# GEOCHIMICA ED ARCHEOLOGIA

Lezione 5

Gianluca Sottili

#### LA SCORSA LEZIONE

## Nozioni introduttive alla geochimica isotopica

- la notazione delta

#### 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

Lo sfruttamento delle miniere del Laurion: dalle fonti alla geochimica dell'argento

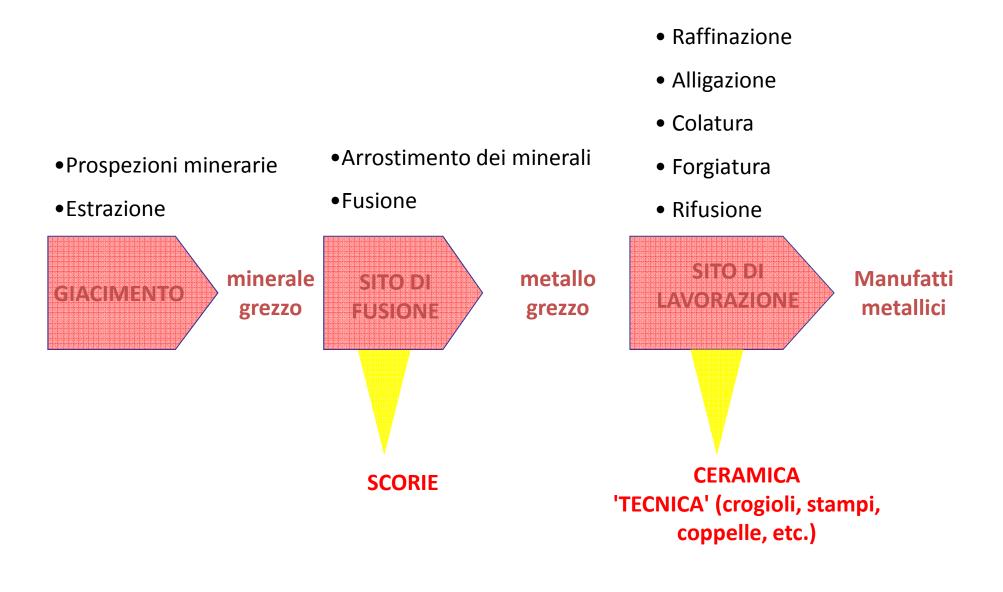
#### **LEZIONE DI OGGI**

Le tecniche di raffinazione dei metalli nobili: la coppellazione

Lo sfruttamento delle miniere del Laurion: dalle fonti alla geochimica dell'argento

NOZIONI PROPEDEUTICHE ALLA LEZIONE DI OGGI

La tensione superficiale



## Il paradosso delle età dei metalli

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

## L'estrazione dell'argento e la coppellazione

L'argento nativo (o "puro") è una fonte assolutamente marginale nell'estrazione di questo metallo. Di solito l'argento si trova con altri metalli o in minerali che contengono argento.

➤ Galena (solfuro di piombo)

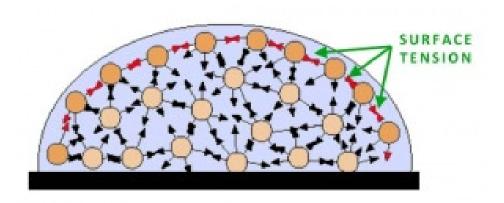
➤ Cerussite (carbonato di piombo)





## **Tensione superficiale**





- ➤ Proprietà caratteristica dei liquidi che si manifesta lungo le superfici di separazione (interfacce).
- ➤ Dipende dalle forze di coesione molecolare.
- ➤II liquido si comporta come se fosse racchiuso da una membrana elastica che gli permette di variare la forma esterna mantenendo la minima superficie esterna (es. le gocce di acqua).

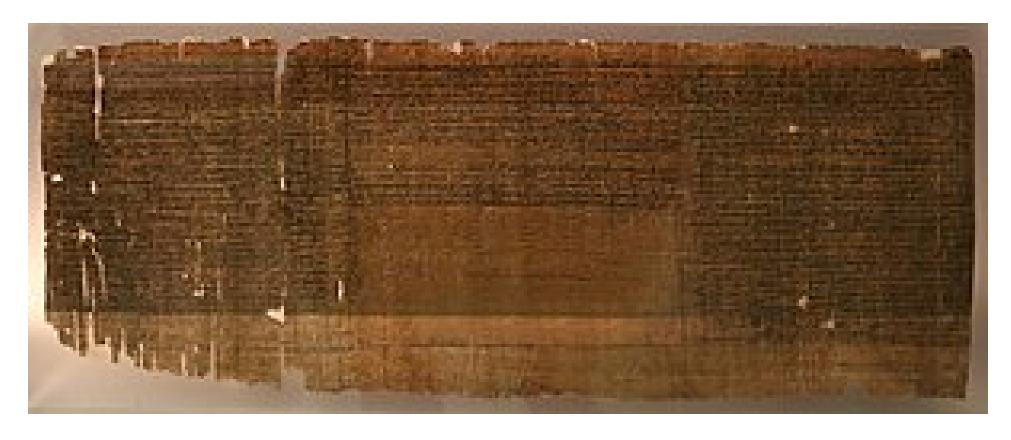
## **Tensione superficiale**





- ➤ Proprietà caratteristica dei liquidi che si manifesta lungo le superfici di separazione (interfacce).
- ➤ Dipende dalle forze di coesione molecolare.
- ➤II liquido si comporta come se fosse racchiuso da una membrana elastica che gli permette di variare la forma esterna mantenendo la minima superficie esterna (es. le gocce di acqua).

# Il papiro X di Leida

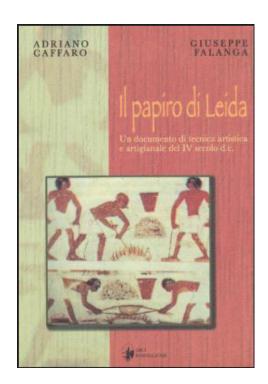


Codice in lingua greca alla (fine del III secolo d.C.) da una sepoltura a Tebe (Egitto) oggi conservato a Leida (Paesi Bassi).

Contiene circa 100 procedimenti chimici (alcuni ripresi dal De materia medica di Dioscoride) per la lavorazione dei metalli e delle leghe di oro e di argento, degli inchiostri metallici, dei coloranti per stoffe.

## Il papiro X di Leida

Lo stile di scrittura delle ricette, estremamente sintetico e non comprendente i tradizionali elementi alchemici o filosofici, fa pensare che il testo sia un "promemoria" per artigiani che già conoscevano il processo descritto.



A. Caffaro e G. Falanga, *Il papiro di Leida. Un documento di tecnica artistica e artigianale del IV secolo d.C.*, Salerno, Edizioni Arci Postiglione, 2004.

# Il papiro X di Leida e la coppellazione

"Come l'argento viene purificato e fatto brillante. Prendere una parte di argento ed un ugual peso di piombo; adagiarlo in un forno, e mantenere in fusione fino a che il piombo venga consumato; ripetere l'operazione più volte fino a che esso diventerà brillante."

I minerali da cui viene estratto il piombo possono contenere significative quantità di metalli preziosi, soprattutto argento.

La coppellazione è un processo metallurgico utilizzato per purificare i metalli nobili, come argento e oro, dai metalli vili.

La datazione di alcuni resti rinvenuti nelle regioni dell'Anatolia e della Mesopotamia suggeriscono che questa tecnica di affinazione fosse già nota intorno al 4000 a.C. Esiste una data e un "luogo di nascita" di questa tecnica?

In questa "prima fase", l'utilità del trattamento risiedeva nell'estrazione dei metalli nobili presenti in lega con il fuso di piombo ottenuto mediante metallurgia estrattiva.

In seguito, nel mondo greco e romano, si intuì che l'aggiunta volontaria di piombo permetteva di purificare i metalli nobili presenti in lega con i metalli vili.

Prove geochimiche hanno messo in evidenza che la pratica della coppellazione fosse già nota all'inizio della civiltà micenea, (XVI secolo a.C.) poiché è stato trovato a Torico un blocco di litargirio

Domergue, C. (2008): Les mines antiques: la production des métaux aux époques grecque et romaine. Paris.

Mining in European History and its Impact on Environment and Human Societies – Proceedings for the 2nd Mining in European History Conference of the FZ HiMAT, 7.-10. November 2012, Innsbruck

# La coppellazione

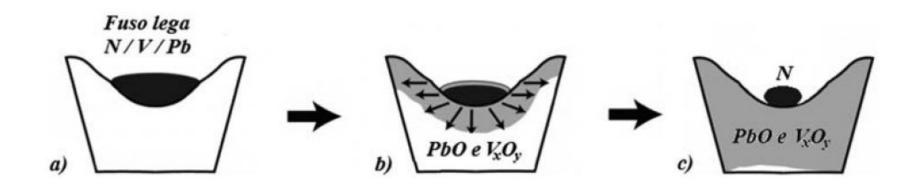
Temperatura di fusione del piombo: 327 °C Temperatura di fusione dell'argento: 960 °C

Nei minerali in cui sono presenti argento e piombo (es. galena), la fusione deve avvenire a temperature superiori a 900°C e atmosfera riducente (in scarsità di ossigeno). Il piombo argentifero prodotto deve essere poi rifuso in un forno in condizioni ossidative (in flusso d'aria).

Il piombo presente si ossida in monossido di piombo (litargirio dal gr. lithos + argyrion) che produce un fuso con densità maggiore rispetto all'argento stesso [l'argento 'galleggia' nell'amalgama fusa].

$$(Ag+Cu) + Pb + O_2 \rightarrow (CuO+PbO) + Ag$$

Il piombo Pb e gli altri metalli vili (V) vengono ossidati miscelandosi con il litargirio. Per assorbimento capillare l'ossido di piombo e gli ossidi dei metalli vili permeano le porosità del crogiolo (coppella) separandosi dall'argento.



La porosità era data da materiale assorbente costituito da resti di animali come ossa e corni e ceneri e più raramente da argilla.

La coppellazione permetteva di separare, con un singolo trattamento metallurgico, i metalli preziosi dai metalli vili.

L'introduzione della moneta richiese di separare oro e argento che erano legati dal processo di coppellazione. In Lidia, all'età di Creso, fu introdotta la 'cementazione' che consisteva nell'introduzione di pagliuzze in olle di terracotta a strati alternati con una miscela di cloruro di sodio e materiale siliceo.

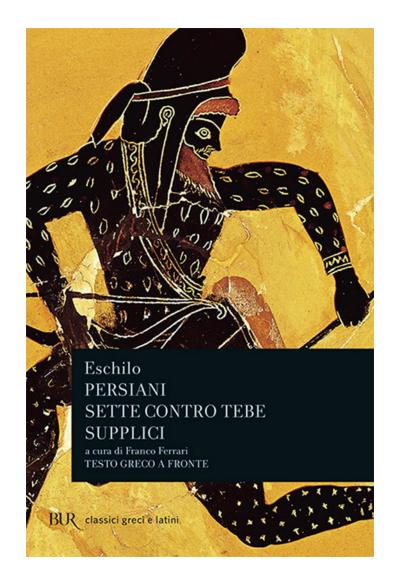
L'oro veniva separato dai sali di argento depositatisi in eccesso rispetto ai Sali di argento assorbiti da materiali porosi.

## Diodoro Siculo [ I sec a.C.]

La polvere d'oro recuperata viene portata a uomini specializzati che la mettono in giare d'argilla insieme ad un pezzo di piombo, grani di sale, un po' di stagno e crusca d'orzo. Chiusi bene i vasi li cuociono nella fornace per cinque giorni, dopo di che, raffreddati, vi si trova solo oro, mentre sono scomparse tutte le altre cose messe assieme.

L'affinamento della tecnica di coppellazione permise in epoca romana di ridurre a circa 50 g/tonnellata il contenuto di metalli nobili rimasti nel litargirio





"Perché Serse tanto bramò di predar questa città?"

"Una fonte hanno d'argento che tesoro è di lor terra." Eschilo, Persiani v. 238

"Che queste miniere sono state sfruttate sin dall'antichità, è cosa nota a tutti" Senofonte, Poroi IV, 2.

## Historia

Zeitschrift für Alte Geschichte Revue d'Histoire Ancienne Journal of Ancient History Rivista di Storia Antica

Historia Band 63 • Heft 3 • 2014 © Franz Steiner Verlag, Stuttgart

### MINING MONEY IN LATE ARCHAIC ATHENS\*

Abstract: Silver mining helped transform Athens from a quiet backwater ca. 600 BCE to a dominant regional and naval power a little over a century later, but despite having large argentiferous ore deposits and being an early minter, she did not initially use much native silver for her coinage. In this paper I identify technical and geopolitical factors which explain this. I also explore the related and controversial questions of the extent to which the Athenian State benefited from the subsequent massive exploitation of the Laurion deposits, and the nexus between silver mining, monetisation of the economy, and political development.



Le miniere ateniesi erano situate nell'Attica meridionale nel distretto intorno al porto di Laurion (moderno Lavrio).

I depositi di minerali argentiferi esposti dall'erosione erano stati sfruttati sin dal Medio Elladico (fino al XVI secolo).

È probabile che questi depositi fossero esauriti dal sesto secolo, come suggerisce l'assenza di reperti in argento nell'Attica nel sesto secolo (in contrasto con quanto avviene in Magna Grecia e nel Vicino Oriente).

In seguito, la maggior parte del minerale argentifero poteva essere sfruttata solo mediante estrazione sotterranea e sembra probabile, dai dati numismatici, che ciò non si sia verificato in modo rilevante fino alla fine del sesto secolo. Perché?

#### Atene e i Pisistratidi

Le attività minerarie rappresentano una parte significativa degli introiti dei Pisistratidi (Erodoto).

"E siccome gli Ateniesi si lasciavano persuadere, Pisistrato, avuta in mano per la terza volta la città di Atene, vi radicò saldamente il suo potere, appoggiato da molte milizie ausiliarie e mezzi finanziari che provenivano in parte dall'Attica stessa, in parte dal fiume Strimone..."

Erodoto, I, 64.

Attica – riferimento alle miniere del Laurion

Fiume Strimone – in Tracia, dove Pisistrato possedeva terre ricche di metalli.

La coniazione fu probabilmente adottata ad Atene nel primo decennio della terza tirannia di Pisistrato (546-535).

L'accesso all'argento tracio è stato presumibilmente impedito nel 512 quando Dario conquistò la regione (Erodoto. 5.11; 5.23).

La tirannia dei Pisistratidi terminò nel 511/10 e la democrazia ateniese iniziò nel 508/7.



Nel ventennio 510-490, la coniatura attica subisce un forte incremento con il passaggio dal Wappenmünzen (monete con lo stemma) al tipo 'civetta'.



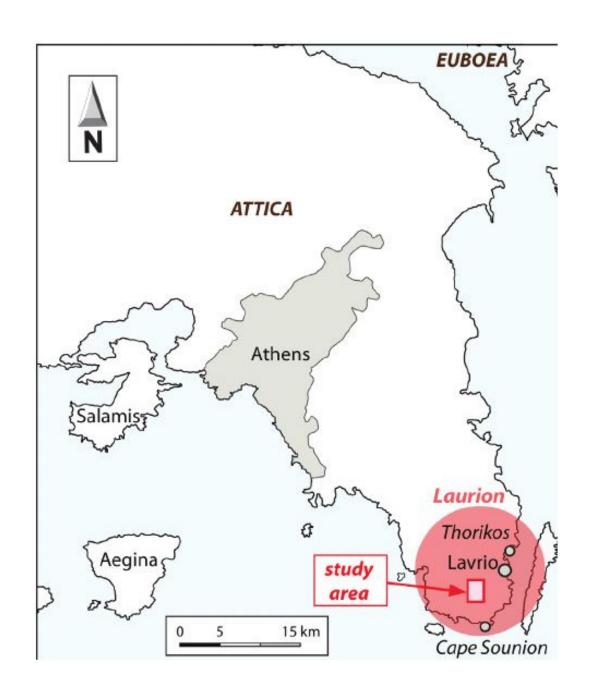


Questi sviluppi sono da mettere in relazione con lo sfruttamento dell'argento del Laurion, ma esattamente quando e perché è incerto, così come è incerto se tali cambiamenti appartenessero al periodo dei tiranni o alla nuova democrazia.

## La fase 'decelaica' della Guerra del Peloponneso

"...la maggior parte della ricchezza del paese, tornerà a voi sia per conquista che spontaneamente; il reddito delle miniere d'argento del Laurio, i benefici che attualmente traggono dalla terra e dagli stabilimenti di trasformazione saranno il loro fallimento." Tucidide, La Guerra del Peloponneso, VI, 91

"...gli ateniesi soffrirono molto di questa situazione e le loro attività vennero particolarmente minacciate da enormi perdite di denaro e vite umane. Fino ad allora le invasioni erano state di breve durata e non avevano impedito, nel resto del tempo, lo sfruttamento delle risorse del paese. Ma l'installazione permanente del nemico, la devastazione della campagna [...], causarono ingenti danni agli Ateniesi. Essi vennero privati della loro campagna; più di ventimila schiavi avevano disertato, per lo più artigiani." Tucidide, La Guerra del Peloponneso, VII, 27.



L'attività mineraria richiedeva una capacità gestionale sofisticata.

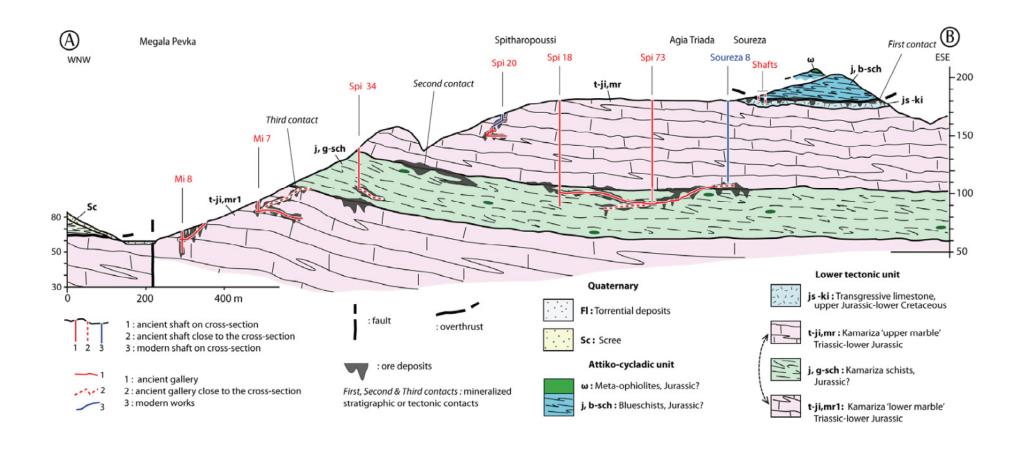
Nicia spese l'enorme somma di un talento per acquistare uno schiavo con i requisiti richiesti di "abilità manageriali" (Xen. Mem. 2.5.2). La logistica era straordinaria. Praticamente ogni l'oggetto legato alle attività estrattive doveva essere prodotto o comperato: attrezzature, forniture, cibo, carbone e altre materie prime necessarie per la lavorazione, tutte necessarie nella fase di "pre-pianificazione" e poi ancora contratti, spedizioni e trasporto terrestre. Una forza lavoro enorme e diversificata, più grande della popolazione della maggior parte delle poleis attiche doveva essere alloggiata, custodita e nutrita.

I resti delle attività di estrazione mineraria e metallurgica sono dispersi su un'area che si estende per quasi 150 km².

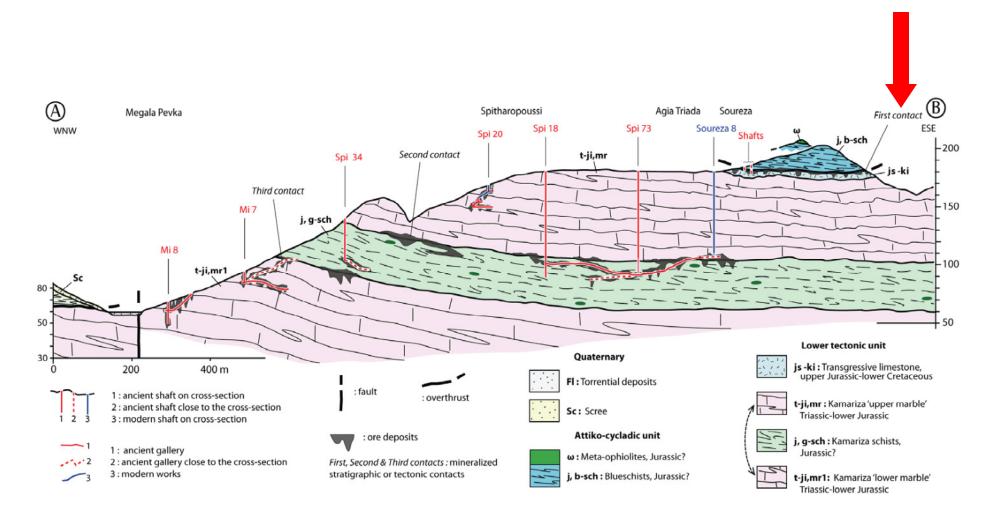
Nel 1865 iniziò la ripresa delle attività minerarie del Laurion, prima con il trattamento delle scorie antiche e dei rifiuti (Ledoux, 1874) e poi rapidamente con la riapertura delle miniere (Cordella, 1869, Cambrésy, 1889; Conophagos, 1980).

Pertanto, più di cento anni di estrazione di piombo, zinco e l'argento portarono alla riscoperta, all'uso, e talvolta alla distruzione dell'antico sito estrattivo-metallurgico.

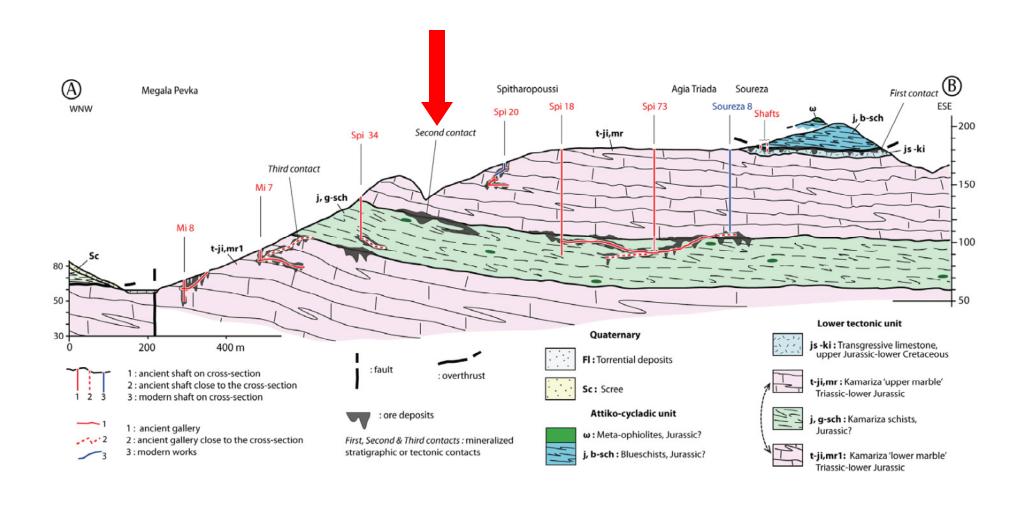
Le attività minerarie sono definitivamente cessate nel 1977.



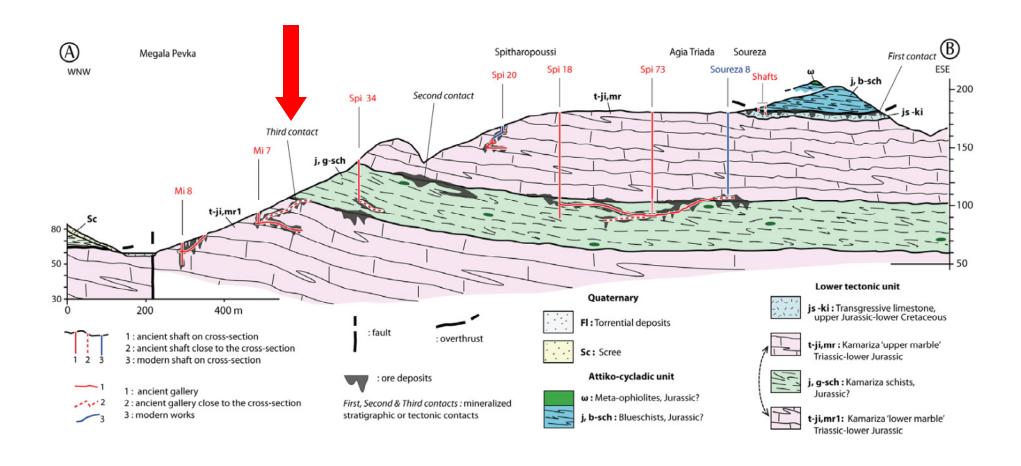
Nella roccia dura come il marmo, l'escavazione poteva avvenire quasi esclusivamente usando martello e scalpelli (Löhneiss, 1617, Waelkens, 1990). Negli scisti, più friabili, i minatori usavano picconi, zappe e cunei di ferro.



➤ Primo contatto: contatto tettonico tra l'unità degli scisti blu del Laurion e il marmo di Kamariza. Include ossidi con matrice di calcite-fluorite e piombo, solfuri di zinco e argento dispersi in carbonato poroso. È stato chiamato primo contatto dai minatori del diciannovesimo secolo. Probabile inizio dello sfruttamento già in epoca Micenea.

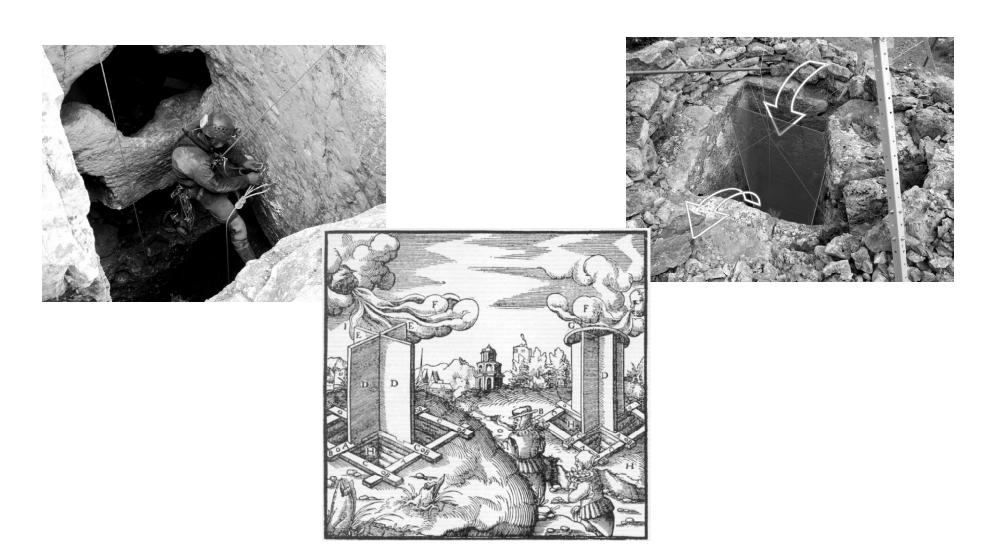


Secondo contatto: tra il marmo di Kamariza e lo scisto di Kamariza, minerali a cerussite (PbCO3) e presenza di smithsonite (ZnCO3) in matrice con fluorite e quarzo.



Terzo contatto. Contatto tra gli scisti di Kamariza e il marmo inferiore di Kamariza, con cavità riempite con cerussite e ossido di ferro in una matrice di quarzo calcite-fluorite.

I pozzi, notevoli per la loro regolarità, sono verticali e alcuni più profondi di 80m. Le osservazioni hanno sollevato il problema di identificare la tecnologia utilizzata per ottenere una sufficiente circolazione d'aria per le operazioni di sfruttamento ed escavazione delle miniere. Questa domanda è lungi dall'essere esaurientemente spiegata.



Valori di ossigeno al di sotto del 14% in volume rendono l'aria inadatta alla vita umana perché la mancanza di ossigeno provoca asfissia.

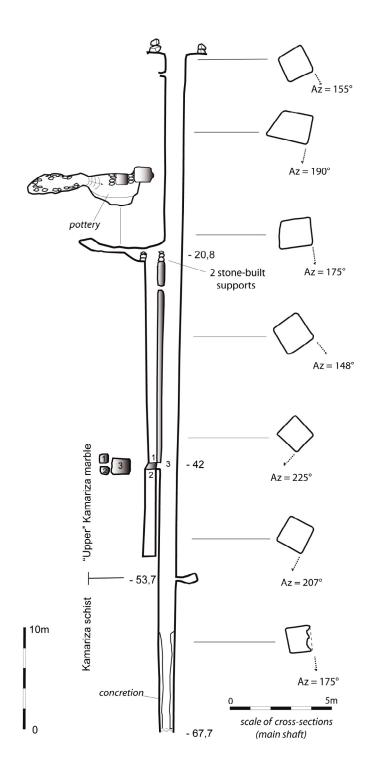
L'ossigeno è anche necessario per la combustione dell'olio nelle lampade che diventano deboli e si estinguono gradualmente velocemente nel caso di aria contenente meno del 16-17% di  $O_2$ .

La riduzione del livello di ossigeno è influenzata da diversi fattori: emissione di anidride carbonica a causa della respirazione dei minatori e della combustione delle lampade a olio, ossidazione delle strutture in legno e decomposizione di minerali di pirite. Quindi la ventilazione con aria fresca è quindi essenziale per compensare le perdite.

- Uso di sorgenti di calore e di gradienti di temperatura: il calore prodotto nella parte inferiore del posso causa una risalita di aria calda e rarefatta che viene rimpiazzata da aria esterna per sostituire l'aria fuoriuscita.
- Uso di "pioggia artificiale" che, cadendo nel pozzo, genera un flusso d'aria in uscita che determina un efficace mezzo di circolazione di aria.
- Uso di movimenti meccanici per far circolare l'aria, ad esempio agitando panneggi, come riferito da Plinio il Vecchio (Hist. Nat.)
- Uso di 'corridoi' o 'setti' di separazione nel sistema di pozzi di ventilazione.



Far circolare l'aria senza l'uso di ventole suggerisce l'impiego di convezione naturale o mista.



Il settore minerario ha un effetto di "monetizzazione" dell'economia. L'effetto dell'offerta di moneta in argento quasi puro deve aver avuto effetti straordinari sull'economica: settecento talenti all'anno, 4,2 milioni di dracme principalmente coniate in 1,05 milioni di tetradrammi. Una percentuale considerevole delle monete sarebbe stata spesa all'estero per acquistare materiali, ma per alcuni anni Atene deve essere stata inondata di tetradrammi, trasformando il concetto stesso di uso del denaro.

Le attività minerarie, cantieristica navale e costruzioni in genere hanno avuto un "effetto moltiplicatore ". Si genere un meccanismo virtuoso tra domanda e offerta di moneta che avrebbe ulteriormente arricchito lo Stato stesso attraverso la tassazione.

- Il settore minerario comportava investimenti di capitale consistenti e continuativi. Non abbiamo prove dirette di investimenti nel settore minerario nel sesto secolo, ma possiamo sicuramente assumere alcuni punti essenziali:
- (a) tale investimento è avvenuto e inizialmente almeno deve esserci per lo più da membri facoltosi dell'élite. Va notato che il prestito era sempre un mercato invisibile (aphans) anche nell'Atene del quarto secolo, così come i depositi bancari e gli investimenti in generale. La nostra mancanza di prove dirette della pratica del prestito nel sesto secolo non può essere preso come argomento contro la sua esistenza;
- (b) coloro che sono coinvolti nelle attività minerarie devono aver avuto (o sviluppato) buone connessioni commerciali sia all'interno che all'esterno dell'Attica;
- (c) la scala del commercio coinvolta nel settore minerario potrebbe anche aver contribuito a guidare l'espansione della potenza marittima di Atene per proteggere gli interessi strategici di Atene.