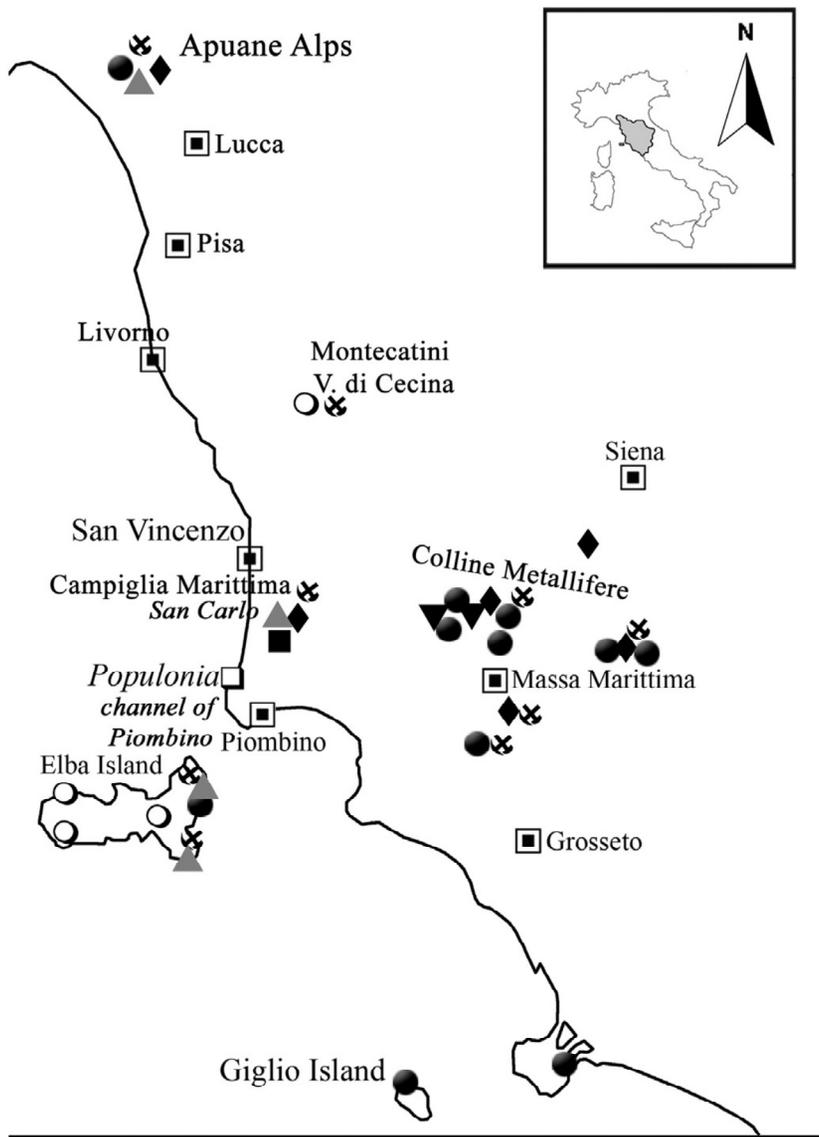
Aithàle (Αιθάλη), Aithàleia (Αιθάλεια) e Aithalìa (Αιθαλία), tutti nomi greci derivanti dal termine greco aithàle (fuliggine)

In order to investigate if, and to what extent, copper mining and smelting/working was practiced in this area in Final Bronze Age (FBA) to Early Iron Age (EIA), we have thus compared the **lead isotope composition of copper slags found in the Populonia-Baratti area and dated to the 9th–8th century BCE with those of copper-rich ore deposits of southern Tuscany and Elba Island.**

In addition, few copper-based items from to FBA-EIA hoards of Elba Island have been investigated as well.

All copper slag from Baratti-Populonia have lead isotope composition fully comprised within the nearby Campiglia Marittima district, but the **ophiolitic copper** (either from Tuscan mainland or the neighboring island of Elba) **was never worked in this site.**

Differently, **all items from the island of Elba do not show clear genetic relationship neither with Elban nor with the Tuscan mainland copper ores but display a “foreign” Pb signature, suggesting that, even before iron exploitation started, the island of Elba - one of the main crossroads of the Mediterranean Sea - was probably involved in metal trading (rather than metal working) with other regions.**



Two main types of copper deposit occurring in the study areas are so far considered (cf. Tanelli, 1989):

- a) volcano-sedimentary deposits of copper sulphides, carbonates and native copper spatially and genetically associated with ophiolitic suites;
- b) polymetallic sulphidic (Cu-Pb-Zn-Ag \pm Au) ores, preferentially associated with tectonic lineaments and presumably emplaced by late-Appenninic magmatic-meteoric hydrothermal fluids (Lattanzi et al., 1991).

There is no definite archaeological evidence for exploitation in pre-Industrial times of the otherwise limited copper showings from Elba Island above described (mostly associated with ophiolites).

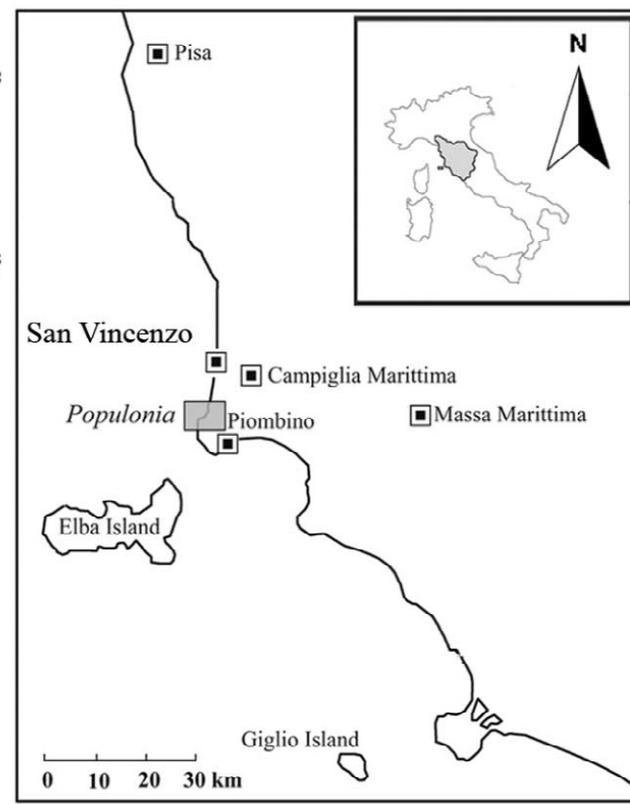
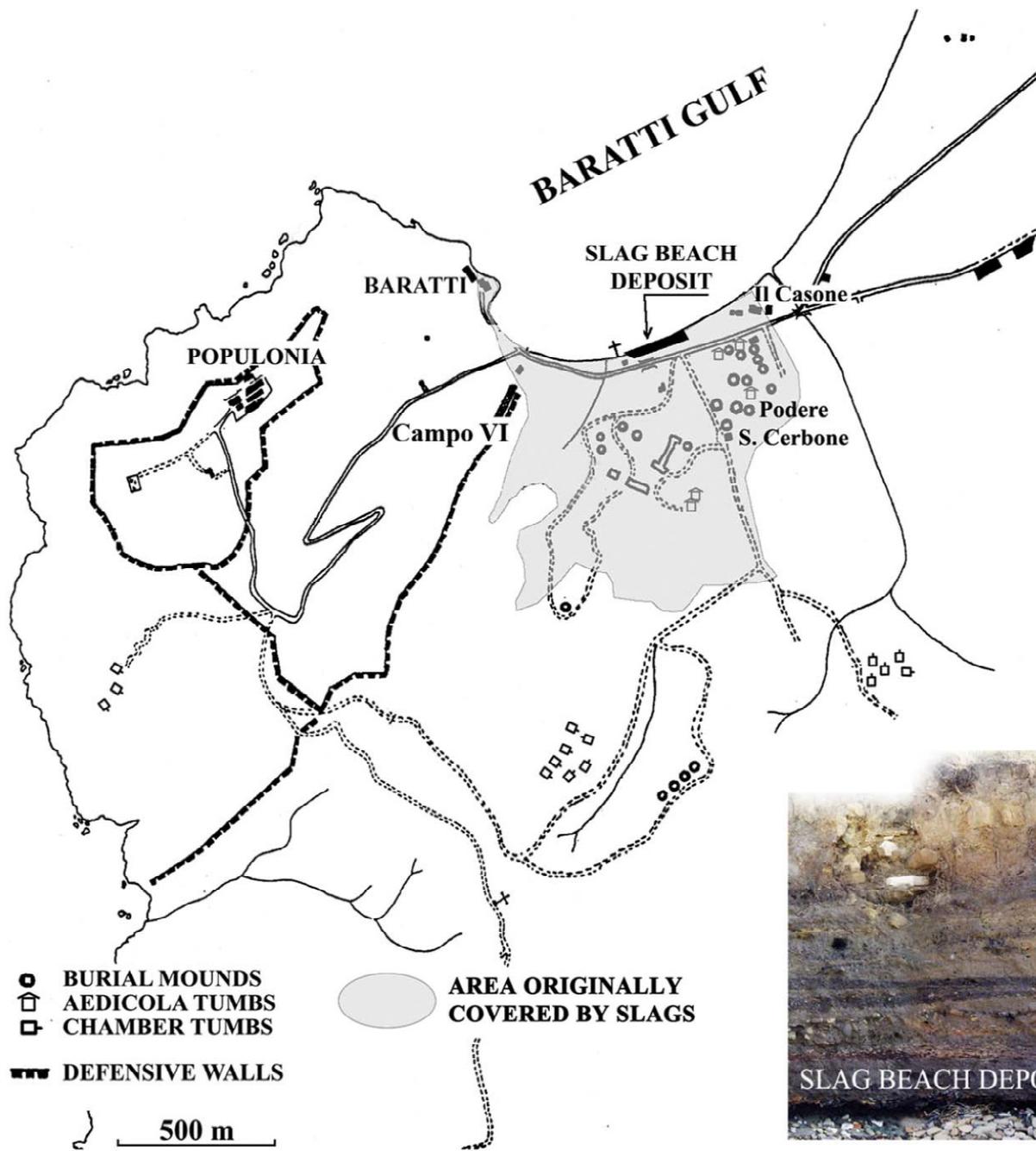
The meaning and interpretation of *De Mirabilibus Auscultationibus* have been the matter of much debate and need to be critically evaluated.

We can admit that the anonymous writer, or his source, reminded of the **existence on the island of “ancient” copper mines, possibly predating the “urban” development of Populonia**, i.e., before the late 8th–middle 7th century BCE (Corretti, 2004a, 2004b).

Even if traces of pre-modern, “ancient” mining are abundant in the Campiglia Marittima district, it is difficult to date them accurately because modern-time mining often canceled (partially or totally) archaeological traces of older workings

Sampling and analytical methods

A total of 31 samples have been selected for this work, including copper ores (from Campiglia Marittima and Elba Island), copper slags and a relic of copper ore from the copper-working site of Populonia and five “archaeological” copper-based items from Elba Island

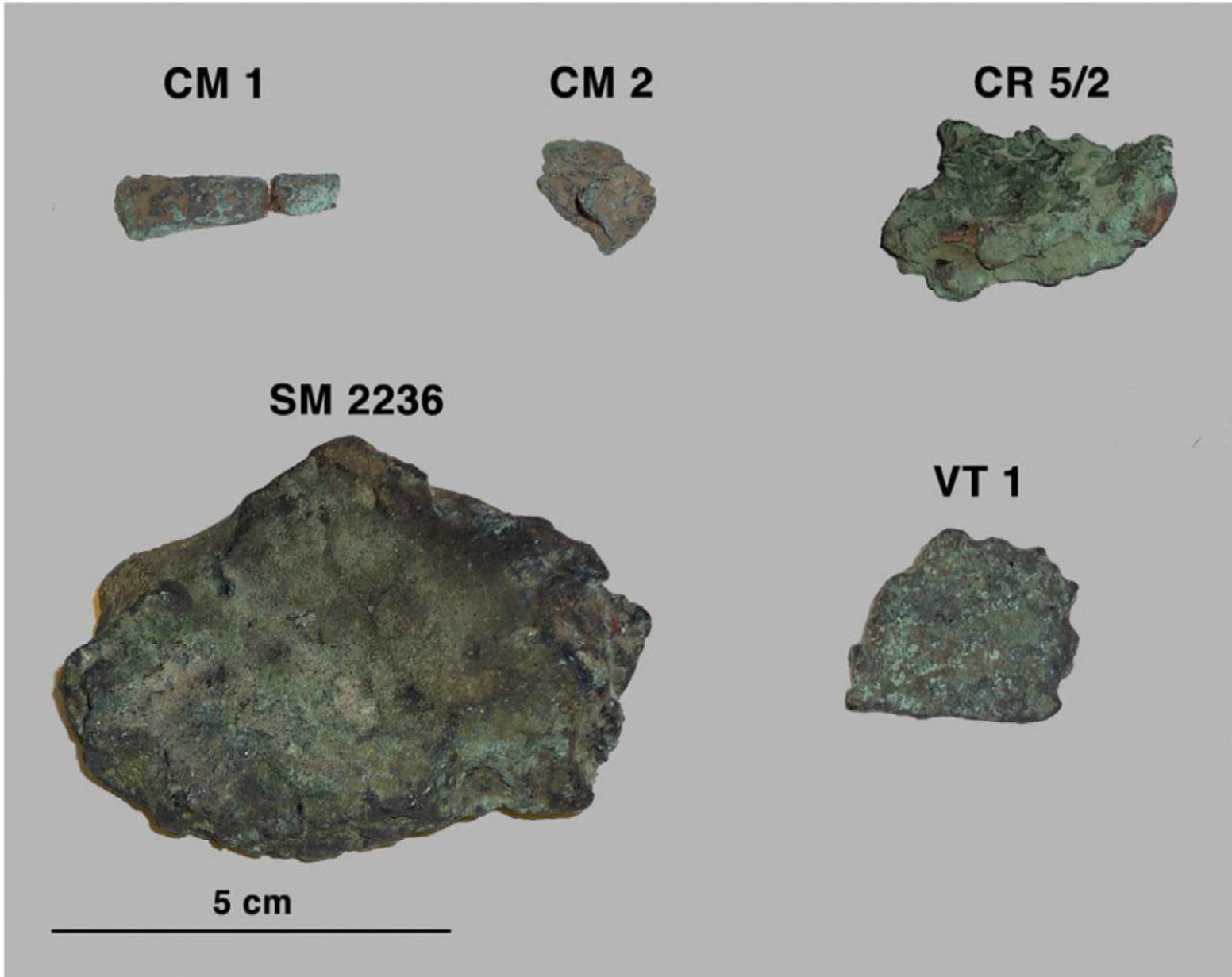


Analytical methods

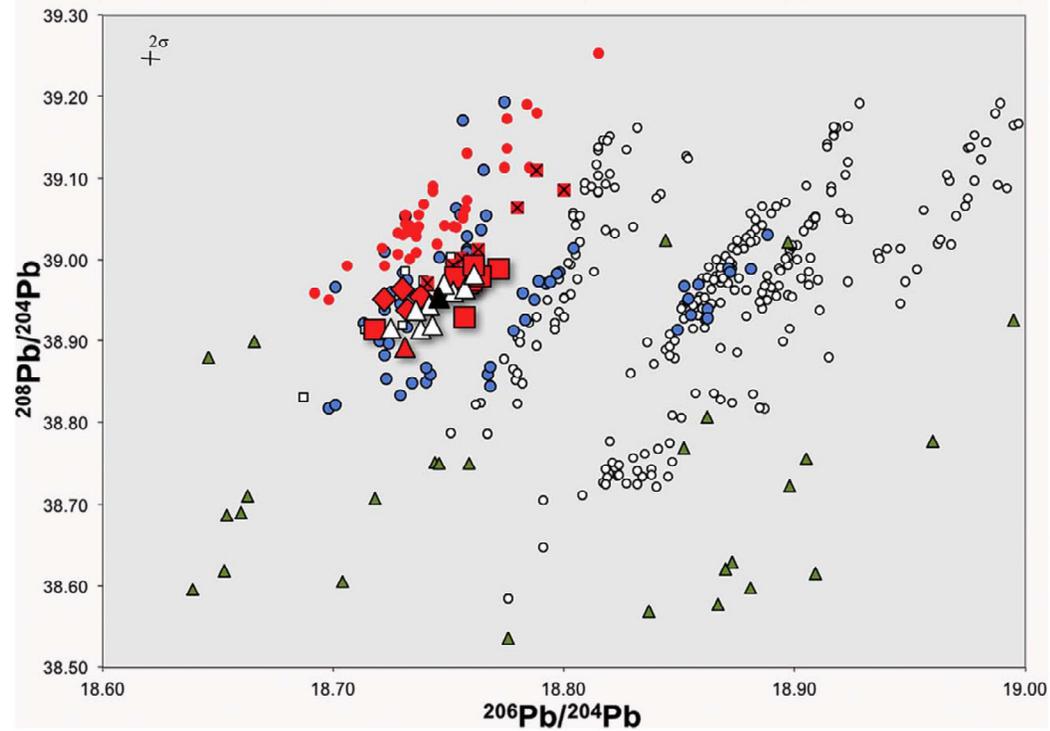
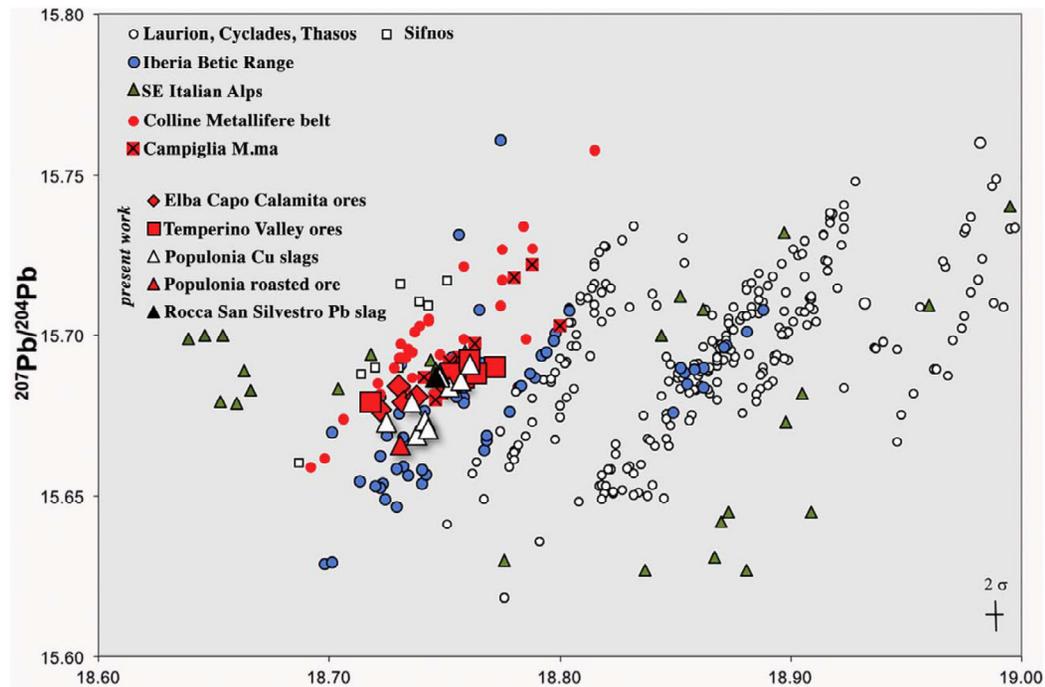
Mineralogy of investigated ore samples was determined by reflected light microscopy and X-Ray powder diffraction (Philips PW 1710, Co-Fe rad., 40 kV, 20 mA).

The five “archaeological samples” have also been analyzed for their bulk and metallic phase chemistry by SEM/EDS. Semiquantitative results were obtained by using a Philips 515 instrument, equipped with EDS Edax 9800, and a Zeiss EVO MA15 equipped with an EDS detector and Oxford INCA250 microanalysis program at the MEMA laboratories in Florence.

Thirty-eight lead isotope analyses (including four duplicates) of copper ores, slag, mineral charge and metal artifacts have been performed for this work. Sixteen lead isotope analyses were carried out at the Laboratory of Isotope Geology at the University of Bern (Switzerland) using a Nu Instruments™ multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer. The samples were dissolved in concentrated nitric acid or aqua regia. The Pb was purified with cation exchange resins, as detailed in Villa (2009). Thallium was added to samples prior to mass spectrometer analysis to correct for instrumental mass fractionation.



Copper and bronze items from Elba Island metal hoards



The ancient **Villanovan clans** that established their settlement on the top of Populonia promontory at the beginning of the first millennium BCE, surely **exploited copper ores from the nearby Campiglia M.ma Cu (Pb-Zn) district.**

The shift from copper to iron production probably took place between the 8th and early 6th century BCE (late Orientalizing period), when Populonia took complete and direct control of the iron ore deposits of Elba becoming one of the most important metalworking sites in the Mediterranean region. On the other hand, **the island of Elba apparently did not play a significant role in copper mining and working, particularly during FBA EIA.** In fact, none of the copper-based items from the island of Elba examined in this paper and collected from FBA-EIA metal hoards, showed clear genetic relationships with copper ores of any type from the island herself or the Tuscan mainland.

Although additional data are necessary for a more reliable interpretation, we can guess that these **copper or bronze items display a “foreign” lead isotope signature, possibly from Sardinia, Iberia or even Cyprus.**

This is in perfect agreement with the well-established role played by **the island of Elba since the Bronze Age as a natural bridge between the Tuscan mainland on one side, and Corsica and Sardinia on the other one, thus permitting the diffusion of materials and metal working knowledge (Zifferero, 2002; Lo Schiavo et al., 2013; Acconcia and Milletti, 2015).**

Our study help to reinforce the idea that the **island of Elba was, even before the beginning of iron production, at the crossroads of ancient trade routes through the Mediterranean Sea.**

GUILLAUME
PITRON

LA GUERRA
DEI

METALLI RARI

PREFAZIONE
DI STEFANO LIBERTI

IL LATO OSCURO
DELLA TRANSIZIONE
ENERGETICA
E DIGITALE

LUISS 