

# GEOCHIMICA ED ARCHEOLOGIA

## Lezione 7

Gianluca Sottili

AA 2022-23

## **ULTIMA LEZIONE**

**Le leghe metalliche**

**Il diagramma di fase del bronzo**

**Dal bronzo arsenicale al bronzo di stagno**

**Le isole Cassiteridi di Erodoto e il paradosso dello stagno**

**La tracciabilità geochimica del bronzo**

## **LEZIONE DI OGGI**

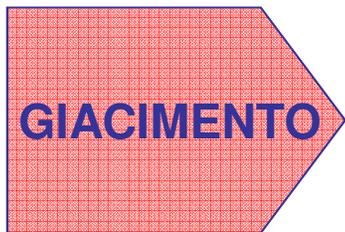
**Le regioni metallogeniche del Mediterraneo**

**Metodi archeometrici applicati alle scorie metallurgiche**

**Studio dell'ascia di rame della mummia del Similaun**

**Metallurgia del rame nel tardo Calcolitico / prima Età del Bronzo I vicino Oriente**

- Prospezioni minerarie
- Estrazione



minerale  
grezzo

- Arrostitimento dei minerali
- Fusione



metallo  
grezzo

**SCORIE**

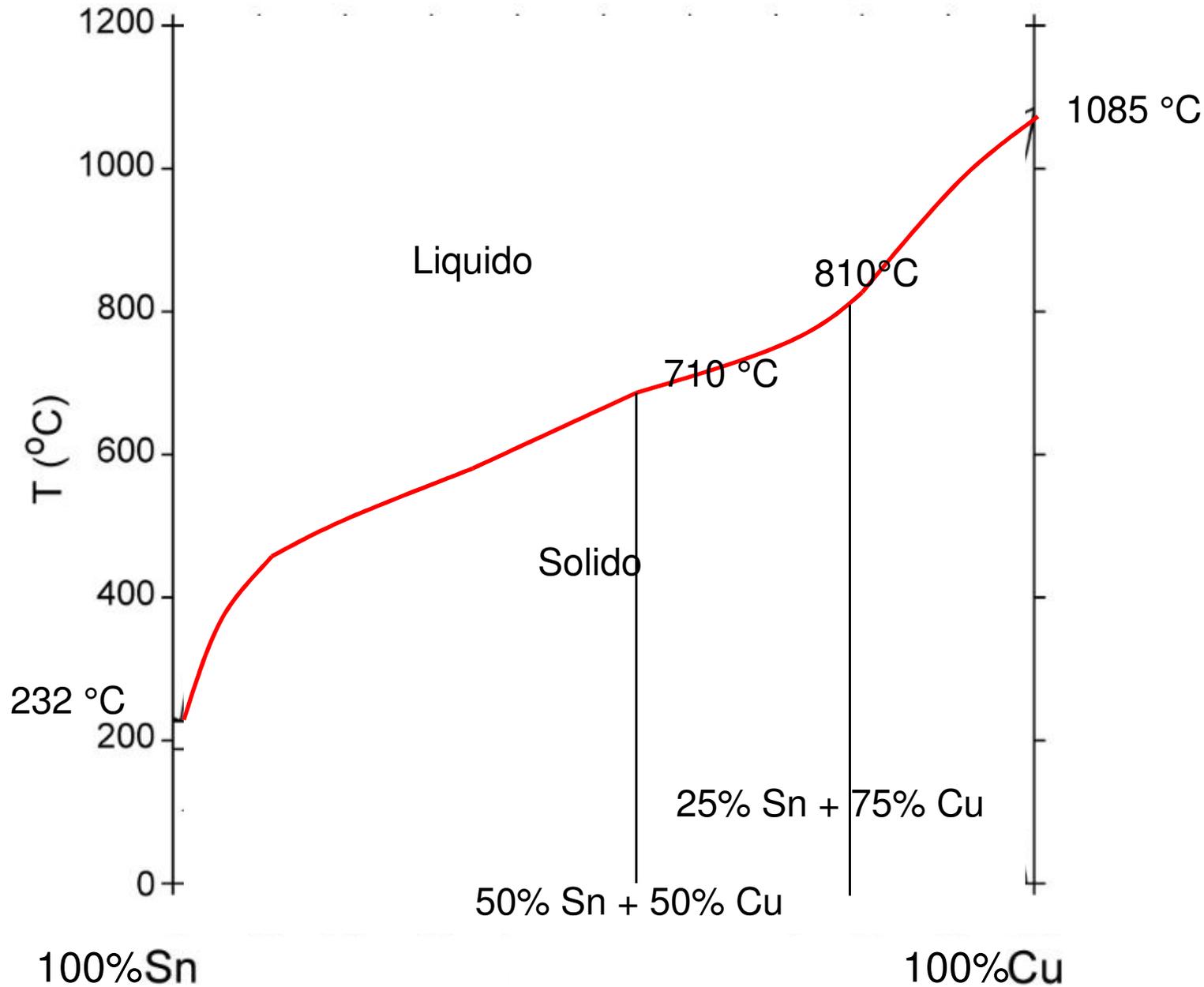
- Raffinazione
- Alligazione
- Colatura
- Forgiatura
- Rifusione



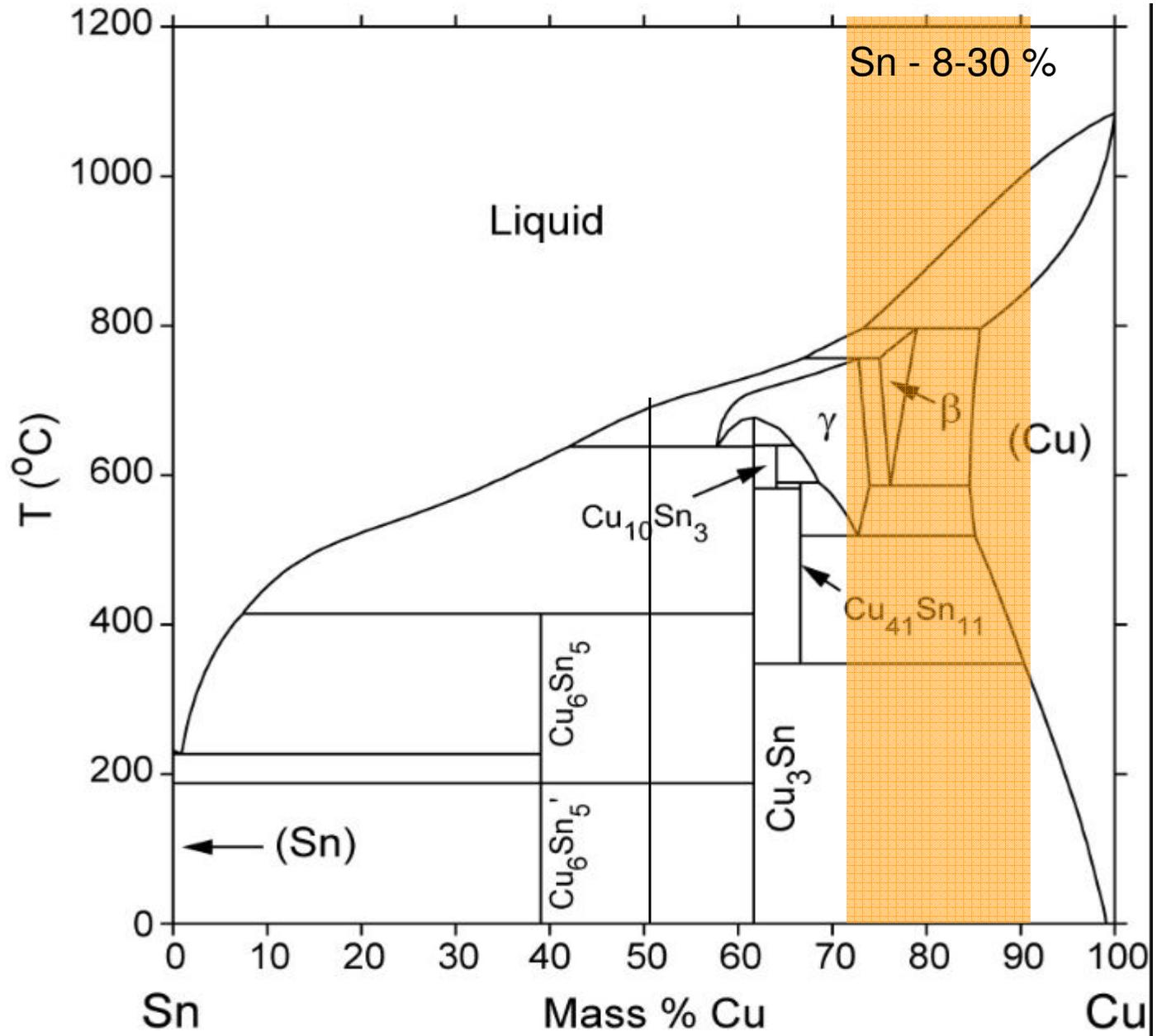
**Manufatti  
metallici**

**CERAMICA  
'TECNICA' (crogioli,  
stampi, coppelle, etc.)**

# IL DIAGRAMMA DI FASE DEL BRONZO



# IL BRONZO



- fosforo
- arsenico
- piombo
- zinco

L'adozione della tecnologia del bronzo nel tardo quarto - inizio del terzo il millennio a.C. ha avuto un forte impatto sulle società di tutto il mondo Eurasia.

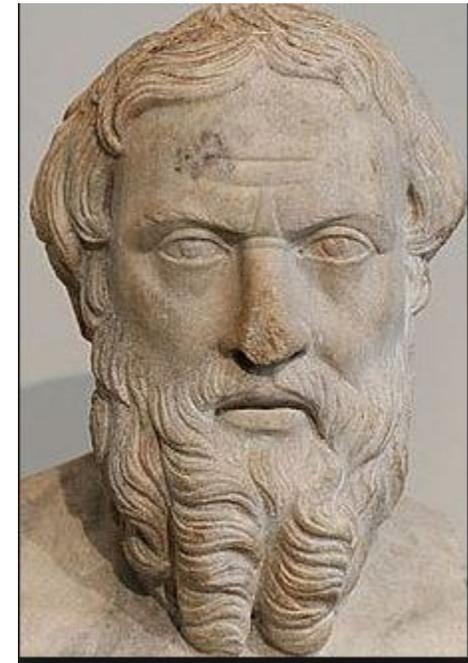
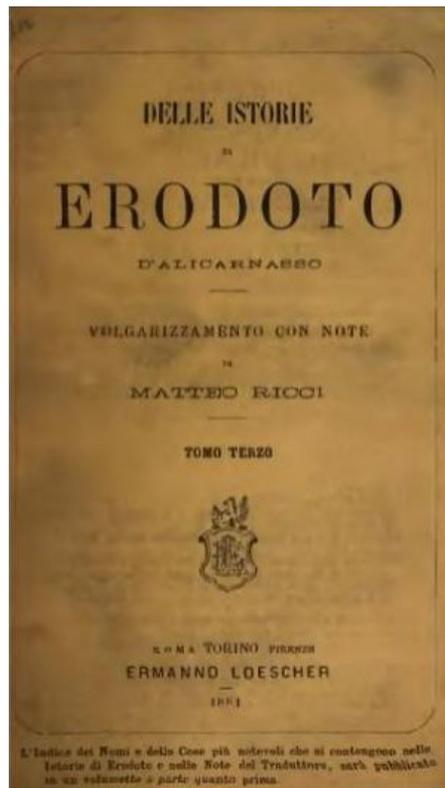
Il bronzo è una lega di rame e altri metalli (arsenico, stagno etc) che ha caratteristiche migliori rispetto al rame puro. Ha una lucentezza dorata e questa caratteristica ha contribuito a rendere il bronzo un indicatore dello stato sociale.



"Queste che ho nominato sono le regioni estreme in Asia e in Libia; per quelle d'Europa, a occidente, non posso dire nulla con sicurezza poiché io non credo che dai Barbari sia chiamato Eridano un fiume che sbocca nel mare settentrionale e dal quale verrebbe l'ambra; come non so che vi siano delle Isole **Cassiteridi** dalle quali ci verrebbe lo stagno...Certo è che lo stagno e l'ambra vengono a noi dagli estremi confini d'Europa."

*Erodoto, Storie, III, 115.*

stagno in greco: *κασσίτερος*

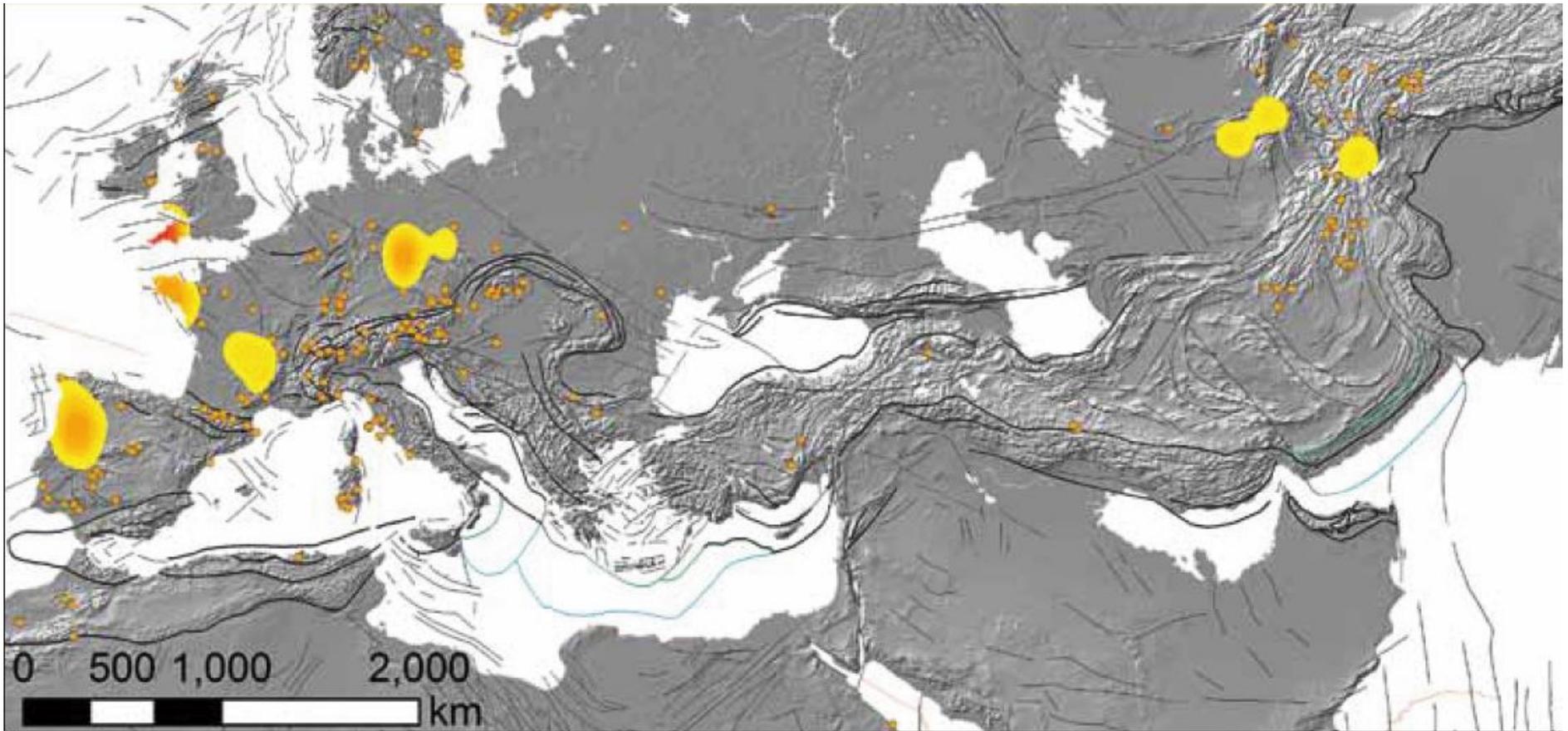


## Il paradosso del consumo di stagno



I siti più antichi dove è stato attestato il consumo di stagno nelle leghe metalliche.

## Il paradosso del consumo di stagno



Le aree euro-asiatiche più importanti di estrazione di stagno



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

## Journal of Archaeological Science

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



### Tin ingots from a probable Bronze Age shipwreck off the coast of Salcombe, Devon: Composition and microstructure



Quanyu Wang <sup>a,\*</sup>, Stanislav Strekopytov <sup>b</sup>, Benjamin W. Roberts <sup>c</sup>, Neil Wilkin <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Department of Conservation and Scientific Research, the British Museum, Great Russell Street, London, WC1B 3DG, UK

<sup>b</sup> Department of Earth Sciences, Natural History Museum, Cromwell Road, London, SW7 5BD, UK

<sup>c</sup> Department of Archaeology, Durham University, South Road, Durham, DH1 3LE, UK

<sup>d</sup> Department of Britain, Europe and Prehistory, the British Museum, Great Russell Street, London, WC1B 3DG, UK



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Archaeological Science

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



# Tin isotope fractionation during experimental cassiterite smelting and its implication for tracing the tin sources of prehistoric metal artefacts



Daniel Berger <sup>a, \*</sup>, Elin Figueiredo <sup>b, c</sup>, Gerhard Brügmann <sup>a</sup>, Ernst Pernicka <sup>a, d</sup>

<sup>a</sup> Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH, D6, 3, D-68159, Mannheim, Germany

<sup>b</sup> CENIMAT/13N, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516, Caparica, Portugal

<sup>c</sup> GEAAT, Faculdade de Historia, Universidad de Vigo, Campus de Ourense, s/n, 32004, Spain

<sup>d</sup> Institut für Geowissenschaften, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 234–236, D-69120, Heidelberg, Germany

## I giacimenti metalliferi nel bacino del Mediterraneo antico

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.

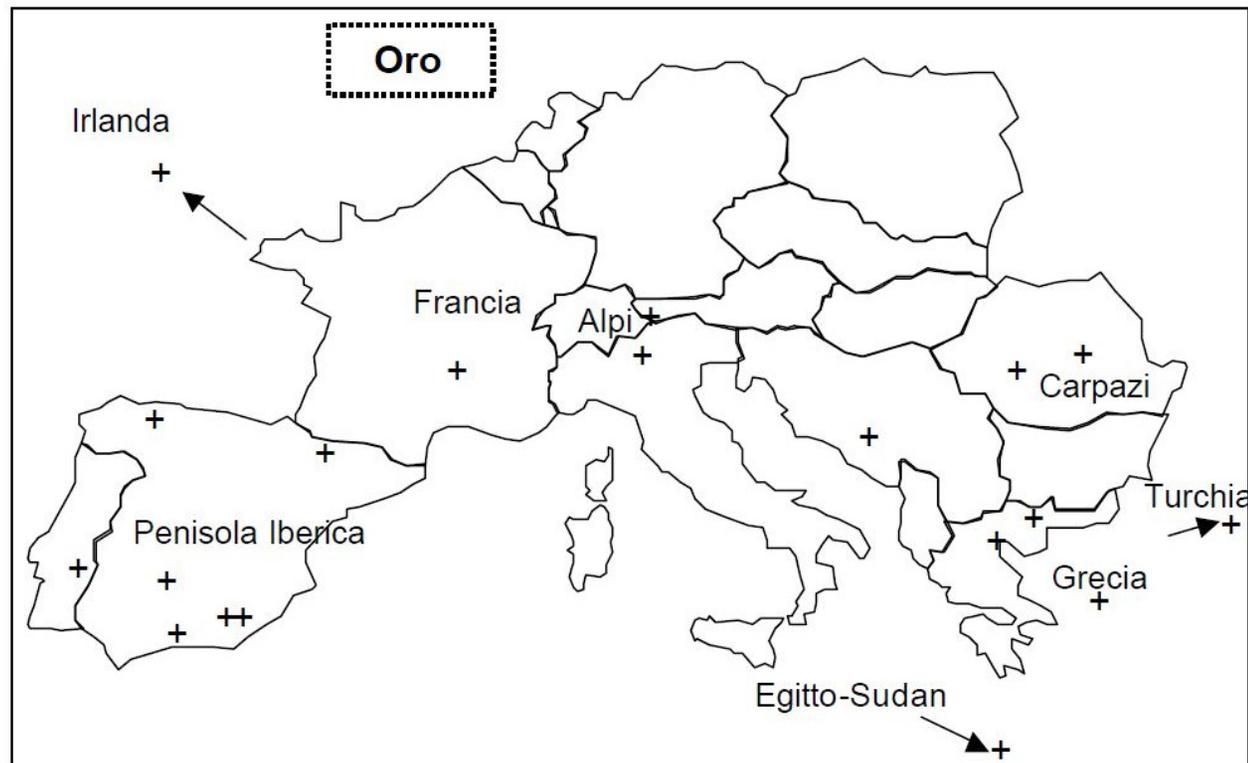


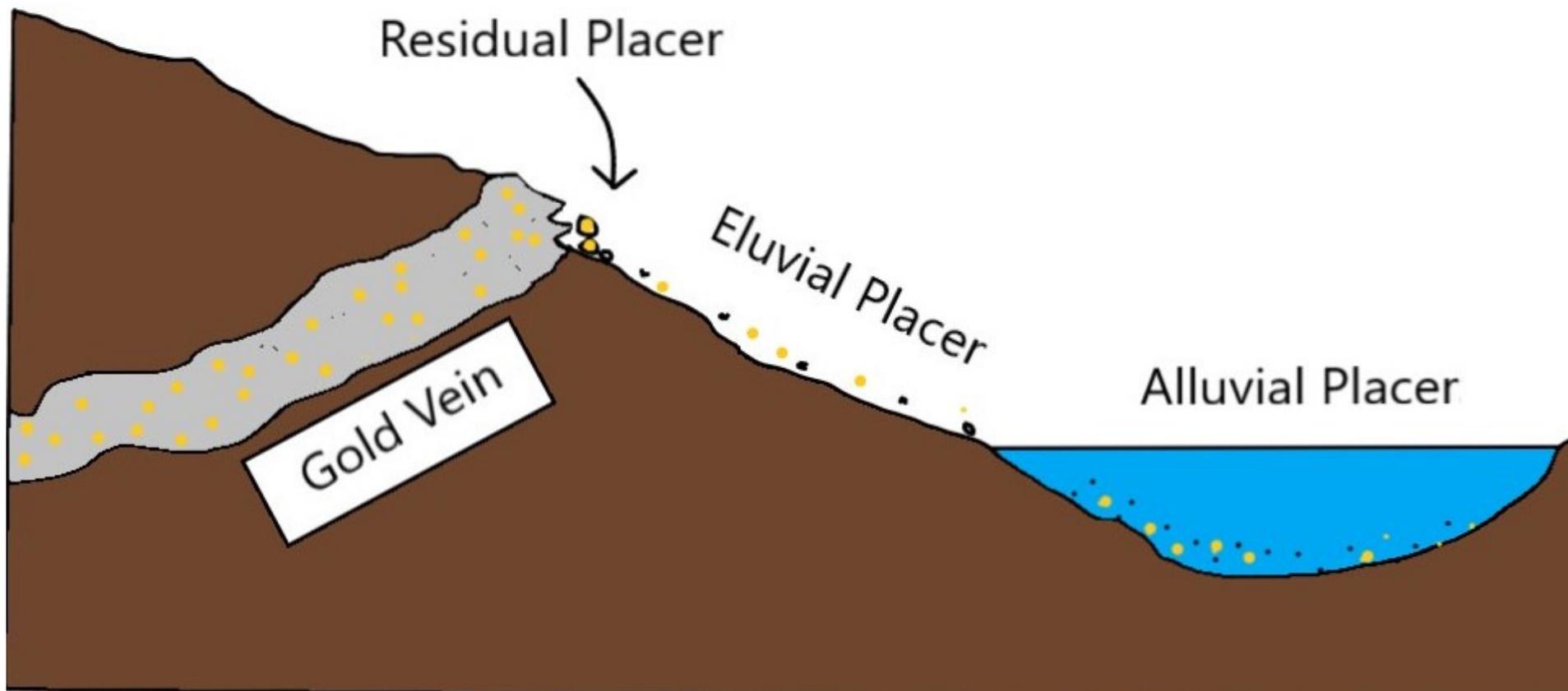
## I giacimenti metalliferi nel bacino del Mediterraneo antico: l'oro

Le regioni che si affacciano sul bacino del Mediterraneo non sono state mai considerate ricche di oro, tranne l'Egitto, la Spagna e alcune limitate aree dei Balcani.

L'oro coltivato dagli antichi era localizzato in:

- vene aurifere a bassa profondità (molto limitato)
- arricchimenti nei *gossan* delle mineralizzazioni a solfuri (es. Rio Tinto in Spagna)
- *placers* eluviali o alluvionali recenti (fiumi a valle delle mineralizzazioni filoniane Alpine) o fossili (Asturie).





## ERODOTO LIBRO VI

**46)** L'anno successivo Dario per prima cosa inviò un messaggero ai Tasi, che erano stati falsamente accusati dai loro vicini di macchinare una ribellione, con l'ordine di abbattere le mura e di trasferire le navi ad Abdera. Infatti i Tasi, subito l'assedio da parte di Istieo di Mileto, e poiché godevano di cospicue entrate, si erano serviti del denaro per costruirsi navi lunghe e innalzare una cinta muraria piuttosto solida. Le loro entrate provenivano dal continente e dalle miniere. Le miniere d'oro di **Scapte Ile** fruttavano normalmente ottanta talenti, quelle site in **Taso** stessa un po' meno, ma pur sempre quanto bastava perché complessivamente i Tasi, liberi da imposte sui prodotti della terra, ricavassero dal continente e dalle miniere duecento talenti all'anno, e, al massimo degli introiti, trecento.

**47)** Ho visto con i miei occhi queste miniere, e le più straordinarie in assoluto erano quelle scoperte dai Fenici che a fianco di Taso colonizzarono l'isola, il cui nome è stato ricavato da questo Taso di Fenicia. Queste miniere fenicie si trovano a Taso fra le località dette Enira e Cenira, in faccia a Samotracia: una grande montagna tutta trivellata dalle ricerche. Così stanno le cose.

*Salario quotidiano circa 4,3 g di argento 'puro' (1 dracma, V sec. a.C.)*

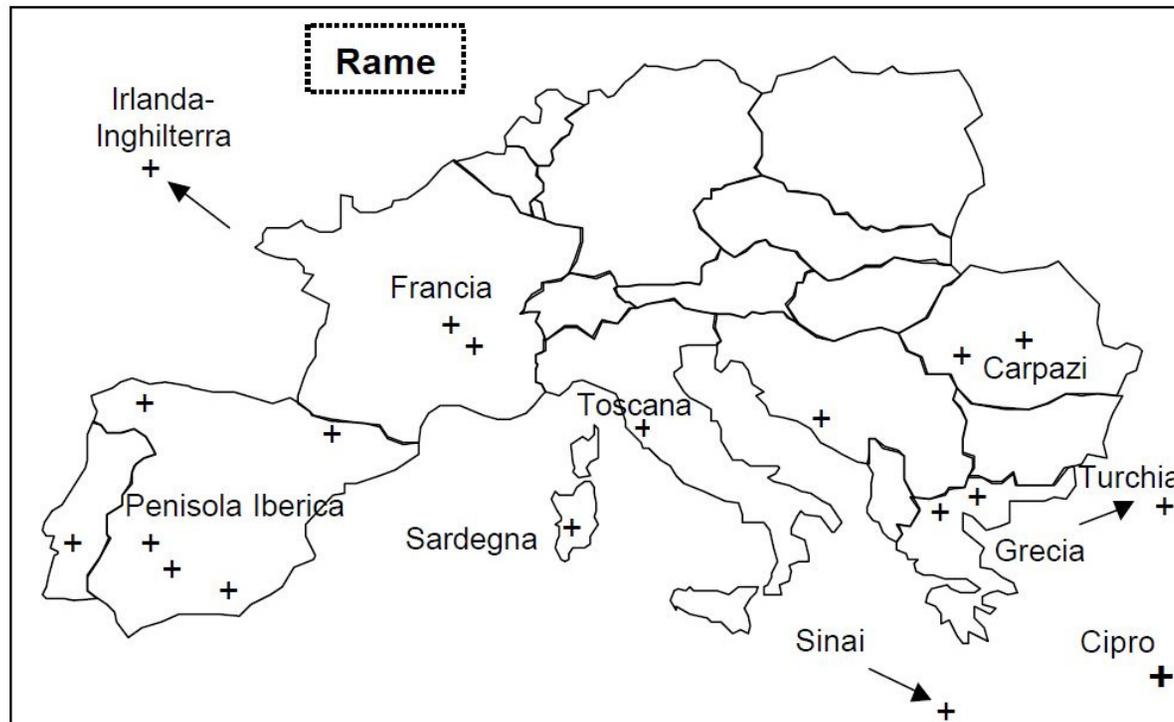
*1 talento attico = 26,2 kg di argento = 6000 dracme*

*Rapporto di equivalenza oro:argento nel V secolo (post Solone) circa 1:10*

*300 talenti di argento alcune centinaia di kg di oro all'anno (?)*

## I giacimenti metalliferi nel bacino del Mediterraneo antico: il rame

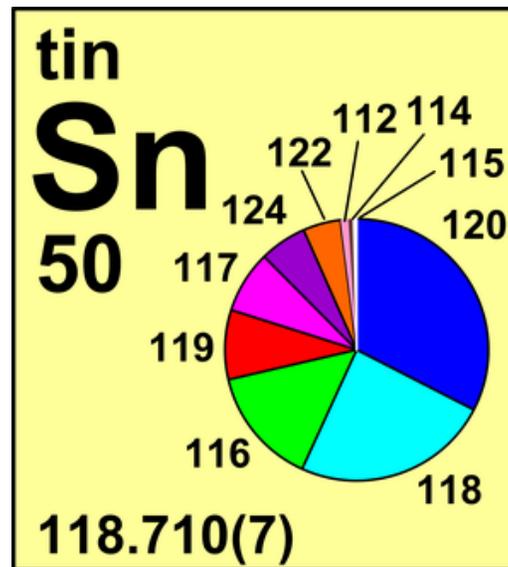
Per il rame, uno dei metalli più utilizzati nell'antichità, valgono alcune considerazioni analoghe a quelle già fatte per l'oro: problemi di reperimento, coltivazione ed estrazione del metallo escludono tutte le mineralizzazioni a basso tenore e non arricchite da processi supergenici (penisola Balcanica e Turchia). Le maggiori concentrazioni economiche di rame nell'antichità erano presenti soprattutto nelle zone di alterazione dei solfuri (Cipro), ma anche in mineralizzazioni idrotermali dell'Italia peninsulare e della Sardegna.



## I giacimenti metalliferi nel bacino del Mediterraneo antico: lo stagno

Materia molto dibattuta, sia tra gli archeologi che tra i giacimentologi, è la presenza di quantità economicamente e tecnologicamente sfruttabili di stagno, l'altra componente necessaria alla fabbricazione del bronzo, nell'area mediterranea.

Stagno è presente in Spagna e Portogallo, oltre che nei distretti della Bretagna e della Cornovaglia già visti sopra. Presenza di stagno anche in Toscana e in Sardegna, ma comunque estremamente limitata per consentire estrazioni continuate nel tempo e finalizzate alla produzione di grandi quantità di bronzo.



?

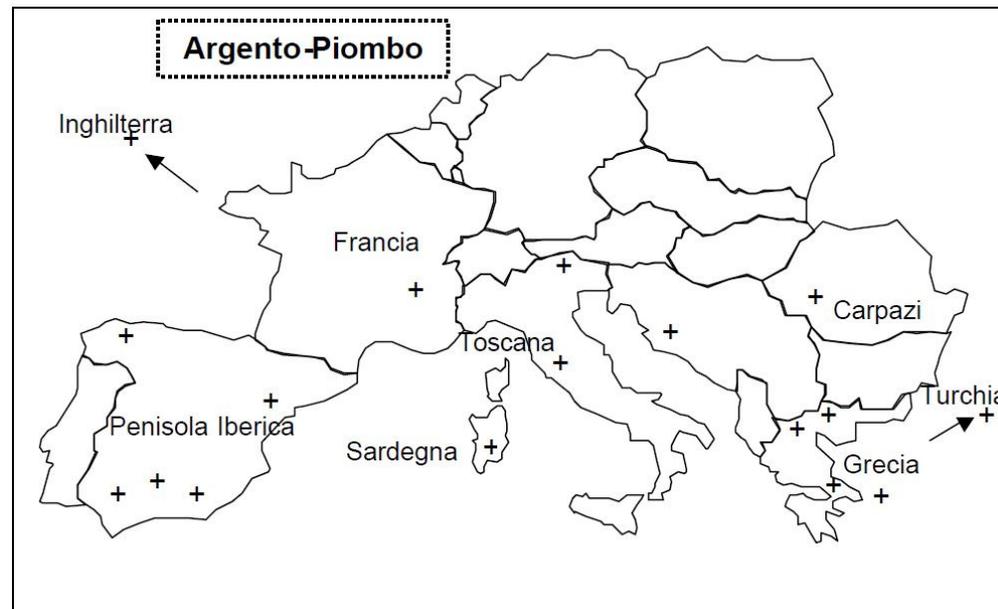
## I giacimenti metalliferi nel bacino del Mediterraneo antico: l'argento

I siti di interesse archeometrico per l'estrazione dell'argento e del suo sottoprodotto il piombo, non mostrano particolari differenze con le mineralizzazioni sfruttate in tempi recenti, se non nelle quantità e nelle concentrazioni di metalli utili.

-giacimenti filoniani a bassa termalità rinvenuti in Sardegna, Toscana, Alpi orientali, Penisola Iberica, Francia ed Anatolia,

-arcipelago Egeo, miniere del Laurium, in prossimità della città di Atene.

Nella maggior parte dei casi si tratta di concentrazioni di galena argentifera a basso tenore in rocce carbonatiche Mesozoiche interessate da fenomeni di metamorfismo di contatto causati da intrusioni magmatiche Alpine.



## Analisi delle scorie derivanti dalle attività metallurgiche

- Quale metallo o lega è stata prodotta dall'operazione metallurgica che ha portato alla formazione di una specifica tipologia di scoria?
- Possiamo distinguere le scorie dei processi di fusione rispetto a quelle derivanti dalla rifusione o dalla raffinazione dei metalli?
- Quale era la natura del minerale grezzo originariamente estratto?
- Possiamo trovare le prove di una aggiunta intenzionale di **agenti flussanti** (ovvero sostanze quali il bicarbonato di sodio, la potassa, il carbone, il borace, i carbonati, il solfuro di piombo) che facilitavano il processo di scorificazione (estrazione del metallo dal minerale grezzo)?
- Quali erano le condizioni fisiche che hanno portato alla formazione di scorie (temperatura, ambiente più o meno ossidante/riducente, durata del processo)? Possiamo determinare l'origine del minerale utilizzato?

## **Cosa sono e di cosa sono fatte le scorie derivanti dalle attività metallurgiche**

Le scorie archeometallurgiche derivano dai minerali e dai materiali utilizzati nella costruzione dei forni: in genere si trovano alte concentrazioni di ossidi di ferro e silice. Il loro costituente mineralogico predominante è di solito la fayalite.

Nella maggior parte dei casi,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  costituiscono fino all'80% n peso delle scorie.

Quantità subordinate di  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}$  o  $\text{ZnO}$ .

Tutti questi ossidi possono essere usati per determinare il proprietà termodinamiche e fisiche delle scorie, come le temperature di formazione e la viscosità dei materiali.

Le relazioni di fase presenti nelle scorie possono essere rappresentate in diagrammi ternari.

## **Tipi di analisi delle scorie metallurgiche:**

- classificazione macroscopica: colore, porosità, consistenza, ecc.
- analisi chimica
- analisi mineralogica e petrografica
- analisi isotopica

## **Le analisi 'bulk' delle scorie metallurgiche**

Si è dimostrato utile effettuare analisi chimiche sul campione totale (bulk), inclusi elementi in tracce, utilizzando metodi analitici convenzionali quali la fluorescenza ai raggi X, (XRF) o la spettrometria di massa al plasma (ICP-OES).

La preconditione per l'applicazione di queste metodologie è avere una quantità sufficiente e rappresentativa di materiale.

Se il contesto archeologico lo consente, è buona pratica quella di analizzare una serie di più campioni per ottenere risultati statisticamente significativi.

## **Limiti della analisi 'bulk' delle scorie metallurgiche**

L'interpretazione dell'analisi chimica delle scorie può essere compromessa dall'eterogeneità della composizione. In particolare, nel caso in cui la scoria contenga porzioni del minerale originale, come spesso accade nelle scorie derivanti dalle lavorazioni più antiche di piombo o rame.

In questi casi, è più utile non analizzare campioni 'bulk' di scorie, ma studiare sezioni sottili di materiale o frammenti di campioni.

Questo metodo prevede l'uso del microscopio a scansione elettronica (SEM) o della microsonda elettronica.

Questo metodo ha il vantaggio di studiare separatamente la composizione delle inclusioni e della matrice (=porzione "fusa" delle scorie).

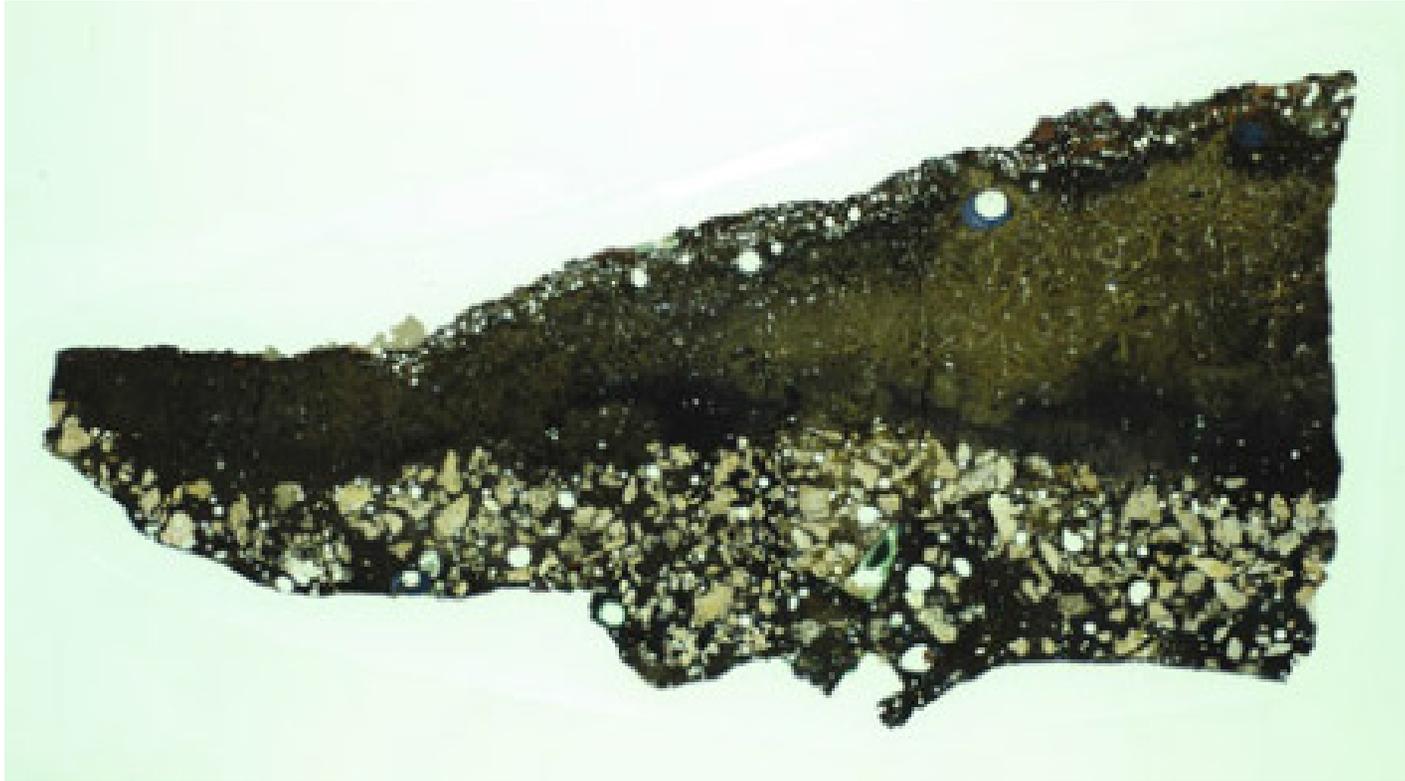
## **Le scorie metallurgiche: composizione chimica e le relazioni di fase**

Le sostanze che si formano durante la l'estrazione dei metalli e la fusione sono in primo luogo silicati e ossidi (CaO, MnO, FeO, MgO etc.).

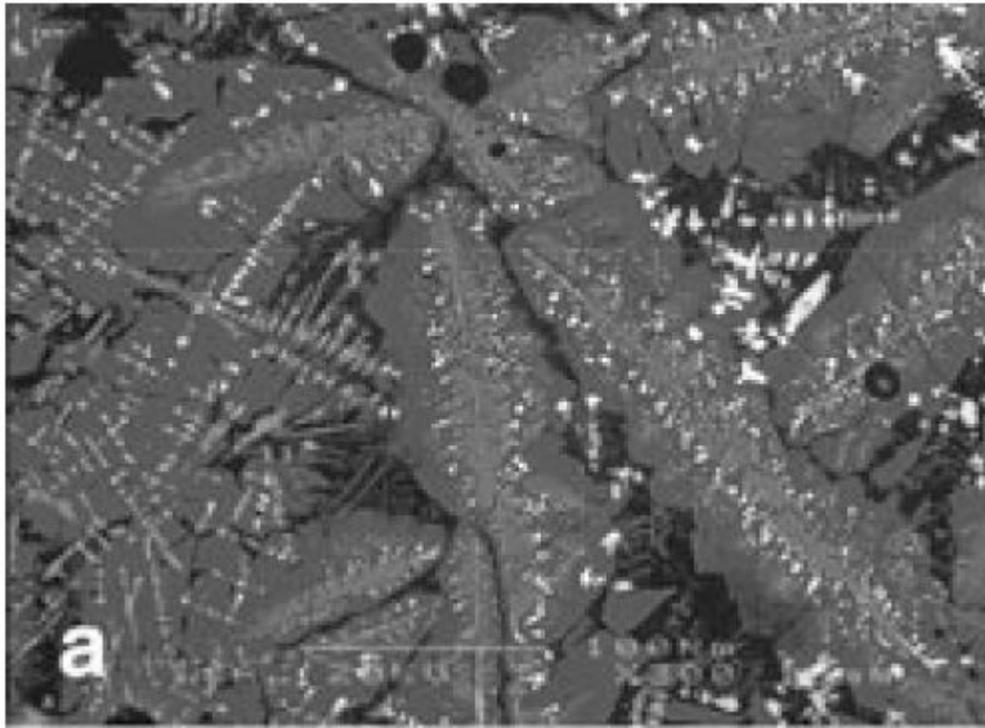
A causa della relativamente bassa densità, queste sostanze tendono a formare uno strato sopra alla fase metallica e, solidificando, tendono a formare una massa vetrosa.

Spesso sono presenti fasi contenenti metalli [rame, solfuro di rame, delafossite (ossido di Fe e Cu)] che in molti casi non raggiungono lo stato di completa fusione.

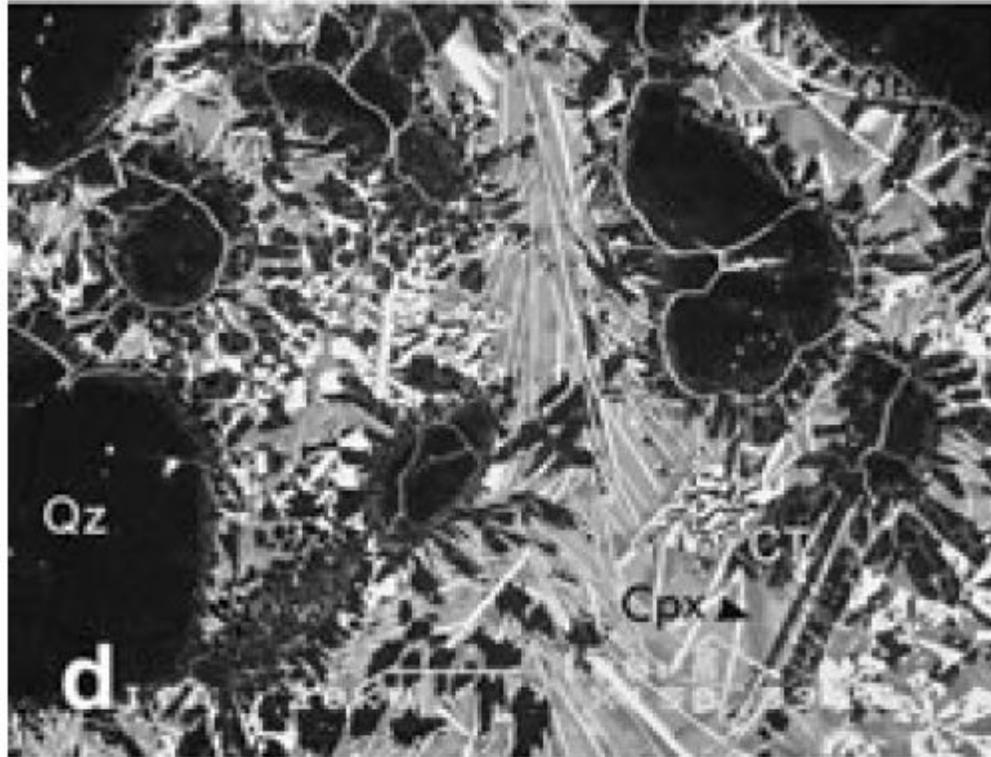
A causa del rapido raffreddamento, la maggior parte delle scorie contiene sostanze vetrose o fasi criptocristalline o microcristalline molto difficili da derminare al microscopio ottico o per diffrattometria-



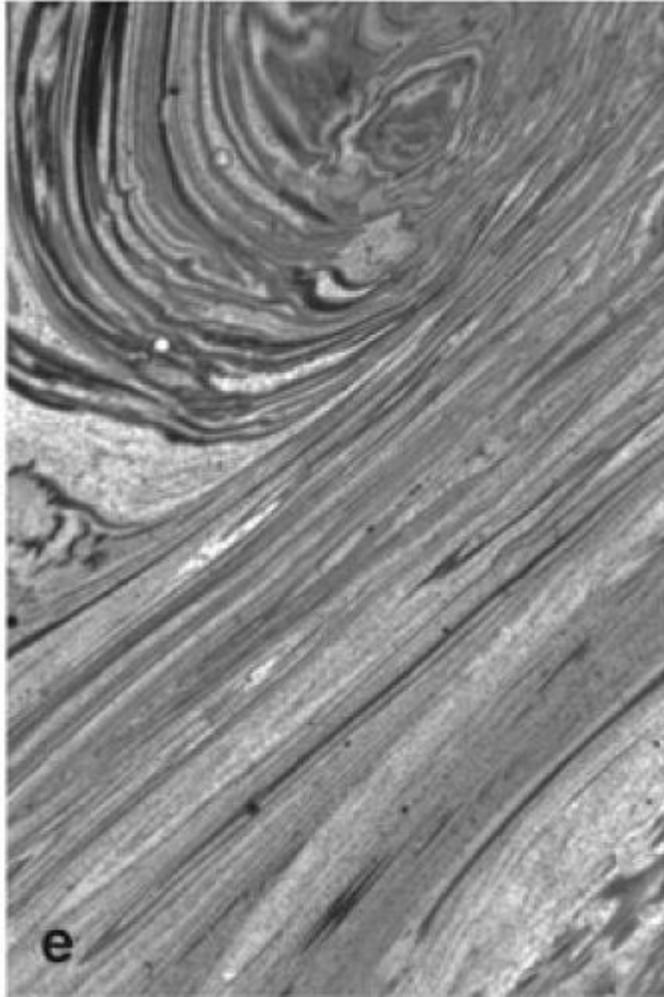
Tepe Hissar, Iran, Early Bronze Age. Sezione di una scoria da estrazione di rame. Parte inferiore: fayalite. Porzione superiore: livello di inclusioni a bassa densità (quarzo e frammenti di ganga). La zona di contatto è composta principalmente di ossidi di ferro (forse per l'improvviso ingresso di aria durante le operazioni di colatura).



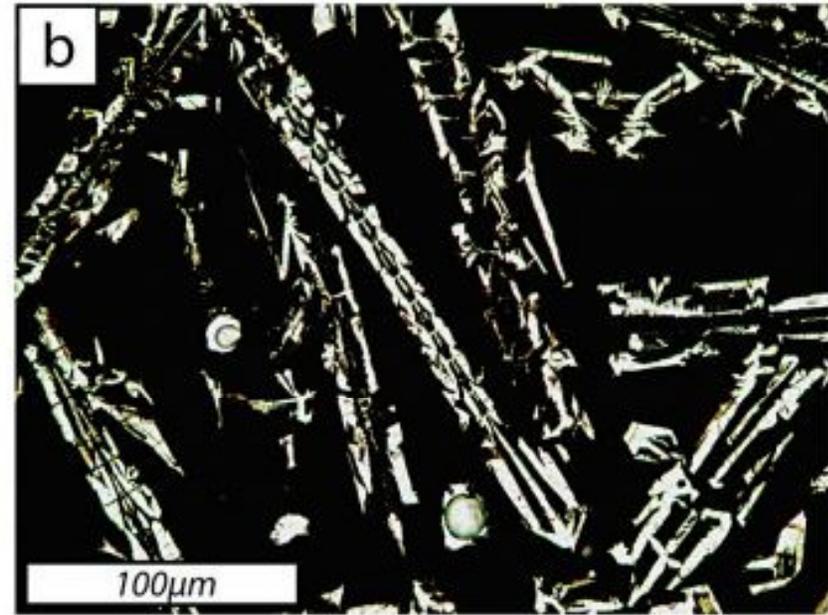
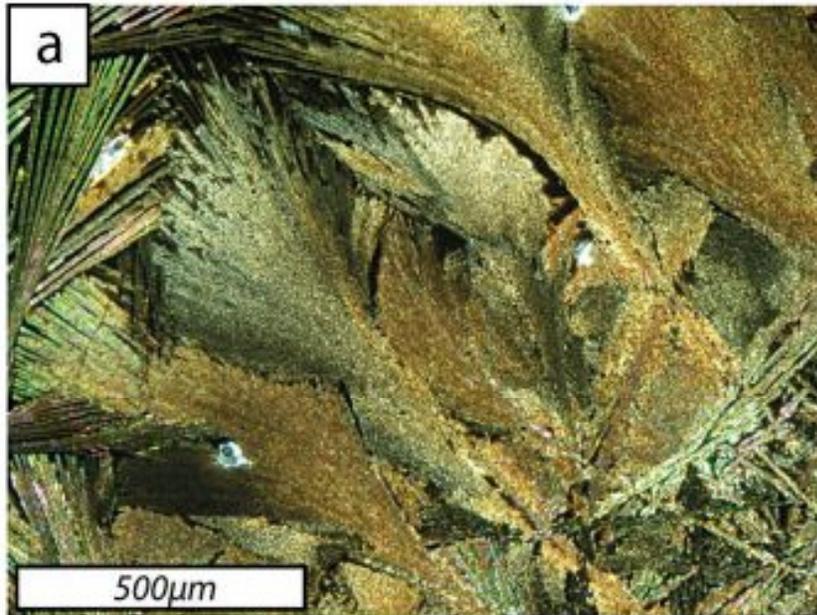
La Tène-period (Germania, Tarda età del Ferro). Immagine al SEM.  
Scoria dall'estrazione del ferro: silicati ricchi di ferro, strutture dendritiche e wuestite (porzioni chiare) in una matrice vetrosa (scura).



Scoria dall'estrazione del rame (Giordania, Calcolitico).  
Matrice grigia: ossidi di Fe e Cu, magnetite e pirosseno.  
Quarzo (scuro) con orli di reazione di alta temperatura (cristobalite e tridimite)



Scoria dall'estrazione del rame (Giordania, prima Età del Bronzo).  
Strutture laminari-fluidali della matrice vetrosa  
contenenti rame e ossidi di Fe e Cu



Caratteristiche microtessiturali dell'olivina in una scoria metallurgica (estrazione del rame nel XVI secolo)

MINERALOGY AND COMPOSITION OF HISTORICAL Cu SLAGS FROM THE RUDAWY JANOWICKIE MOUNTAINS, SOUTHWESTERN POLAND (KIERCZAK and PIETRANIK 2011)

Le scorie archeometallurgiche derivano dai minerali e dai materiali utilizzati nella costruzione dei forni: in genere si trovano alte concentrazioni di ossidi di ferro e silice. Il loro costituente mineralogico predominante è di solito la fayalite.

Nella maggior parte dei casi,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  costituiscono fino all'80% n peso delle scorie.

Le relazioni di fase presenti nelle scorie possono essere rappresentate in **diagrammi ternari, partendo proprio dal sistema quaternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$ .**

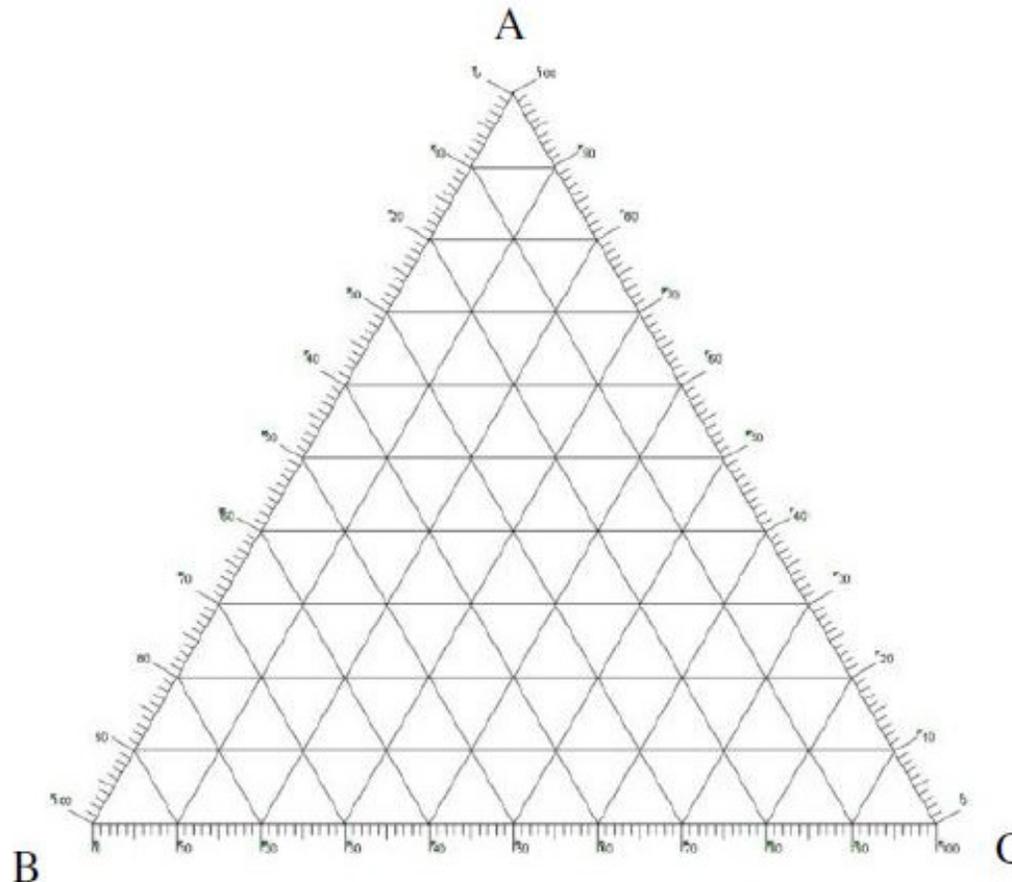
Quantità subordinate di  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}$  o  $\text{ZnO}$ .

Tutti questi ossidi possono essere usati per determinare il proprietà termodinamiche e fisiche delle scorie, come le temperature di formazione e la viscosità dei materiali.

# I sistemi ternari per lo studio delle scorie archeometallurgiche

Diagramma ternario: rappresentazione grafica bidimensionale, triangolare, di un sistema a tre variabili, costruite in modo tale che la loro somma sia costante (in genere 1 o 100%)

Esempio plottare il punto con coordinate  $A = 30$ ,  $B = 60$ ,  $C = 10$ .



## I sistemi ternari per lo studio delle scorie archeometallurgiche

- $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$
- $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

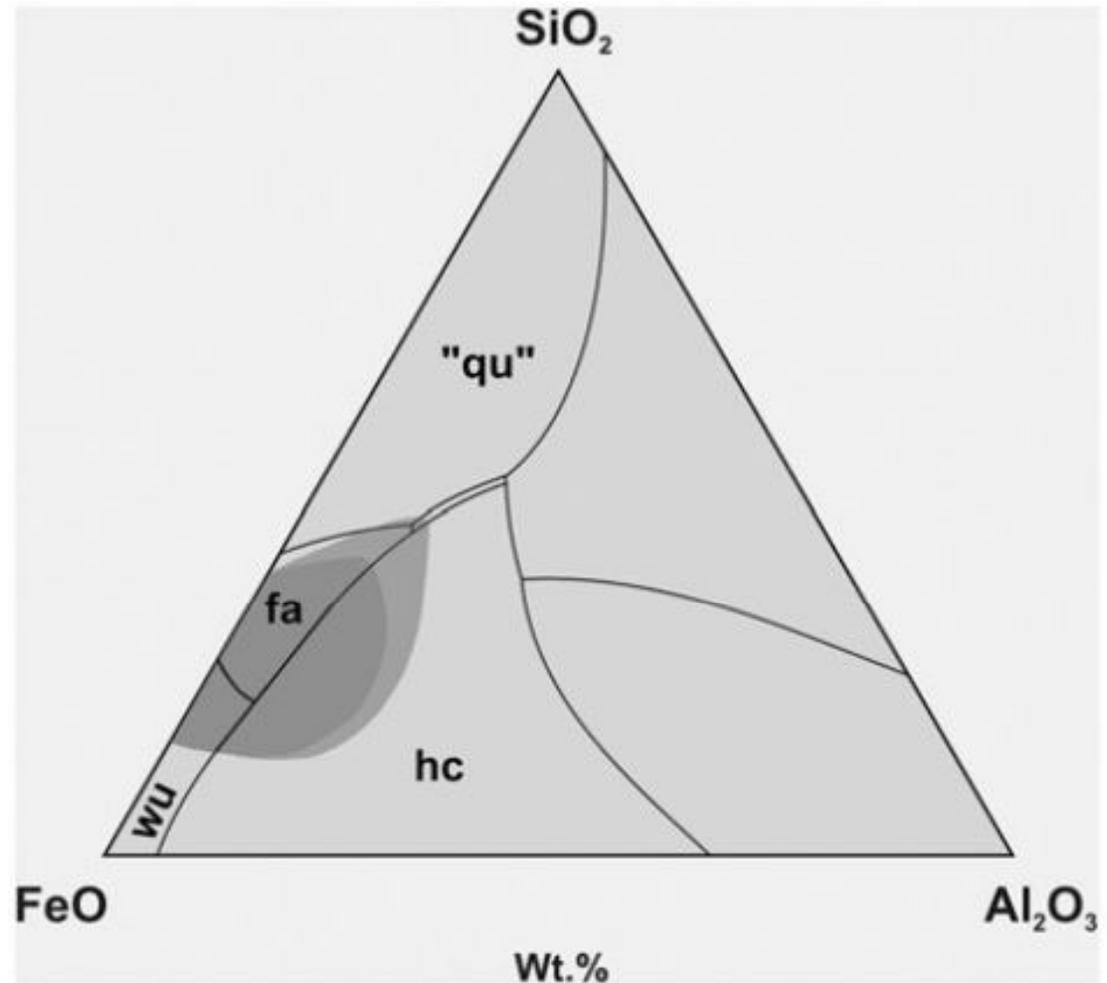
Le sole analisi chimiche non sono sufficienti! Occorre conoscere la paragenesi (fasi mineralogiche presenti) per ricostruire le temperature, la fugacità di ossigeno, l'ordine di segregazione dei minerali (o le fasi refrattarie).

## Il diagramma ternario FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Composizione media di scorie archeometallurgiche dalla fusione del rame (area grigia intermedia) e dalla fusione del ferro (area grigio-scuro).

Le composizioni si **sovrappongono** nel campo di stabilità della fayalite (fa) e zone di sovrapposizione nei campi di stabilità del quarzo (qu) e spinello (hc, hercynite).

Questi sono minerali che cristallizzano a temperature molto elevate o, viceversa, sono stabili fino alle alte temperature.



Lo studio del sistema **Fe–Si–O** nelle scorie archeometallurgiche è uno strumento molto potente per la stima della fugacità di ossigeno (o più precisamente del rapporto CO/CO<sub>2</sub>) funzione della temperatura nell'ambiente di fusione

Il principio (**Bowen-Fenner-Trend** in petrologia) è relativamente semplice e ampiamente applicabile a causa della presenza pressochè ubiquitaria della fayalite.



Sistema buffer QFM (Quarzo-Fayalite-Magnetite):

se la fugacità di ossigeno è sufficientemente alta, la magnetite e un composto ricco in silice cristallizzano prima (Fe è legato principalmente a formare ossidi).

Se la fugacità di ossigeno è bassa, non si forma magnetite ma un silicato ricco di ferro (fayalite) o, anche, si può avere la precipitazione di ferro metallico.

## **La datazione dei manufatti metallici**

Strettamente connesso alla questione della provenienza è la necessità di datare l'attività metallurgica.

Molto spesso i siti di fusione sono quasi privi di ceramica databile e quindi sono necessari metodi scientifici per identificare i periodi di tempo in cui scorie accumulate.

Poiché la produzione di scorie nelle fornaci o nei crogioli è inevitabilmente legata all'uso di carbone di legna che può essere datato con il metodo del radiocarbonio.

Le inclusioni di rami o rami carbonizzati possono essere facilmente estratte da campioni di scorie.

Alcuni aspetti di questo argomento saranno ripresi nel terzo modulo del Corso.

## Long-distance connections in the Copper Age: New evidence from the Alpine Iceman's copper axe

Gilberto Artioli , Ivana Angelini, Günther Kaufmann, Caterina Canovaro, Gregorio Dal Sasso, Igor Maria Villa

Published: July 5, 2017 • <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0179263>



Data del ritrovamento: 19 settembre 1991

Località di ritrovamento: Alpi Venoste (ghiacciaio del Similaun, 3.213 m s.l.m., al confine fra l'Italia e l'Austria).

Identità: Individuo di sesso maschile fra i 40 e i 50 anni

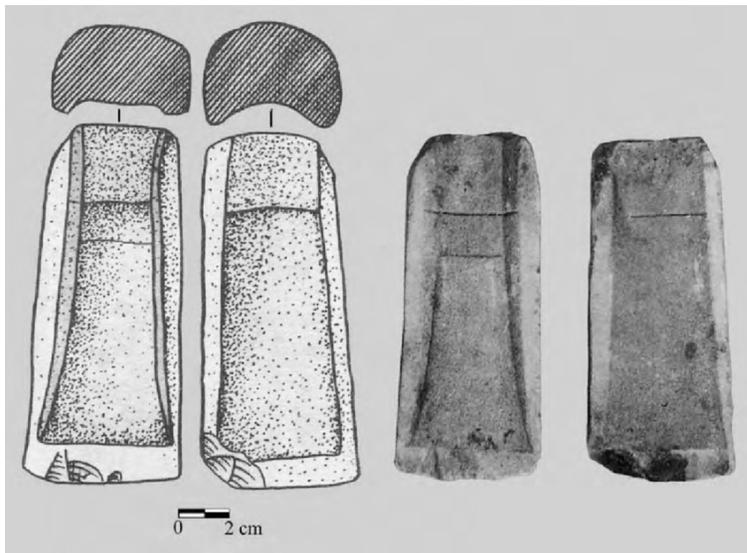
Periodo: 3300 e il 3100 a.C. (età del rame)

Modalità di conservazione: ibernazione

Cause probabili della morte: ferita da freccia sulla spalla sinistra (la punta sarebbe penetrata a fondo in direzione del cuore) e alcune ferite e abrasioni (tra cui un taglio in particolare sul palmo della mano destra)



The neutron diffraction study clearly indicates that the Iceman blade was produced by casting copper in a bivalve mold, it never underwent mechanical hardening, and it was repeatedly used in the soft state, as testified by the non invasive texture analysis of the cutting edge

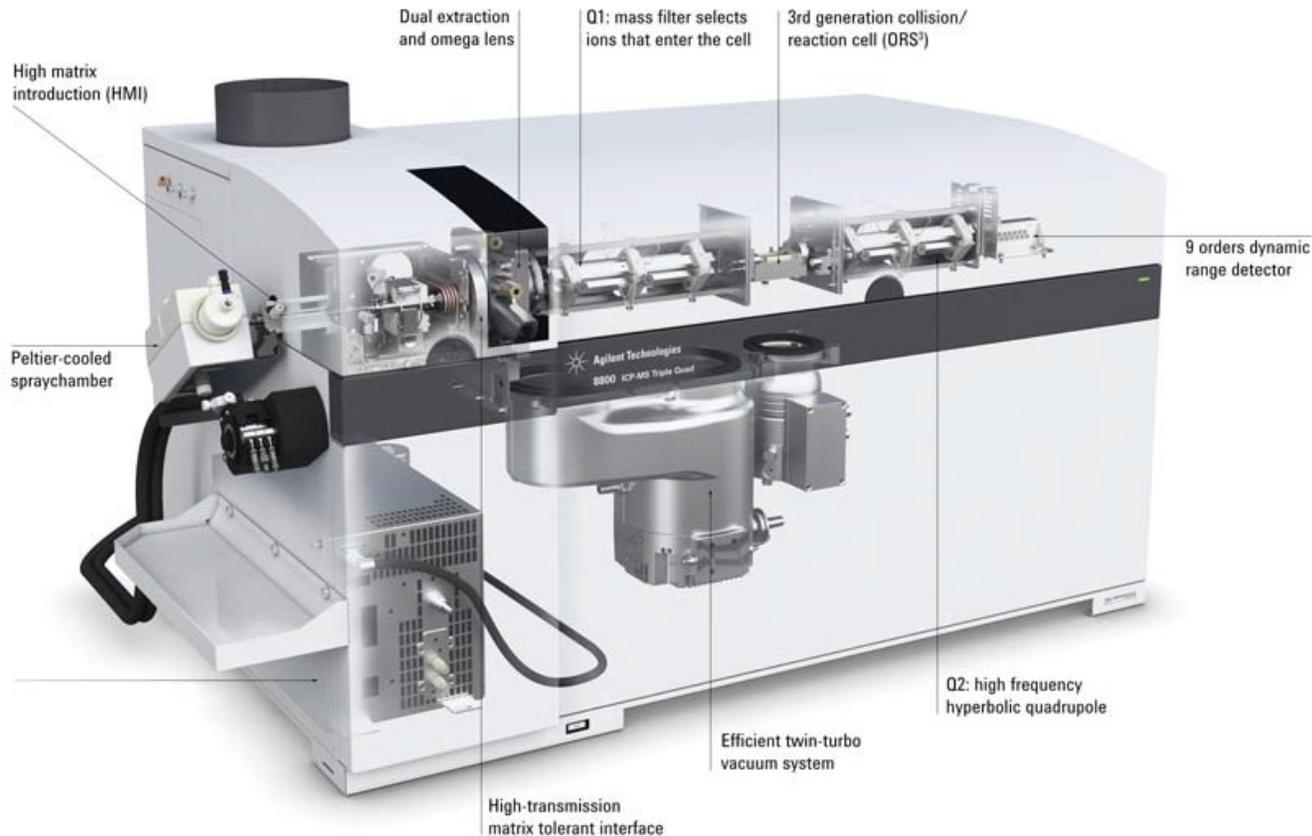


“Tutta la palpebra intorno e le ciglia gli arse la vampa della pupilla bruciata: crepitavano nel fuoco le radici, come quando un fabbro grande scure o ascia in acqua fredda immerge per temprarla e quella manda fuori un grande sibilo: questa è appunto la forza del ferro; così strideva l’occhio del mostro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

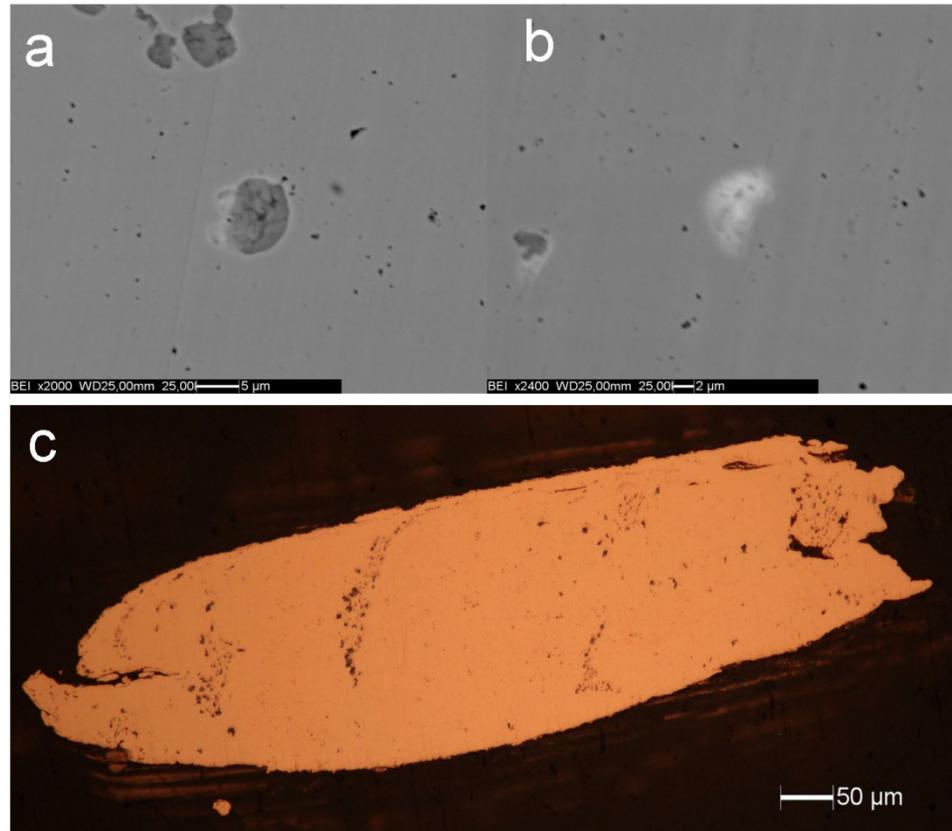
The metal microsamples were obtained from the crack defects already existing in the talon of the axe. The micro-fragments were cut under an optical binocular microscope (50X) using a micro-tool equipped with a steel blade. The manual operation using a fine blade was preferred over drilling to ensure better control on the sampling position and on the amount of extracted metal, and to avoid changes in the microstructure of the fragments subsequently used for metallographic analyses. Three fragments of copper were detached, amounting to a total weight of 6.7 mg. The largest fragment was used for the measurement of the lead isotope ratios by multi-collector plasma source mass spectrometry. One smaller fragment was used for the chemical analysis by quadrupole plasma source mass spectrometry. The third micro-fragment was embedded in epoxy resin, polished, and used for metallography and electron microscopy.



A small sample was completely dissolved in a 1:1 solution of nitric acid and hydrochloric acid and analysed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). All reagents were of analytical grade and were purified by redistillation before use



Agilent Technologies 7700× ICP-MS



Backscattered electron images of the cuprite inclusion (dark grey) surrounded by a lighter rim rich in As (30.7%) and Bi (20.3%); (b) white segregation rich in As (11.8%), Se (9.5%), Bi (4.2%), and Pb (13.2%). Both inclusions are about 5  $\mu\text{m}$  across; (c) reflected-light optical micrograph. The total length of the fragment is 870  $\mu\text{m}$ .

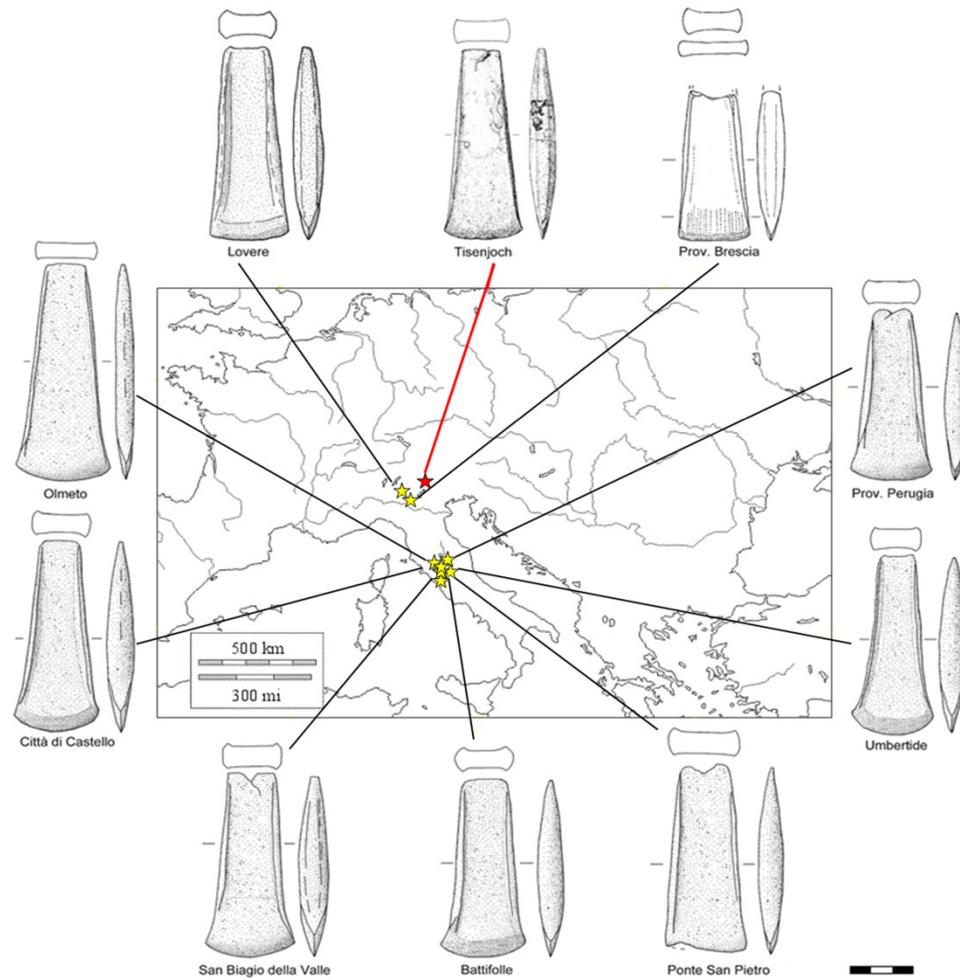
<b><i>Element</i></b>	<b><i>ppm</i></b>	<b><i>e.s.d.</i></b>
As	4360	30
Ag	956	7
Fe	204	1
Ni	202	1
Bi	177	1
Se	66	1
Zn	29.8	0.2
Pb	23.0	0.2
Sb	18.6	0.1
Te	6.8	0.5
Au	5.08	0.04
Sn	5.45	0.04
V,Cr,Mn,Co,Pd,Pt	<1	
<b><i>isotopic ratio</i></b>		
<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	18.774	0.016
<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	15.706	0.013
<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	39.029	0.032

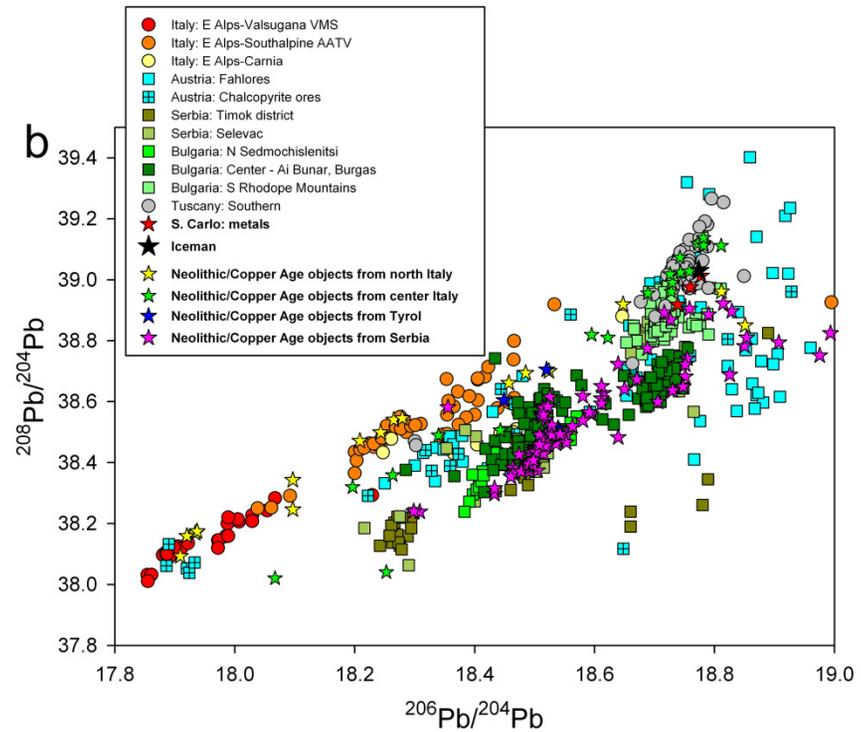
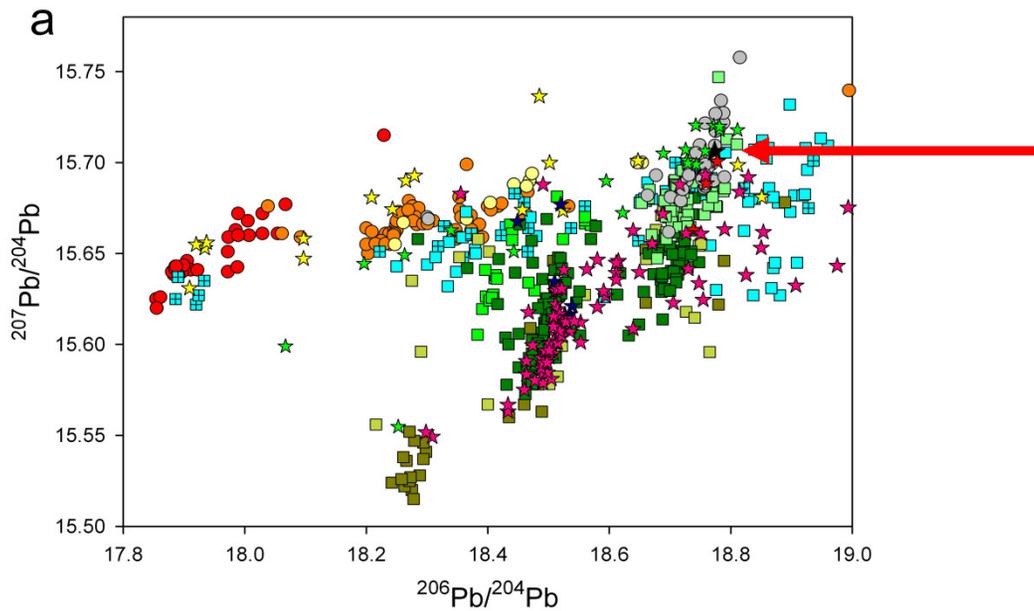
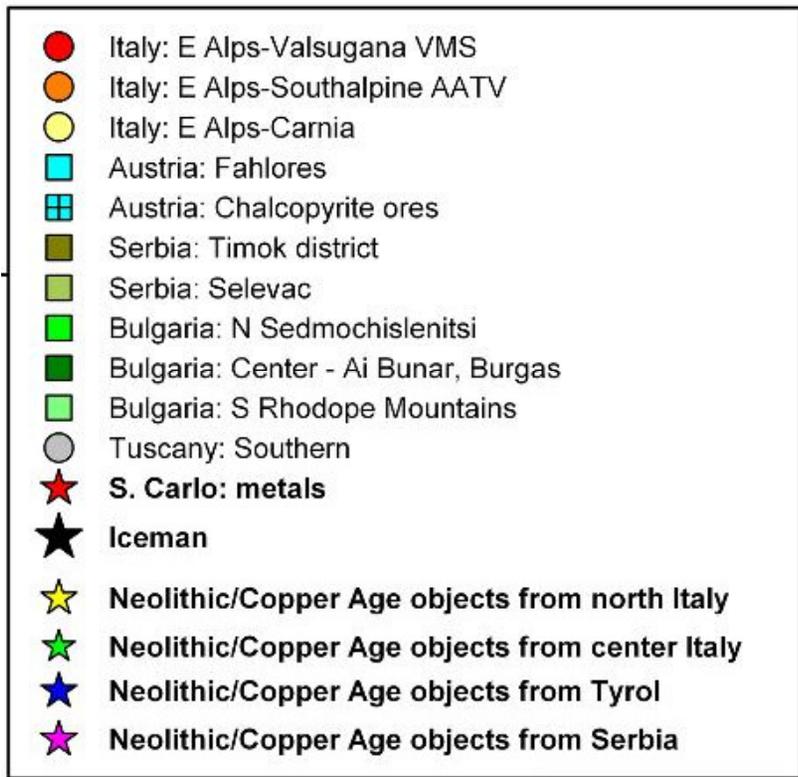
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0179263.t001>

The chemical analysis showed a Pb concentration sufficient for the measurement of the lead isotope ratios by multi-collector mass spectrometry.

The lead isotope data measured on the Iceman axe microsample were interpreted by the use of an extensive dataset encompassing most of the known Alpine copper deposits that were sampled and measured in the frame of the ongoing Alpine Archaeocopper Project

# ANALISI MORFOLOGICA E TIPOLOGICA DEL MANUFATTO





The presence of active copper metallurgy in Central Italy during the second half of the fourth millennium BC and the Tuscan origin of the Iceman copper seem to support the recent re-evaluation of the whole metallurgy related to the so-called Rinaldone culture.

However, recent reassessment of the archaeological evidence based on radiocarbon measurements indicates the backdating of the Rinaldone culture to the fourth millennium BC.



The Austrian copper sources in Tyrol and Salzburg (such as Schwaz and Mitterberg) evidently came to be exploited at later times.

The observed patterns indicate that the Alps in the early Copper Age were more a barrier than a link, at least as far as the metal trades are concerned.

These results may indeed induce a revision of the long held assumptions about the early diffusion of Balkanic copper into Italy: the Iceman axe blade is indeed shining of a new light.