

GEOCHIMICA ED ARCHEOLOGIA

Lezione 4

Gianluca Sottili

AA 2022-23

LA SCORSA LEZIONE

Altre note introduttive alla geochimica isotopica

- rapporto isotopico, fattore di arricchimento, fattore di frazionamento
- lo studio delle fonti: Odissea, Democrito, Aristotele, Teofrasto, Diodoro Siculo, Plinio, Agricola
- concetto di giacimento, valore e convenienza economica nello sfruttamento
- il problema della 'stratificazione' delle fasi di sfruttamento dei siti minerari: le miniere dell'età del bronzo in Galles

Applicazioni della geochimica isotopica del piombo

Archeometallurgia del rame in Etruria e la transizione età del Bronzo/età del Ferro.

LA LEZIONE DI OGGI

Nozioni introduttive alla lezione di oggi

- la notazione delta nella geochimica isotopica
- concetto di ossidazione e riduzione

Giacimenti e metalli

Concetto di giacimento, il *cutoff* e l'origine dei giacimenti

Il paradosso delle età dei metalli

Introduzione alla metallurgia del ferro

Archeometallurgia sperimentale

Archeometallurgia del ferro in Etruria: i forni Baratti

TERMINOLOGIA E DEFINIZIONI: LA NOTAZIONE DELTA

Il rapporto isotopico ([en. isotope ratio](#)) tra due isotopi in un campione può essere descritto in termini ‘assoluti’, ovvero mettendo l’isotopo pesante al numeratore (es. $R = {}^{37}\text{Cl}/{}^{35}\text{Cl}$).

Il rapporto isotopico può anche essere espresso in termini “relativi”, ossia rispetto ad un **materiale di riferimento** o **standard internazionale**, e viene indicato come δ (*notazione delta*; [en. delta notation](#)).

I risultati della comparazione 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 (‰) .

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

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

TERMINOLOGIA E DEFINIZIONI: I METALLI DAL PUNTO DI VISTA CHIMICO

I **metalli** sono definiti chimicamente come "elementi che conducono elettricità, hanno una lucentezza metallica, sono malleabili e duttili, formano cationi e formano ossidi basici. [IUPAC]

Elemento	Numero di ossidazione	Formula	Nome tradizionale	Nome IUPAC
Na	+1	Na ₂ O	ossido di sodio	ossido di disodio
Ca	+2	CaO	ossido di calcio	ossido di calcio
Al	+3	Al ₂ O ₃	ossido di alluminio	triossido di dialluminio
Cu	+1	Cu ₂ O	ossido rame oso	ossido di dirame
	+2	CuO	ossido rame ico	ossido di rame
Pb	+2	PbO	ossido piomb oso	ossido di piombo
	+4	PbO ₂	ossido piomb ico	diossido di piombo

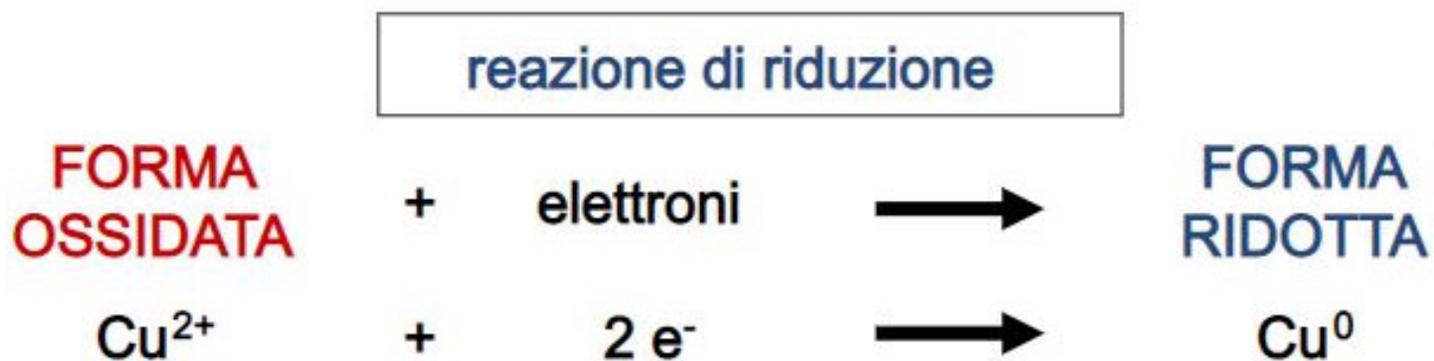
TERMINOLOGIA E DEFINIZIONI: OSSIDAZIONE E RIDUZIONE

Lo stato di ossidazione mi dice qual è la carica elettrica di un atomo:

Stato di ossidazione:

- Positivo quando un atomo perde elettroni
- Negativo quando un atomo acquista elettroni

TERMINOLOGIA E DEFINIZIONI: OSSIDAZIONE E RIDUZIONE



TERMINOLOGIA E DEFINIZIONI: OSSIDAZIONE E RIDUZIONE

In passato si distinguevano le reazioni tra una qualunque specie chimica elementare con l'**ossigeno**, ovvero il prodotto di reazione era necessariamente un ossido o un suo derivato.

Per **processo riduttivo** si intendeva una reazione in grado di togliere l'ossigeno da un composto che ne contiene.

In seguito si notò che anche altri elementi avevano lo stesso potere "ossidante" dell'ossigeno e "riducente" del carbonio.

Cosa significa allora in termini chimici rigorosi ossidazione e riduzione?

ossidazione la reazione in cui una specie chimica cede uno o più elettroni ossidandosi;

riduzione la reazione in cui una specie chimica acquista uno o più elettroni riducendosi.

TERMINOLOGIA E DEFINIZIONI: I GIACIMENTI E IL CUTOFF

Un **giacimento** è costituito da rocce o minerali che possono essere estratti, trasformati e consegnati al mercato o alla tecnologia con profitto.

Prima dell'era moderna, i fattori che hanno determinato se un giacimento era sfruttabile o meno sono stati:

- (a) se i metalli che contenevano erano considerati preziosi/utili
- (b) le tecnologie disponibili per estrarre, concentrare e fondere i metalli.

Concetto di '**cutoff**' - limite di concentrazione che determina l'estraibilità (o la convenienza allo sfruttamento) di un giacimento.

Il grado di concentrazione sopra i valori nella **roccia madre** si chiama **fattore di arricchimento**.

I giacimenti metalliferi ‘antichi’ e ‘moderni’ nel bacino del Mediterraneo

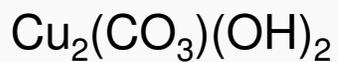
Nella descrizione delle risorse minerarie intorno al bacino del Mediterraneo, è fondamentale distinguere tra risorse minerarie nel significato ‘moderno’ e risorse minerarie che potevano essere sfruttate utilizzando le tecnologie disponibili in passato.

Questa distinzione è fondamentale negli studi archeometrici sulla provenienza dei metalli poiché non deve essere considerato solo la presenza o meno di un dato metallo, ma il suo modo di presentarsi, la sua reperibilità e la facilità di coltivazione ed estrazione.

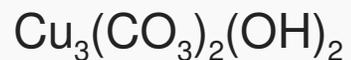


I giacimenti metalliferi 'antichi' e 'moderni': il caso del rame

Il minerale utilizzato dalle prime fonderie di rame (V millennio a.C.) nella prima tecnologia di fusione avrebbe richiesto minerali di idrossicarbonato quasi puri (malachite e azzurrite), che contengono circa il 60% di rame in massa.



Malachite



Azzurrite

I giacimenti metalliferi 'antichi' e 'moderni': il caso del rame

Miniera di rame a cielo aperto a Sierrita (Arizona)

La roccia estratta contiene, in media, solo lo 0,25% di rame (si estrae anche molibdeno)



Perché questa miniera sia redditizia ai prezzi mondiali attuali, almeno 200.000 tonnellate di roccia devono essere estratte e macinate ogni giorno.

L'abbondanza dei metalli nella crosta terrestre e nei principali tipi di rocce

	Crystal average	Ultramafic rocks	Basalt	High-Ca Granite	Low-Ca Granite	Shale	Sandstone	Carbonate rocks	Deep-sea clays
Al (%)	8.40	1.20	8.28	8.20	7.20	8.00	2.50	0.42	8.40
Fe (%)	7.06	9.64	8.60	2.96	1.42	4.72	0.98	0.33	6.50
Mg(%)	3.20	23.20	4.54	0.94	0.16	1.50	0.70	4.70	2.10
Ti	5,300	300	11,400	3,400	1,200	4,600	1,500	400	4,600
Mn	1,400	1,560	1,750	540	390	850	#	1,100	6,700
V	230	400	225	88	44	130	20	20	120
Cr	185	1,800	185	22	4	90	35	11	90
Ni	105	2,000	145	15	4.5	68	2	20	225
Zn	80	40	118	60	39	95	16	20	165
Cu	75	50	94	30	10	45	#	4	250
Co	29	175	47	7	1	19	0.3	0.1	74
Pb	8	0.5	7	15	19	20	7	9	80
Sn	2.5	0.5	1.5	1.5	3	6	0.1	0.1	1.5
W	1.0	0.5	0.9	1.3	2.2	1.8	1.5	0.6	1.0
As	1.0	0.8	2.2	1.9	1.5	13	1.0	1.0	13
Sb	0.2	0.1	0.6	0.2	0.2	1.5	0.01	0.2	1.0
Hg	0.09	0.01	0.09	0.08	0.08	0.40	0.03	0.04	0.10
Ag	0.08	0.05	0.11	0.05	0.037	0.07	0.01	0.01	0.11
Au	0.003	0.006	0.004	0.004	0.004	#	#	#	#

Insufficient data for calculation of mean abundance

Il paradosso delle età dei metalli

- Perché i metalli meno abbondanti (rame, piombo, stagno e oro) furono i primi ad essere usati?
- Perché sei dei sette metalli più abbondanti non furono usati prima degli ultimi due secoli?

I processi di formazione dei giacimenti di metalli

I giacimenti si formano spesso dove alcuni processi chimico-fisici, in tempi geologici, hanno rimosso i metalli da rocce allo stato solido o da magma fuso e li hanno depositi altrove a concentrazioni molto più elevate.

In alternativa, i giacimenti si possono formare dove l'erosione ha esumato rocce e minerali ricchi di elementi metallici.

Giacimenti più comuni possono essere di origine:

- ignea/metamorfica
- idrotermale
- sedimentaria
- (meteoriti metalliche)

Metalli nativi: l'oro



Table 2.2 Common ore minerals of relevance to archaeometallurgists

Mineral name	Chemical formula	Most common occurrences
Native gold	Au	Hydrothermal veins, placers
Native copper	Cu	Supergene oxidised
Cuprite	CuO	Supergene oxidised
Malachite	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	Supergene oxidised
Azurite	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Supergene oxidised
Cerussite	PbCO ₃	Supergene oxidised
Smithsonite	ZnCO ₃	Supergene oxidised
Siderite	FeCO ₃	Hydrothermal veins, sedimentary ores, BIF
Chrysocolla	(Cu,Al) ₂ H ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ nH ₂ O	Supergene oxidised
Olivenite	Cu ₂ AsO ₄ (OH)	Supergene oxidised
Clinoclase	Cu ₃ AsO ₄ (OH) ₃	Supergene oxidised
Scorodite	FeAsO ₄ .2H ₂ O	Supergene oxidised
Annabergite	Ni ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O	Supergene oxidised
Haematite	Fe ₂ O ₃	Supergene oxidised, skarns, BIF, hydrothermal veins, laterites
Goethite	FeO(OH)	Supergene oxidised, bog ores, laterites
Lepidocrocite	FeO(OH)	Supergene oxidised, bog ores, laterites
Magnetite	Fe ₃ O ₄	Ultrabasic magmatic, VMS, BIF, skarns, placers
Ilmenite	FeTiO ₃	Ultrabasic magmatic, placers
Cassiterite	SnO ₂	Granitic hydrothermal veins, pegmatites, skarns, placers

Sedimentary Exhalative (SEDEX) Deposits;

Volcanogenic Massive Sulphide Deposit (VMS)

Banded Iron Formations (BIF),

Table 2.2 Common ore minerals of relevance to archaeometallurgists

Mineral name	Chemical formula	Most common occurrences
Covellite	CuS	Supergene enriched, hydrothermal alteration
Chalcocite	Cu ₂ S	Supergene enriched, sedimentary syngenetic or epigenetic
Digenite	Cu ₉ S ₅	Supergene enriched
Chalcopyrite	CuFeS ₂	Hypogene porphyry, VMS, hydrothermal veins, sedimentary sulphides
Bornite	Cu ₅ FeS ₄	Hypogene porphyry, VMS, sedimentary
Tetrahedrite	(Cu,Ag) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	Hypogene porphyry, skarns, VMS, SEDEX
Tennantite	(Cu,Ag) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Hypogene porphyry, granitic vein deposits VMS, SEDEX
Pyrite	FeS ₂	Hypogene sulphides, VMS, SEDEX, hydrothermal veins
Pyrrhotite	FeS	Hypogene sulphide
Arsenopyrite	FeAsS	Hypogene sulphide, hydrothermal veins
Pentlandite	(Fe, Ni) ₉ S ₈	Ultrabasic magmatic
Niccolite	NiAs	Hydrothermal alteration of ultrabasic rocks
Galena	PbS	Magmatic sulphides, VMS, SEDEX, hydrothermal veins, epigenetic sedimentary
Sphalerite	ZnS	Magmatic sulphides, VMS, SEDEX, hydrothermal veins, epigenetic sedimentary
Stibnite	Sb ₂ S ₃	Skarns, granitic hydrothermal veins, sedimentary epigenetic
Acanthite	Ag ₂ S	Supergene enriched, hydrothermal veins
Stannite	Cu ₂ FeSnS ₄	Granitic hydrothermal veins

Metalli nativi, ossidi, carbonati e solfuri

The meteoritic origin of Tutankhamun's iron dagger blade

Daniela COMELLI^{1*}, Massimo D'ORAZIO², Luigi FOLCO², Mahmud EL-HALWAGY³,
Tommaso FRIZZI⁴, Roberto ALBERTI⁴, Valentina CAPOGROSSO¹, Abdelrazek ELNAGGAR⁵, Hala
HASSAN³, Austin NEVIN⁶, Franco PORCELLI⁷, Mohamed G. RASHED³, and Gianluca
VALENTINI¹

¹Dipartimento di Fisica, Politecnico di Milano, Piazza Leonardo da Vinci 32, I-20133 Milano, Italy

²Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa, Via S. Maria 53, I-56126 Pisa, Italy

³The Egyptian Museum of Cairo, Tahrir Square, Meret Basha, Qasr an Nile Cairo Governorate 11516, Egypt

⁴XGLab S.R.L., Via F. D'Ovidio 3, I-20131 Milano, Italy

⁵Restoration Department, Faculty of Archaeology, Fayoum University, P.O. Box 63511, Fayoum, Egypt

⁶Istituto di Fotonica e Nanotecnologie – Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR-IFN), Piazza Leonardo da Vinci 32, I-20133
Milano, Italy

⁷Dipartir

io, Italy



18ma dinastia, XIV secolo a. C.

Archeometallurgia del ferro

Il ferro molto raramente si trova come metallo nativo nella crosta terrestre.

Questo dipende dalla forte 'affinità' del ferro con l'ossigeno, ovvero dal forte legame chimico che esiste tra ferro e ossigeno.

La riduzione dell'ossido a metallo è endotermica (assorbe energia)

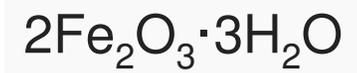
Tutti gli ossidi diventano sempre meno stabile al crescere della temperatura.

Quindi, il calore è assolutamente necessario per ottenere la riduzione dei minerali contenenti ossidi a metalli.

Non sempre il calore è sufficiente: ad esempio esistono ossidi (Ag e Hg) che si decompongono spontaneamente in metallo a temperature superiori a 2000 °C.

E' possibile utilizzare un "agente riducente", ossia un elemento che abbia una maggiore affinità con l'ossigeno rispetto al metallo e, affinché questa riduzione sia rapida, l'azione di riduzione deve coinvolgere specie gassose.

Archeometallurgia del ferro: i minerali



Archeometallurgia del ferro

La reazione di riduzione di un metallo è **endotermica** (assorbe energia)

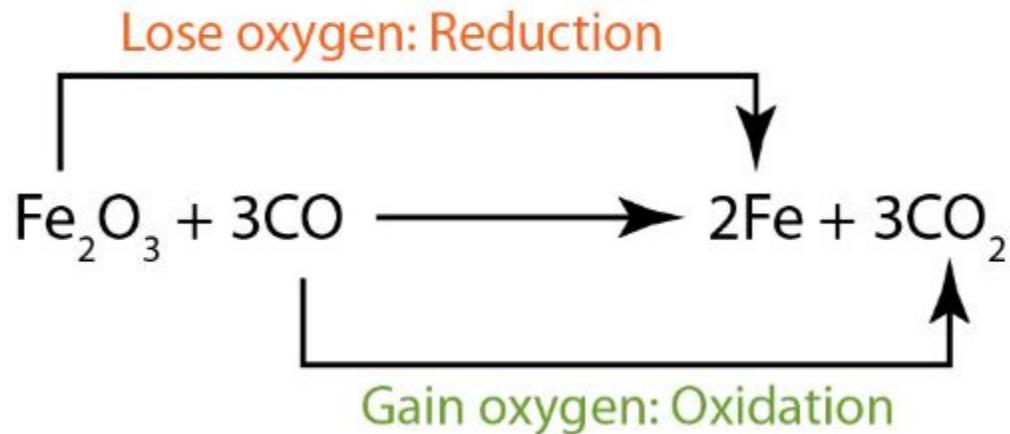
Una fonte di **calore** è assolutamente necessaria (ma non sempre sufficiente) per ricavare del metallo da un ossido



Archeometallurgia del ferro

Solo gli ossidi di Ag e Hg si decompongono spontaneamente a temperature inferiori a 2000 °C !

Per scomporre un ossido (di interesse metallurgico), oltre al calore, è **necessario anche un agente riducente** che ha una maggiore affinità per l'ossigeno rispetto al metallo stesso.



Archeometallurgia del ferro

L'idrogeno è un agente riducente eccellente, ma i processi metallurgici preindustriali non erano in grado di produrlo.

Il monossido di carbonio (CO) è un buon agente riducente e può essere prodotto dalla reazione controllata di aria con carbone puro (carbone di legna o fossile).



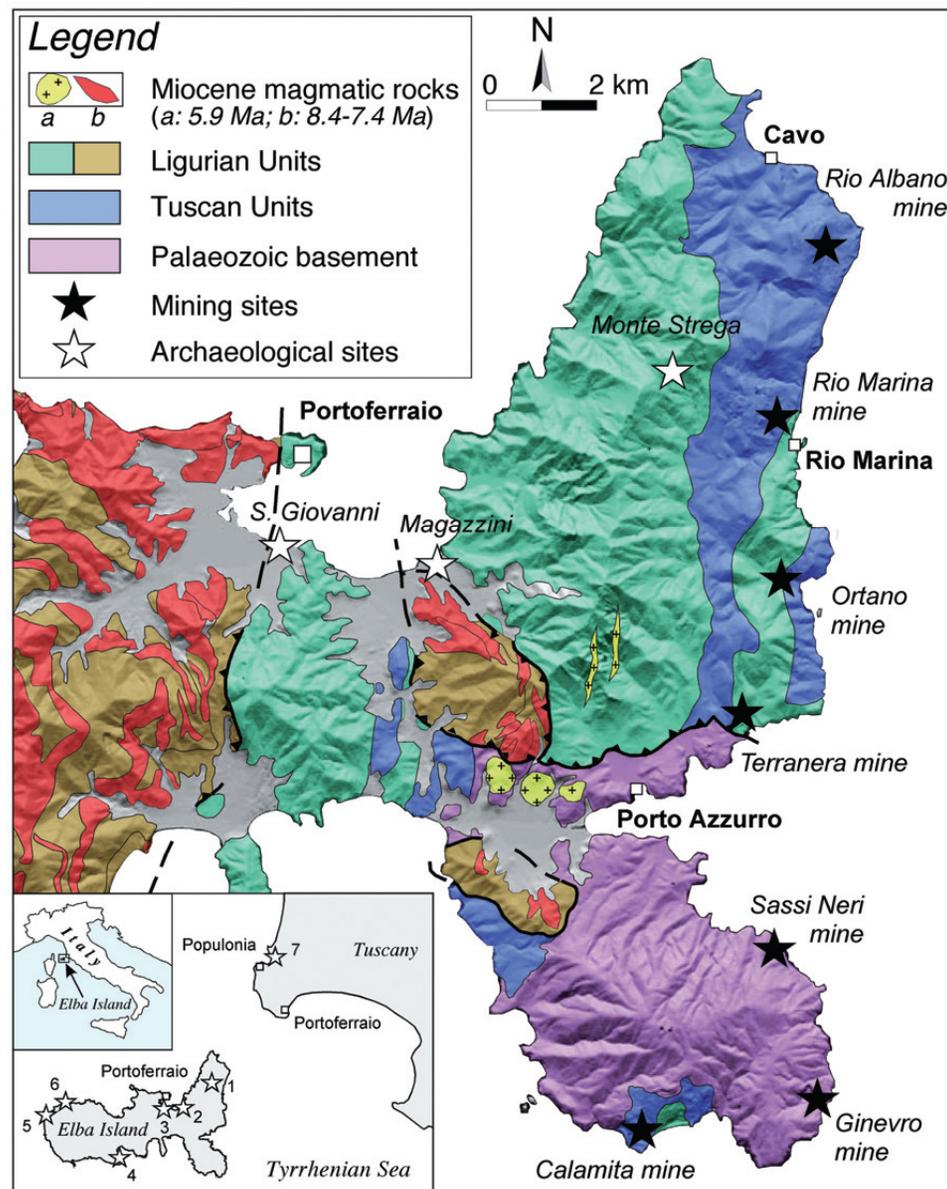
Il rapporto tra CO e CO₂ necessario per ottenere la riduzione dei metalli dalla rispettiva forma ossidata (ossidi) è vincolato da relazioni termodinamiche.

Per l'ossido di rame, CuO, a 1.200 ° C, ad esempio, è necessaria solo 1 parte di CO ogni 10³ parti di CO₂.

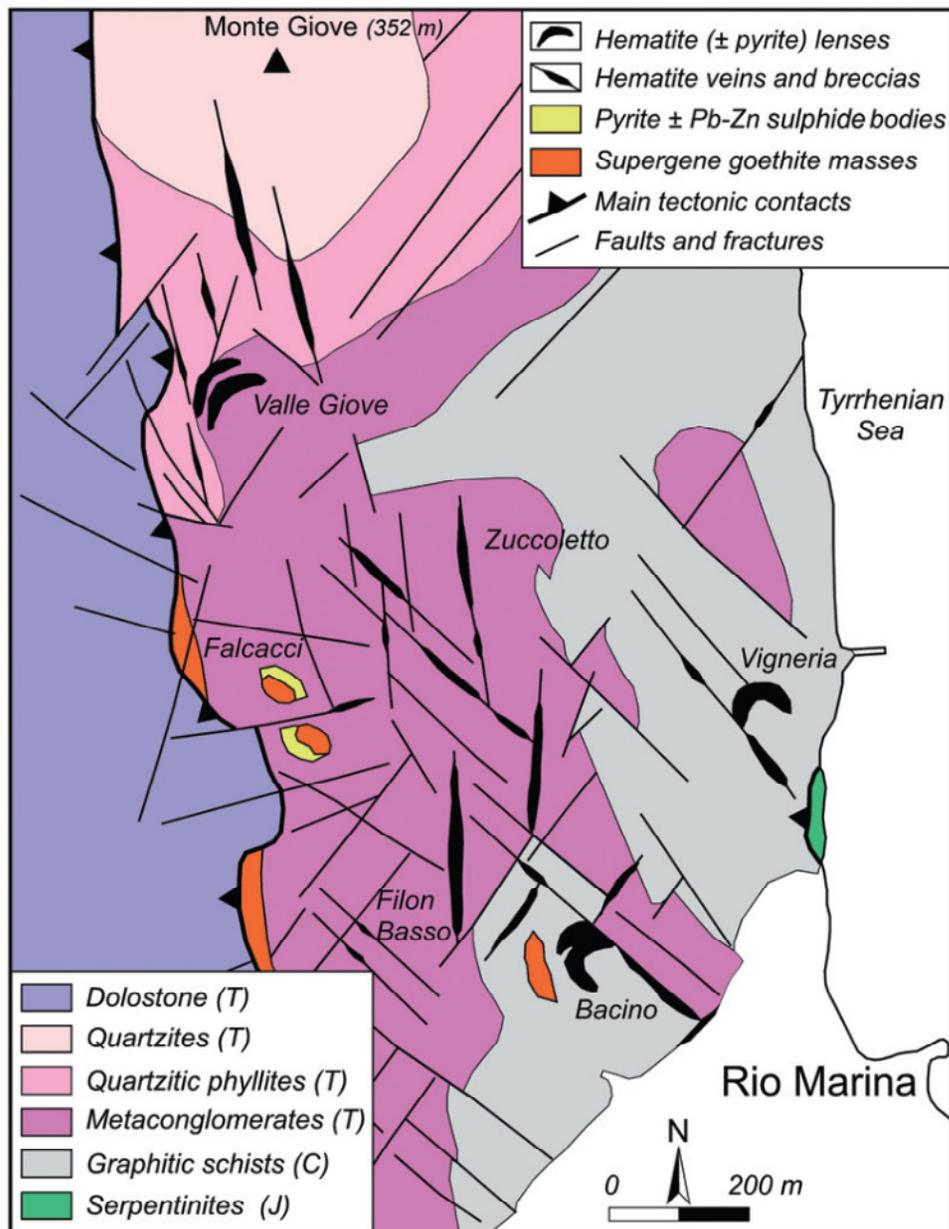
Per l'ossido di ferro, FeO, a 1.200 ° C, il rapporto richiesto è di circa 5 parti di CO per una parte di CO₂.

Per l'ossido di alluminio, Al₂O₃, a 1.200 ° C, il rapporto necessario è di circa 10⁹ parti di CO per 1 parte di CO₂: un rapporto impossibile da raggiungere anche nell'industria moderna.

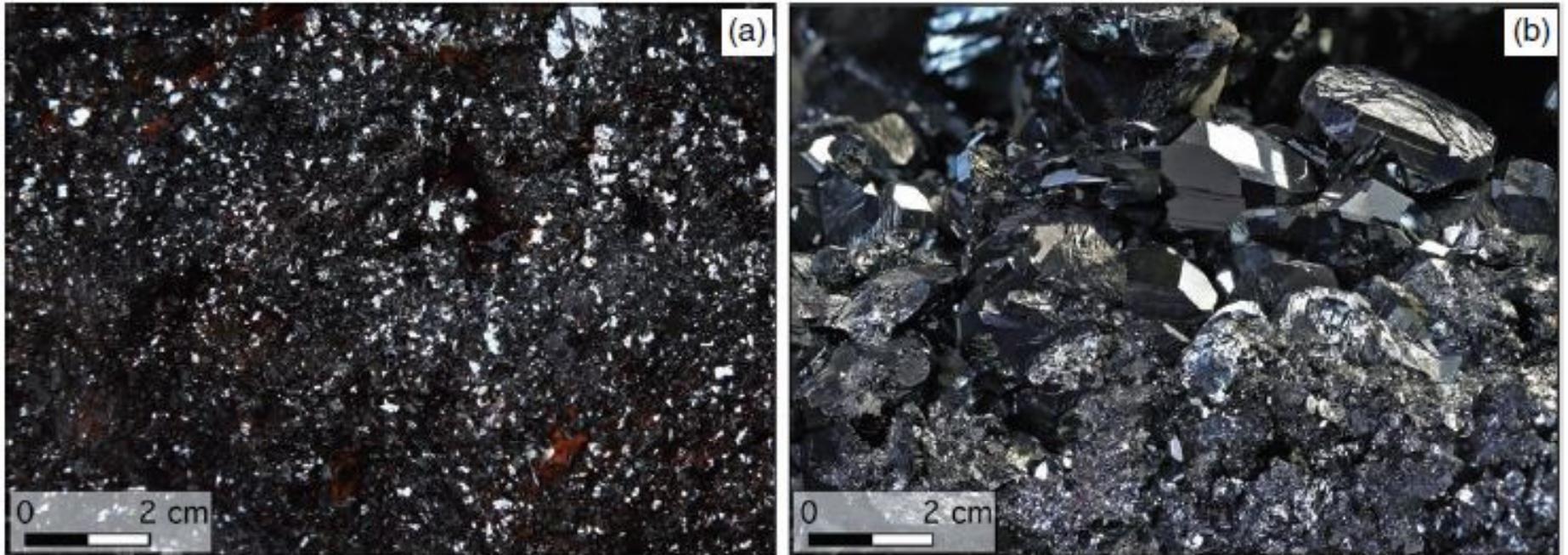
Archeometallurgia del ferro: i giacimenti



Archeometallurgia del ferro: i giacimenti

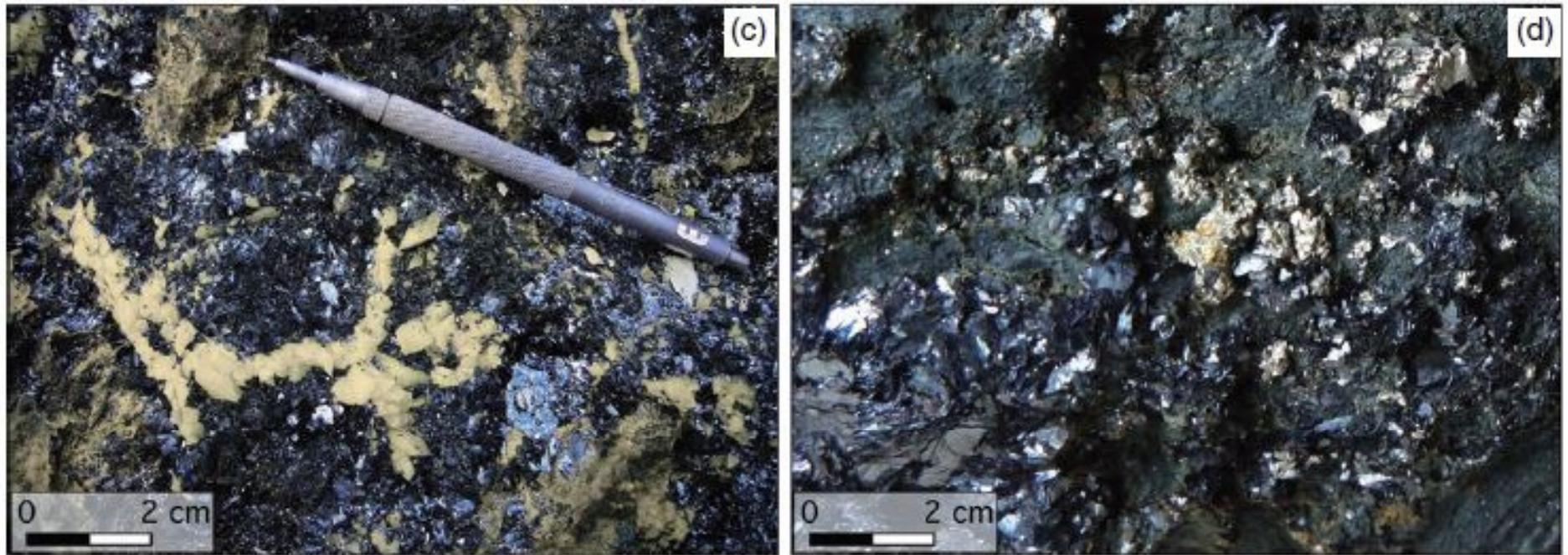


Archeometallurgia del ferro: i minerali dell'isola d'Elba



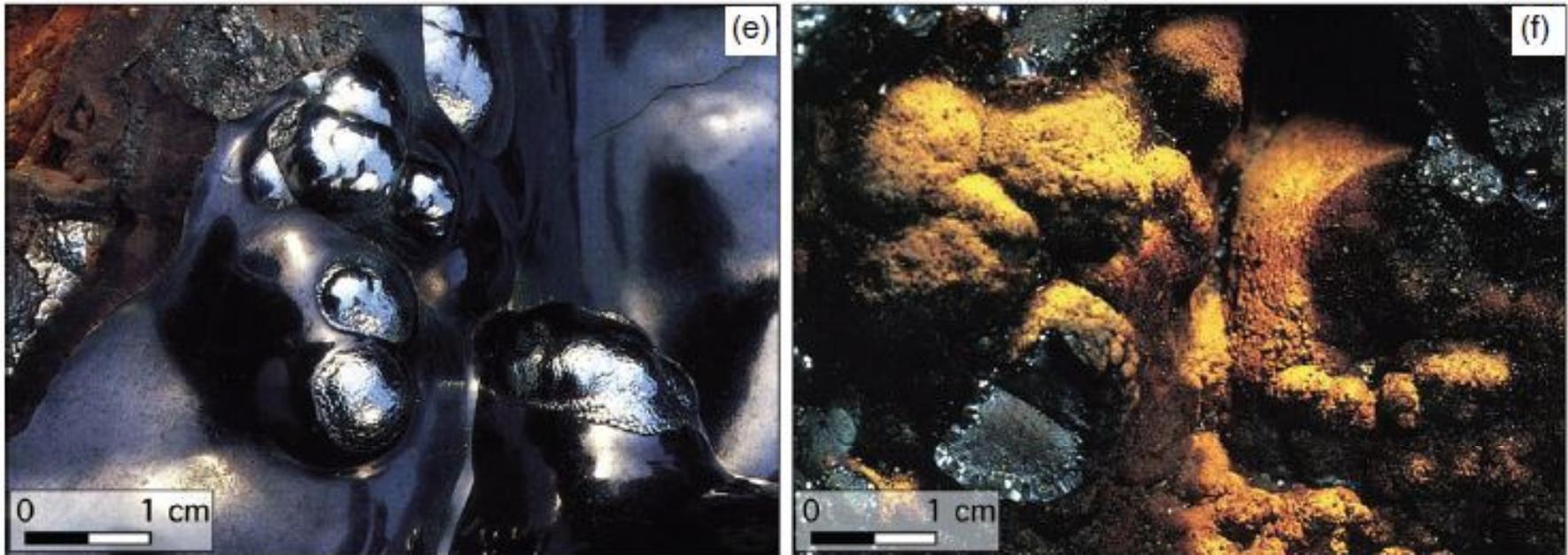
(a) Ematite lamellare (b) Ematite romboedrica (Rio Marina, Elba)

Archeometallurgia del ferro: i minerali dell'isola d'Elba



ematite lamellare, pirite e adularia (d) pirite ed ematite in clorite microgranulare

Archeometallurgia del ferro: i minerali dell'isola d'Elba



(e) goethite con il tipico aspetto iridescente (f) goethite giallo-arancione (limonite)

Archeometallurgia del ferro: i minerali dell'isola d'Elba

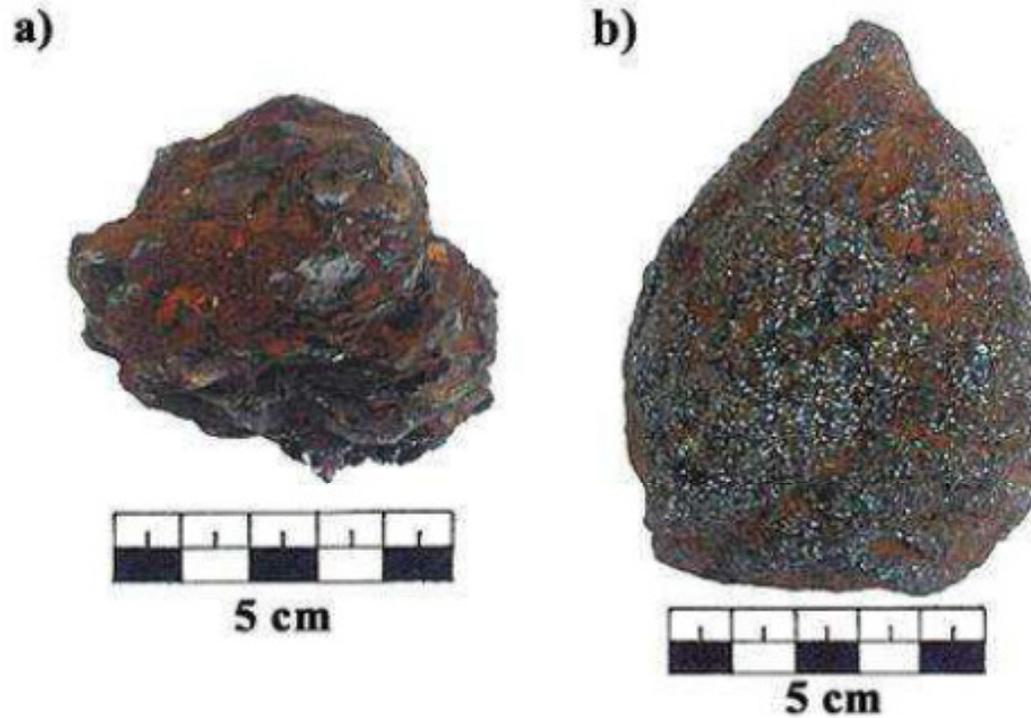


Fig. 5: Magazzini site: a) Fragment of iron ore, consisting of hematite with typical 'rosette-like' habit; b) Another piece of iron ore consisting of micro-crystalline hematite.

Archeometallurgia del ferro: le scorie siderurgiche nel golfo di Baratti

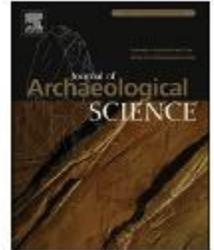




Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Archaeological Science

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jas>



Research papers

Experimental smelting of iron ores from Elba Island (Tuscany, Italy): Results and implications for the reconstruction of ancient metallurgical processes and iron provenance



M. Benvenuti ^{a, b, *}, A. Orlando ^b, D. Borrini ^a, L. Chiarantini ^b, P. Costagliola ^a, C. Mazzotta ^a,
V. Rimondi ^a

^a Dipartimento di Scienze della Terra, University of Firenze, Via G. La Pira 4, 50121 Florence, Italy

^b CNR-Istituto di Geoscienze e Georisorse, Via G. La Pira 4, 50121 Florence, Italy

La metallurgia del ferro elbano e gli etruschi

Populonia, la città etrusca costruita in alto su un promontorio sopra il mare proprio di fronte all'isola d'Elba, dopo uno stadio precedente di la produzione di rame divenne il maggiore centro di lavorazione del ferro dell'Etruria probabilmente dal VI secolo a.C. e fino al I secolo d.C.

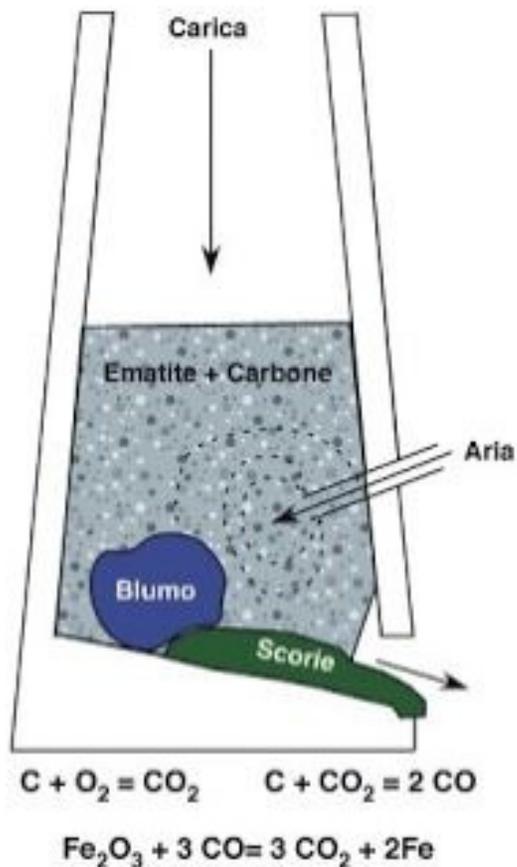
Un ipotetico fornace di ferro è stata identificata nel 1977 e il 1978 da M. Martelli e M. Cristofani durante gli scavi archeologici nel area di lavorazione dei metalli di Poggio della Porcareccia.

La struttura, archeologicamente datato al III secolo aC, era composto da blocchi di arenarie locali ("Panchina"): era cilindrica, divisa in camere da una lastra forata sostenuta da un pilastro di argilla. Secondo Sperl (1985), dato lo scarso isolamento termico, questa struttura non era adatta alla fusione; più probabilmente avrebbe potuto essere utilizzata per la produzione di mattoni o di ceramica

Un secondo "forno" identificato da Voss (1988) all'interno di un deposito di spiaggia di scorie (che si estende lungo la costa del Golfo di Baratti sotto l'acropoli di Populonia) era cilindrico, con un diametro interno di 30 cm e alto circa 45 cm;

Una possibile ricostruzione di un forno di fusione di tipo "Baratti" è stato proposto da Benvenuti et al. (2003) sulla base di frammenti di fornace rinvenuti in luoghi diversi; secondo questo modello si ha un forno "a pozzo basso" con un diametro non superiore a 40 cm. L'aria è fatta fluire nella fornace per mezzo di tubi di argilla, probabilmente dotati di soffiello. È ovviamente difficile stabilire l'altezza in superficie della fornace, ma come dedotto dai frammenti di pareti, probabilmente non era superiore a circa 1 m. Le pareti del forno erano fatte di blocchi di pietra arenaria, comunemente di forma parallelepipedica. Questa armatura di arenaria, spessa parecchi centimetri, era internamente rivestito di argilla.

Benvenuti et al. (2003) suggeriscono che il fondo del forno era fatto di sottile (3 cm di spessore media) ardesia di arenaria, anch'essa foderata internamente con argilla.



Insediamiento etrusco-arcaico di Rondelli (Follonica) ha restituito una serie di 21 forni siderurgici organizzati in batterie, di cui rimangono solo le fosse circolari foderate in argilla, larghe circa 80 centimetri e profonde circa 40.







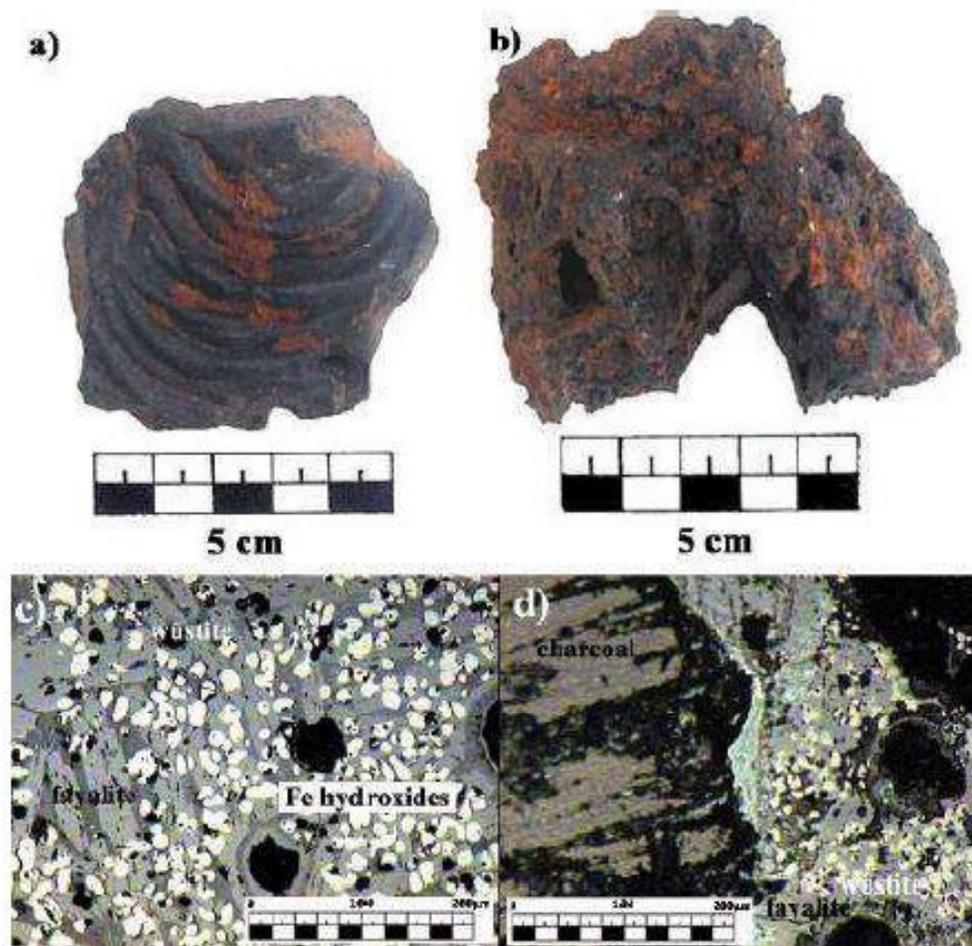


Fig. 6: Magazzini site: a) Tapped slag, top view; b) Fragment of furnace slag; c) microphotograph (reflected light) of a typical tapped slag, with euhedral fayalite crystals (light gray), rounded wüstite (white), iron hydroxides surrounding small gas holes (medium gray) and glass (dark gray); d) microphotograph (reflected light) of a typical furnace slag, showing fayalite crystals (light gray), wüstite (white); a large inclusion of charcoal is visible to the right.

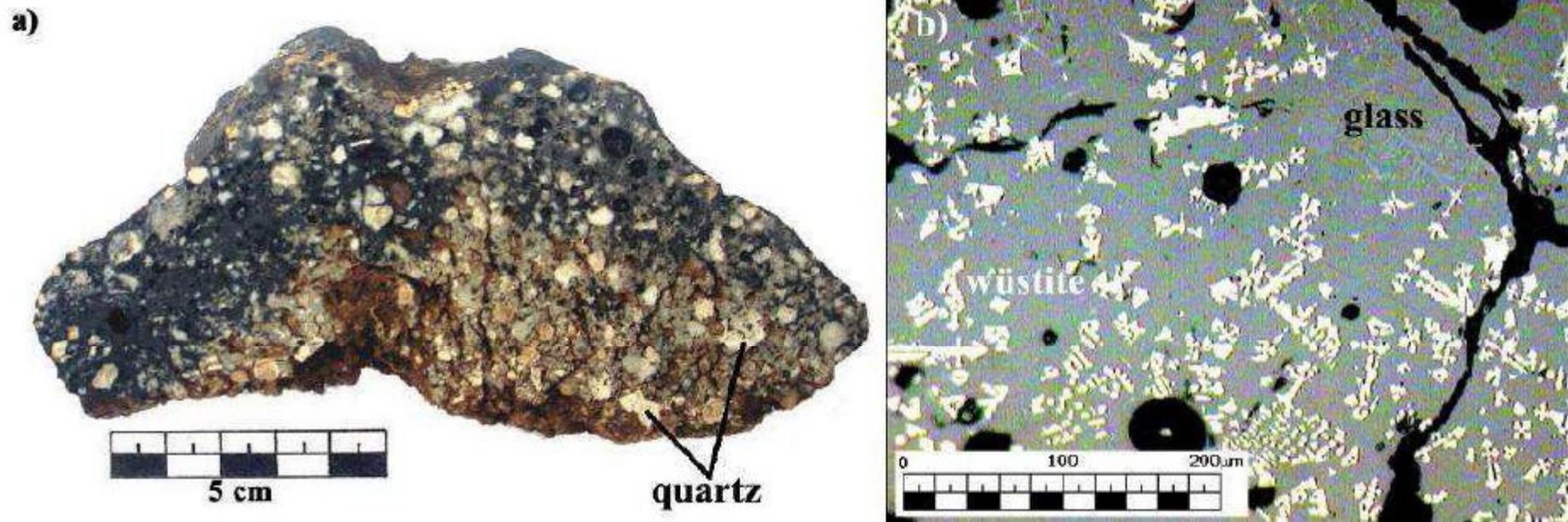
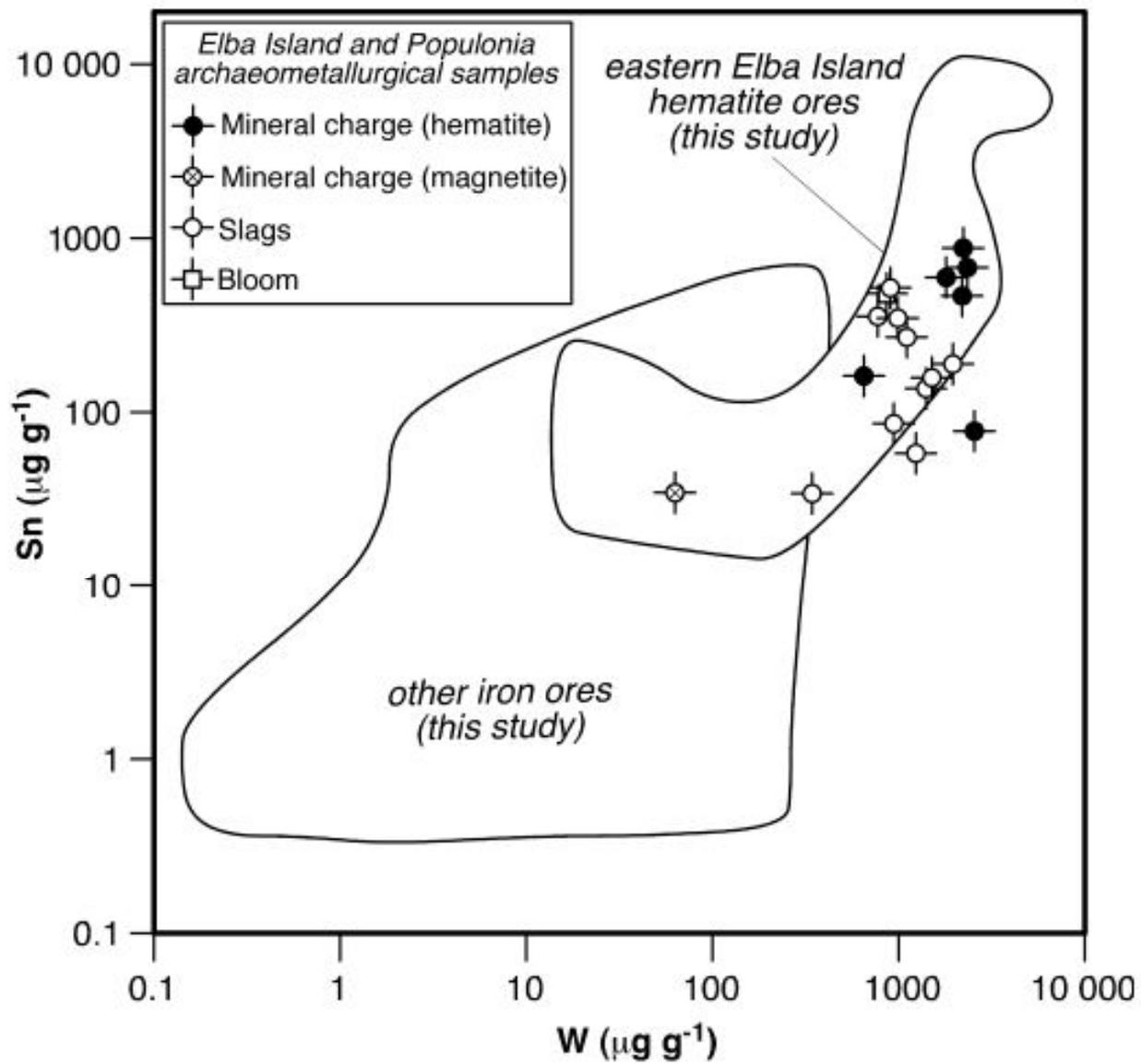


Fig. 7: Magazzini site: a) Cross section of a furnace fragment. Note the abundance of large quartz crystals (whitish); b) microphotograph (reflected light) of the furnace fragment: glass (medium-dark gray) is predominant and encloses small dendrites of wüstite (whitish gray).

*The mineralogy, petrography and major- and trace-element composition of iron ores from Elba Island (Tuscany, Italy), one of the most important iron sources in the Mediterranean area since the first millennium BC, revealed that hematite-rich ores display prominent enrichments in **W and Sn** (up to 4950 mg kg⁻¹ and 8400 mg kg⁻¹, respectively).*

*These **two elements** are hosted by tiny grains of W–Sn mineral phases (ferberite, scheelite and cassiterite) that are disseminated throughout the hematite matrix. A comparison with iron ores from many Italian and European localities (most of which were exploited in ancient times) suggests the uniqueness of the geochemical pattern of Elba Island hematite-rich ores (i.e., high W and Sn, low Mo and low Cu, Pb and Zn).*

This geochemical signature may represent a new provenance marker not only for discarded ore at smelting/smithing sites, but, possibly, also for metallurgical slag and smelted metal produced in the chaîne opératoire of the iron process.



Benjamin W. Roberts
Christopher P. Thornton *Editors*

Archaeometallurgy in Global Perspective

Methods and Syntheses

 Springer