

GEOCHIMICA ED ARCHEOLOGIA

Lezione 9

Gianluca Sottili

AA 2022-23

ULTIMA LEZIONE

Il piombo come tracciante geochimico "ambientale"

La battaglia di Teutoburgo e il piombo 'germanico'

LEZIONE DI OGGI

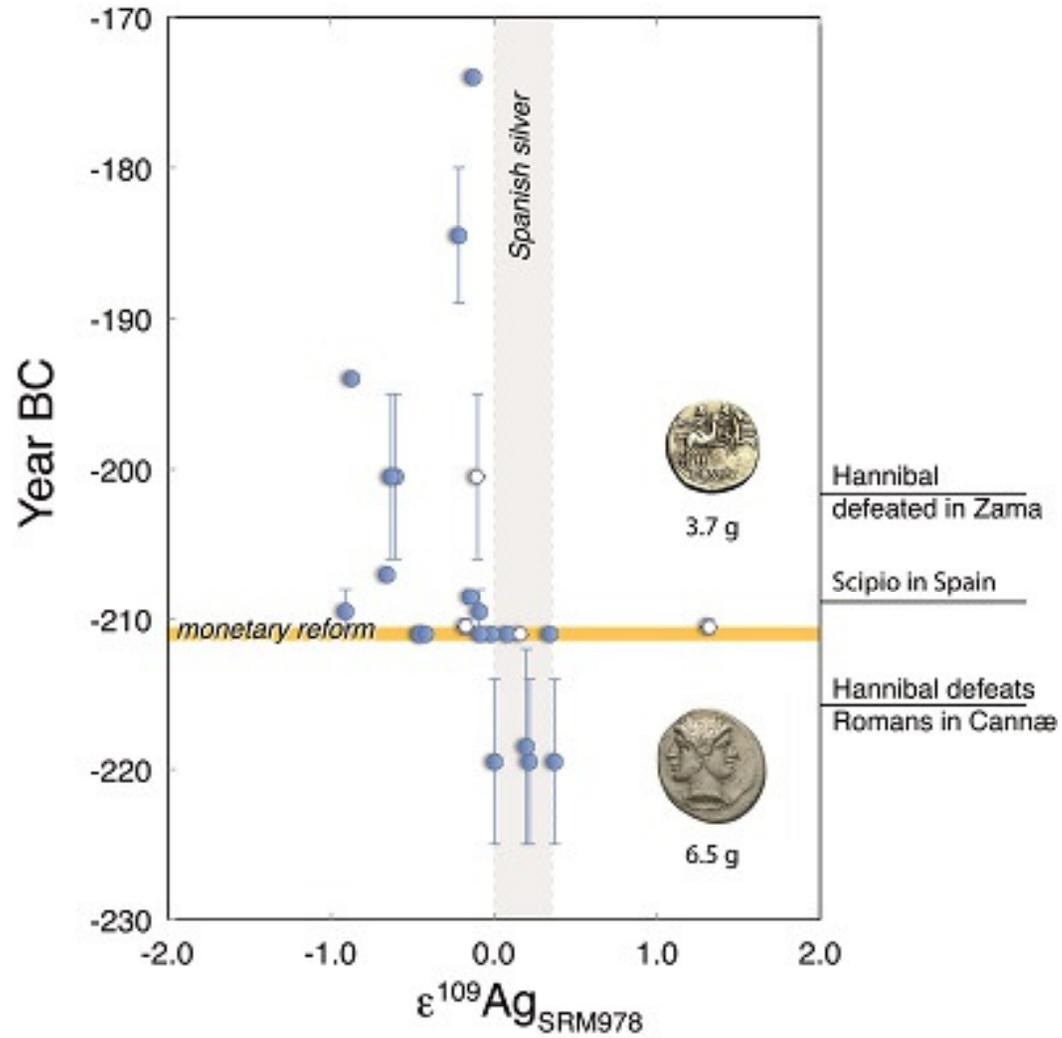
- La stratigrafia geochimica

- I traccianti geochimici delle attività archeometallurgiche

-Archeometallurgia del rame e studi di provenienza della materie prime: l'area del Mar Rosso nel tardo calcolitico/prima età del bronzo

- Metodi analitici: ICP-MS

La variazione della composizione isotopica dell'argento in funzione del tempo



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

La firma isotopica del piombo nei sedimenti dell'antico porto di Napoli

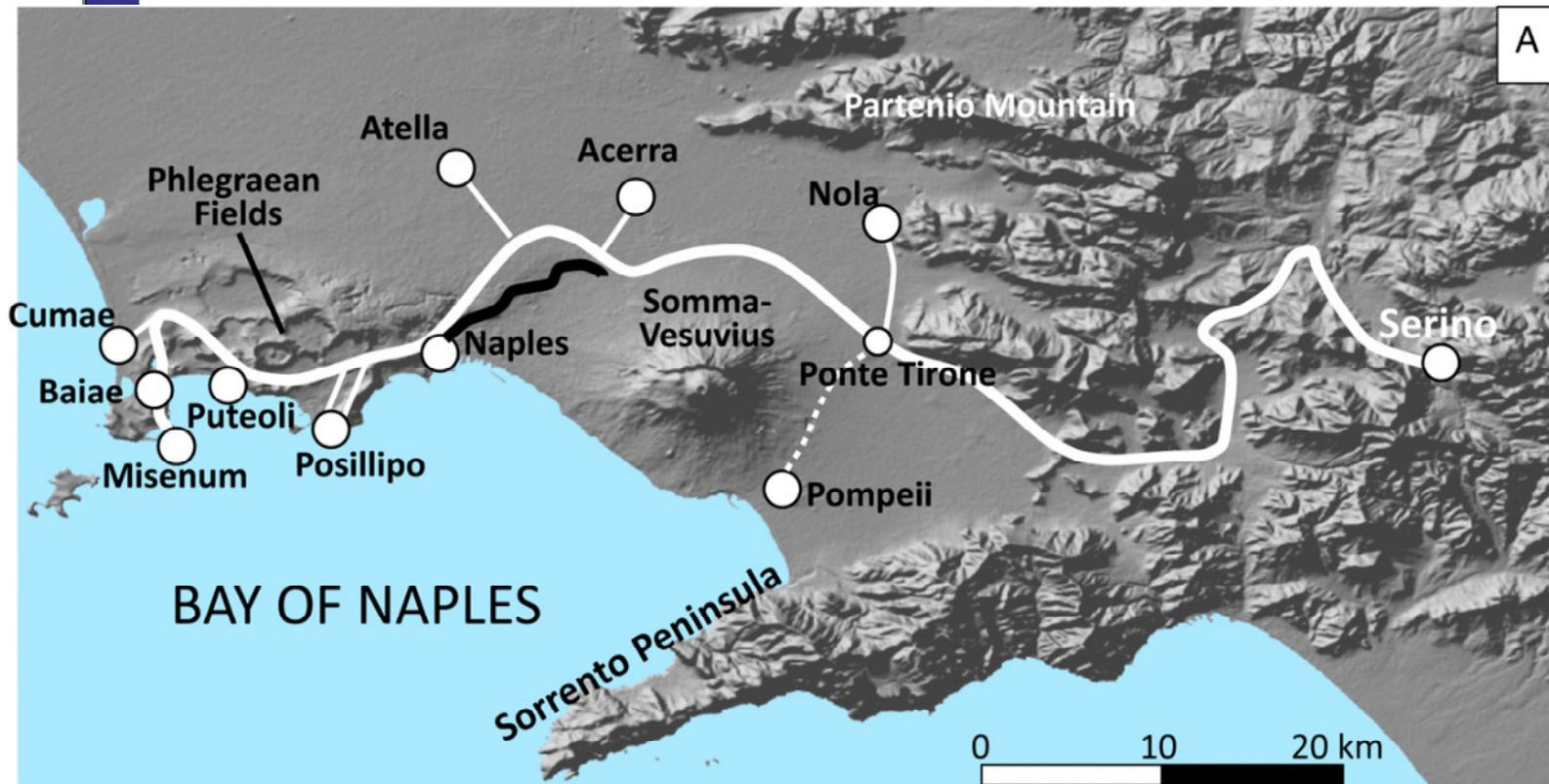


PNAS

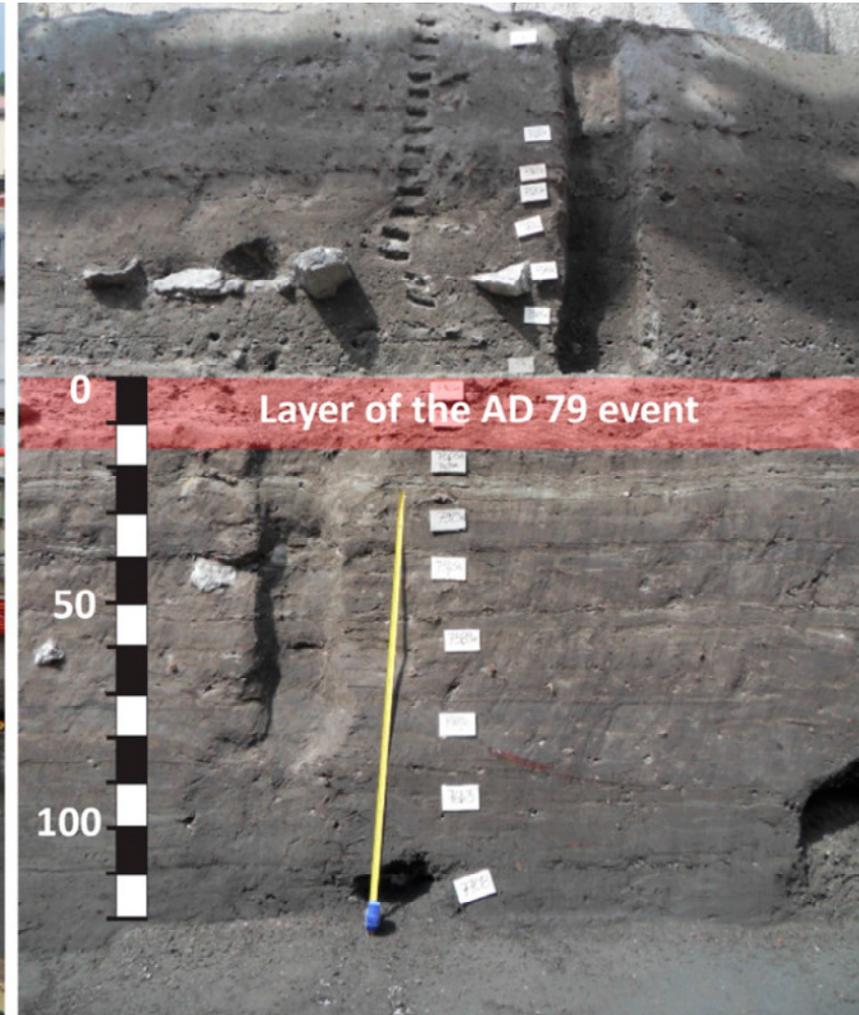
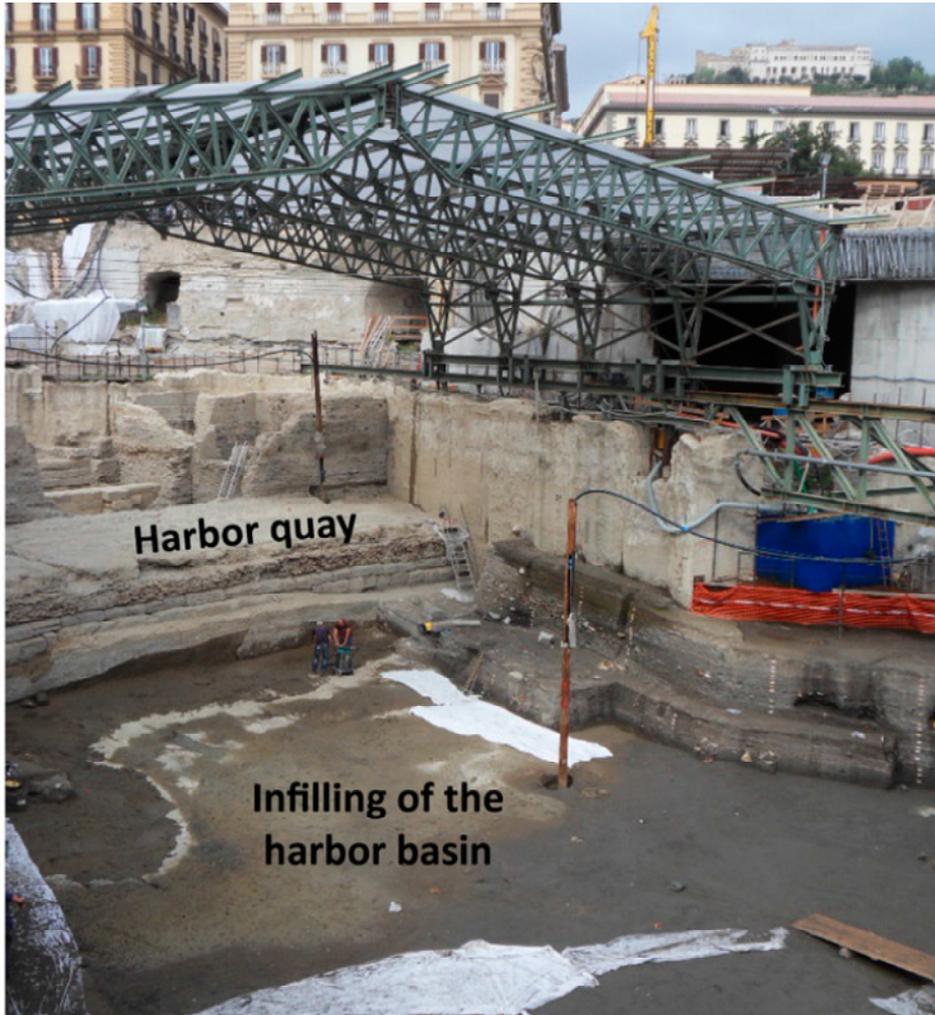
A lead isotope perspective on urban development in ancient Naples

Hugo Delile^{a,b,c,1}, Duncan Keenan-Jones^d, Janne Blichert-Toft^{c,e}, Jean-Philippe Goiran^a, Florent Arnaud-Godet^c, Paola Romano^{f,2}, and Francis Albarède^{c,e}

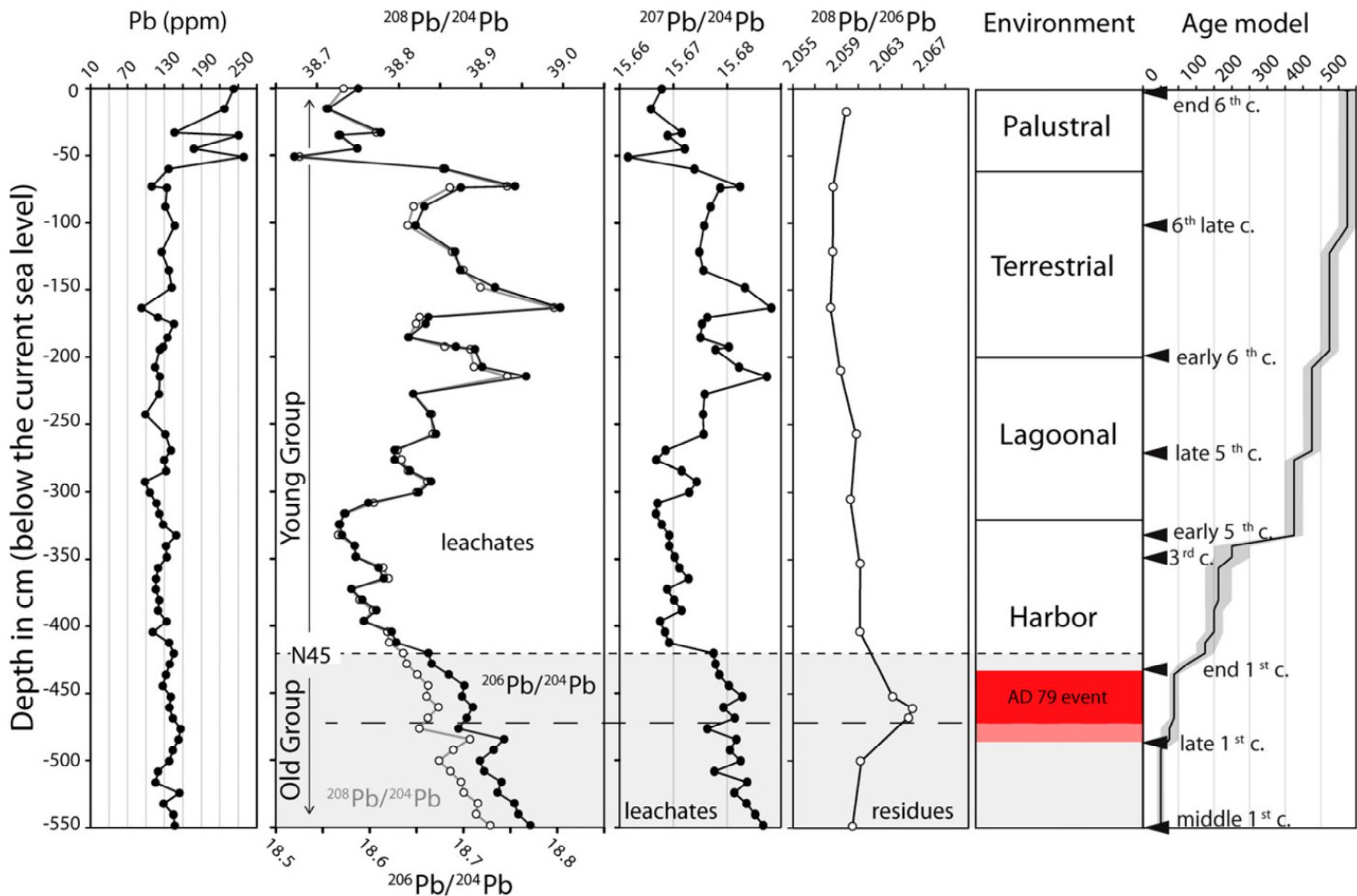
^aMaison de l'Orient et de la Méditerranée, Centre National de la Recherche Scientifique UMR 5133, 69365 Lyon Cedex 7, France; ^bDepartment of Archaeology, University of Southampton, Southampton SO17 1BF, United Kingdom; ^cLaboratoire de Géologie de Lyon, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Université Claude Bernard-Lyon I, Centre National de la Recherche Scientifique UMR 5276, 69007 Lyon, France; ^dClassics, School of Humanities, University of Glasgow, Glasgow, Lanarkshire G12 8QQ, United Kingdom; ^eDepartment of Earth Science, Rice University, Houston, TX 77005; and ^fDipartimento di Scienze della Terra, dell'Ambiente e delle Risorse, Università di Napoli Federico II, 80138 Naples, Italy



La firma isotopica del piombo nei sedimenti dell'antico porto di Napoli



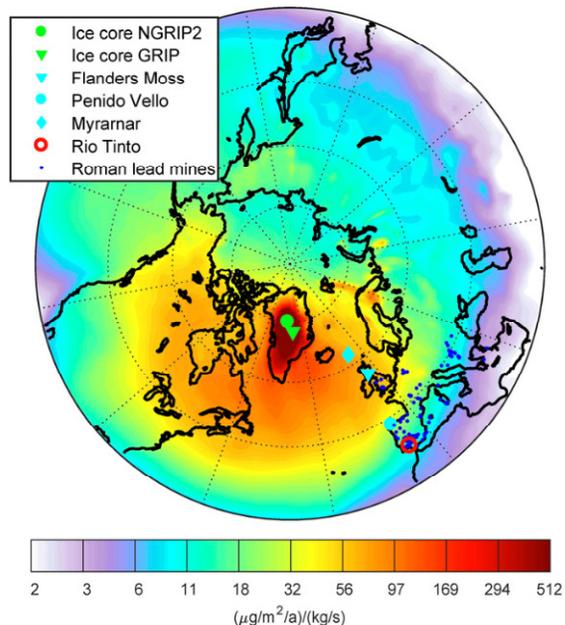
La firma isotopica del piombo nei sedimenti dell'antico porto di Napoli



La stratigrafia geochemica dei ghiacci groenlandesi e l'attività di estrazione dei metalli

Lead pollution recorded in Greenland ice indicates European emissions tracked plagues, wars, and imperial expansion during antiquity

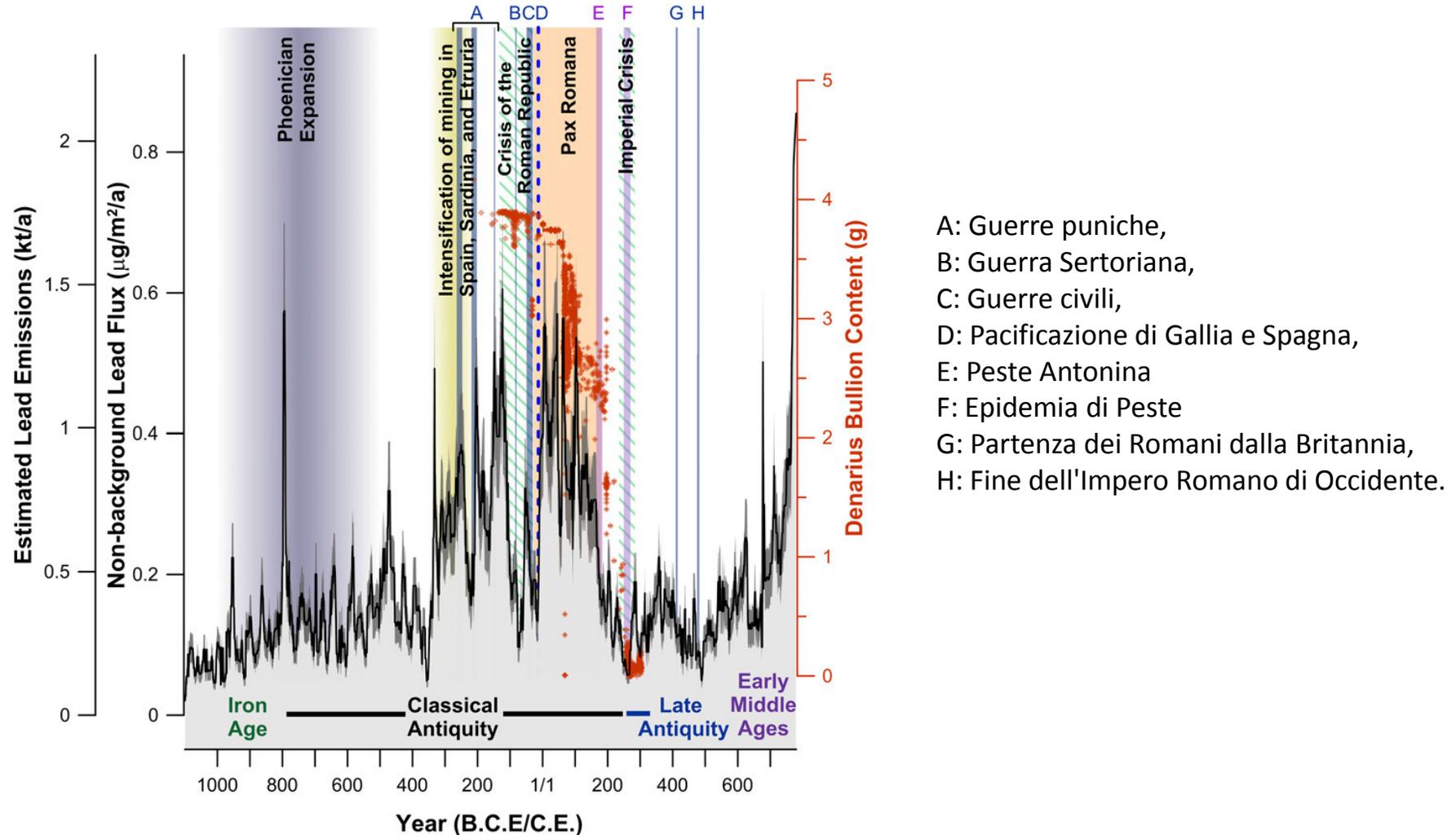
Joseph R. McConnell^{a,b,1}, Andrew I. Wilson^{c,d}, Andreas Stohl^e, Monica M. Arienzo^a, Nathan J. Chellman^a, Sabine Eckhardt^e, Elisabeth M. Thompson^d, A. Mark Pollard^d, and Jørgen Peder Steffensen^f



Significance

An 1100 BCE to 800 CE record of estimated lead emissions based on continuous, subannually resolved, and precisely dated measurements of lead pollution in deep Greenland ice and atmospheric modeling shows that European emissions closely varied with historical events, including imperial expansion, wars, and major plagues. Emissions rose coeval with Phoenician expansion and accelerated during expanded Carthaginian and Roman lead-silver mining primarily in the Iberian Peninsula. Emissions fluctuated synchronously with wars and political instability, particularly during the Roman Republic, reaching a sustained maximum during the Roman Empire before plunging in the second century coincident with the Antonine plague, and remaining low for >500 years. Bullion in silver coinage declined in parallel, reflecting the importance of lead-silver mining in ancient economies.

La stratigrafia geochimica dei ghiacci groenlandesi e l'attività di estrazione dei metalli



L'inquinamento da Pb come segnale geochimico legato alle attività di estrazione di metalli (argento) nel passato.

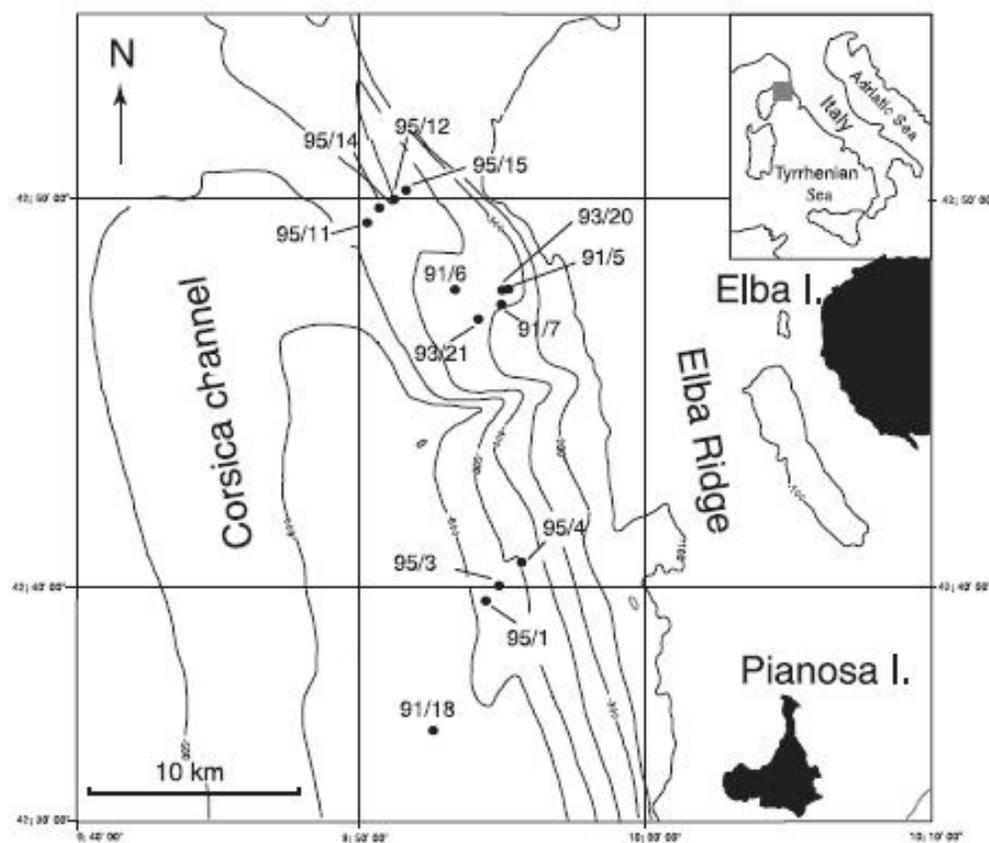
Etruscan archaeometallurgy record in sediments from the Northern Tyrrhenian Sea

L. Vigliotti^{a,*}, M. Roveri^b, L. Capotondi^a

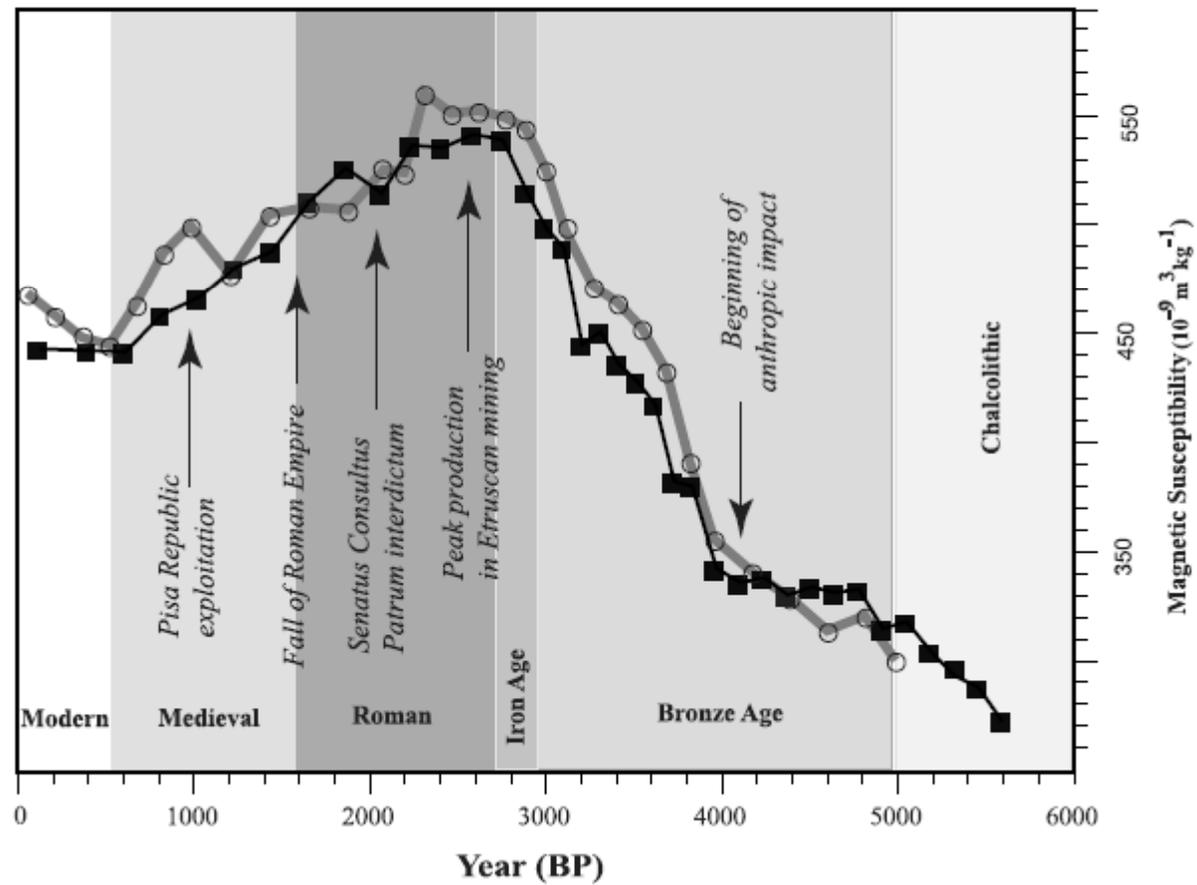
^a*Istituto di Geologia Marina, CNR, Via P. Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy*

^b*Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Parma, Viale delle Scienze 157A, 43100 Parma, Italy*

Received 11 March 2002; received in revised form 15 July 2002; accepted 21 August 2002



La stratigrafia geochemica dei sedimenti del mar Tirreno e l'attività di estrazione dei metalli nel distretto dell'Isola d'Elba





Etruscan archaeometallurgy record in sediments from the Northern Tyrrhenian Sea

L. Vigliotti^{a,*}, M. Roveri^b, L. Capotondi^a

^a*Istituto di Geologia Marina, CNR, Via P. Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy*

^b*Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Parma, Viale delle Scienze 157A, 43100 Parma, Italy*

Received 11 March 2002; received in revised form 15 July 2002; accepted 21 August 2002

Si può leggere una storia completa della metallurgia all'Elba nella presenza di tracce della lavorazione dei metalli nei minerali presenti nei sedimenti marini.

- La concentrazione di minerali ferromagnetici ha iniziato ad aumentare **circa 4000 anni fa e continuò ad aumentare nell'Età del Bronzo e all'inizio dell'Età del Ferro.**
- I valori più alti si sono raggiunti tra l'VIII e il IV-II secolo a.C., cioè durante la fioritura della civiltà etrusca, in accordo con l'età della maggior parte delle scorie trovate sull'isola.
- Il picco osservato nel II secolo BC può essere correlato alla forte domanda di ferro durante la fase di intensa espansione dei Romani nel Mediterraneo.
- Il contributo del ferro etrusco alle guerre dei Romani è riportato da diversi autori (ad es. Livio), ed è in accordo con le scoperte archeologiche all'Elba, dove circa 10-12.000 tonnellate di minerali sono stati trattati durante questo periodo.

L'inquinamento dei suoli e l'attività di estrazione dei metalli nel distretto dell'Isola d'Elba

Journal of Geochemical Exploration 205 (2019) 106307



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Geochemical Exploration

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



The environmental impact of ancient iron mining and smelting on Elba Island, Italy – A geochemical soil survey of the Magazzini site



Fabian Becker^{a,b,*}, Raphael A. Eser^{c,b}, Philipp Hoelzmann^{a,b}, Brigitta Schütt^{a,b}

^a Physical Geography, Institut of Geographical Sciences, Department of Earth Sciences, Freie Universität Berlin, Maleserstr. 74–100, 12249 Berlin, Germany

^b The Excellence Cluster Topoi, Topoi-Building Dahlem, Hittorfstr. 18, 14195 Berlin, Germany

^c Winckelmann-Institut of Classical Archaeology, Faculty of Humanities and Social Sciences, Humboldt-Universität Berlin, Unter den Linden 6, 10117 Berlin, Germany

L'inquinamento dei suoli e l'attività di estrazione dei metalli nel distretto dell'Isola d'Elba

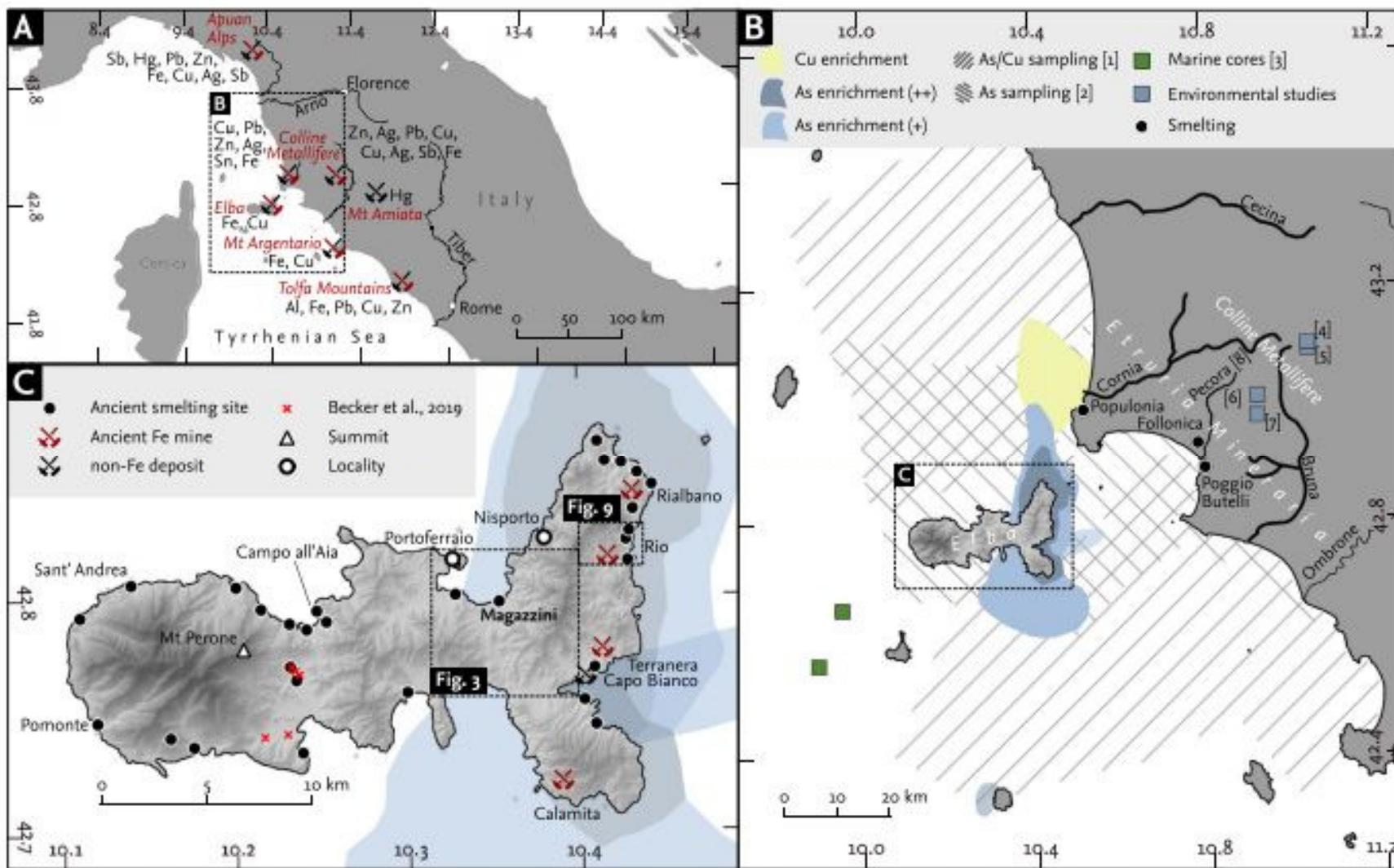
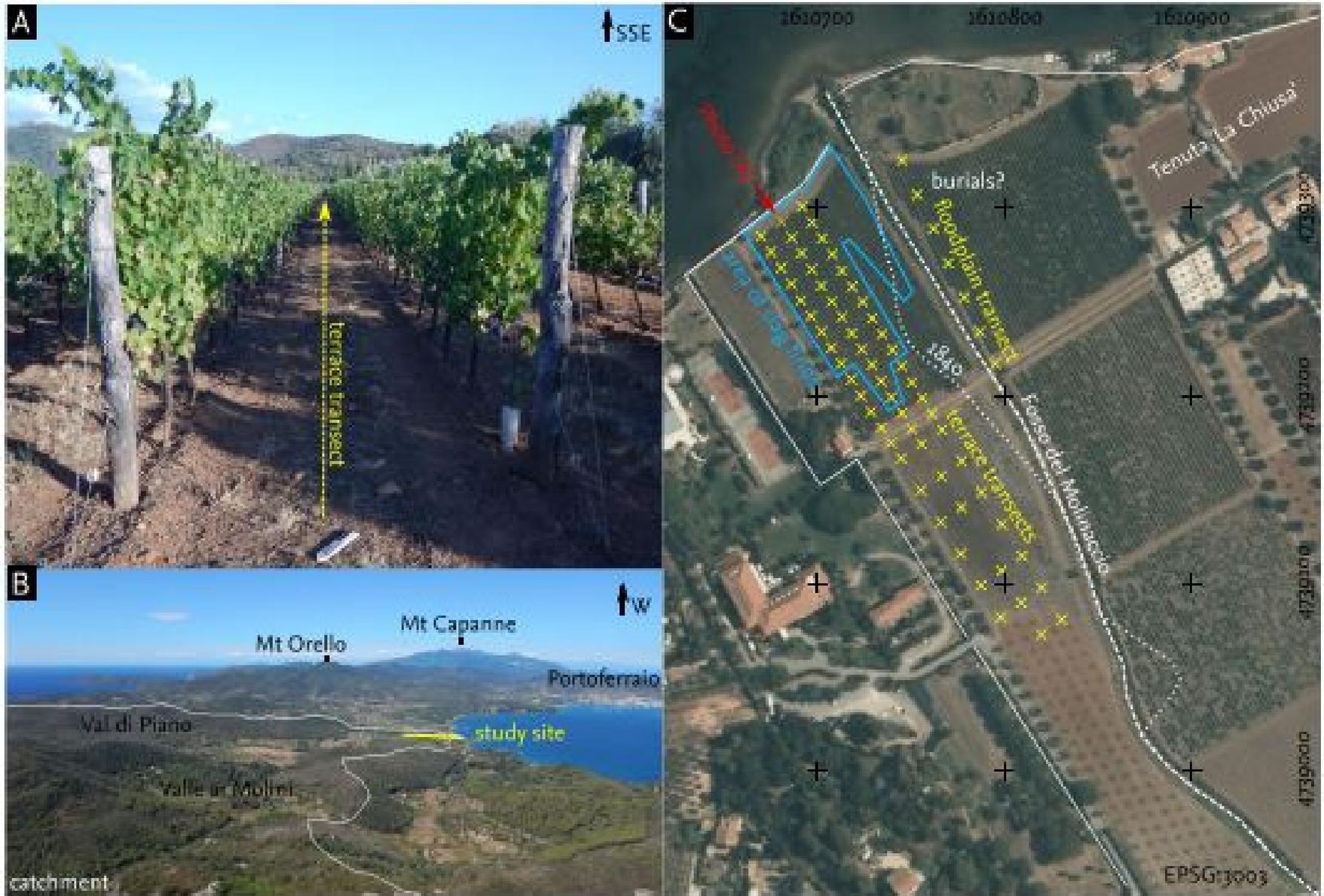


Fig. 1. Location of the study area in the Tyrrhenian Sea (A) and in *Etruria Mineraria* (B); and the distribution of metallurgical sites on Elba (C). Regional references on environmental impact cited in the discussion are indicated: 1 = Leoni and Sartori, 1997; Leoni et al., 1991; 2 = Dall'Aglio et al., 2001; Leoni and Sartori, 1997; 3 = Vigliotti et al., 2003; 4 = Kimball et al., 2007; 5 = Benvenuti et al., 1997; 6 = Mascaro et al., 2001; 7 = Harrison et al., 2010; 8 = Costagliola et al., 2010; Database: Regione Toscana, *DataBase Topografico 1:10.000*, Camporeale, 1985; Corretti, 1988; Pagliantini, 2014; Zecchini, 2001; Zifferero, 2017.

L'inquinamento dei suoli e l'attività di estrazione dei metalli nel distretto dell'Isola d'Elba



L'inquinamento dei suoli e l'attività di estrazione dei metalli nel distretto dell'Isola d'Elba

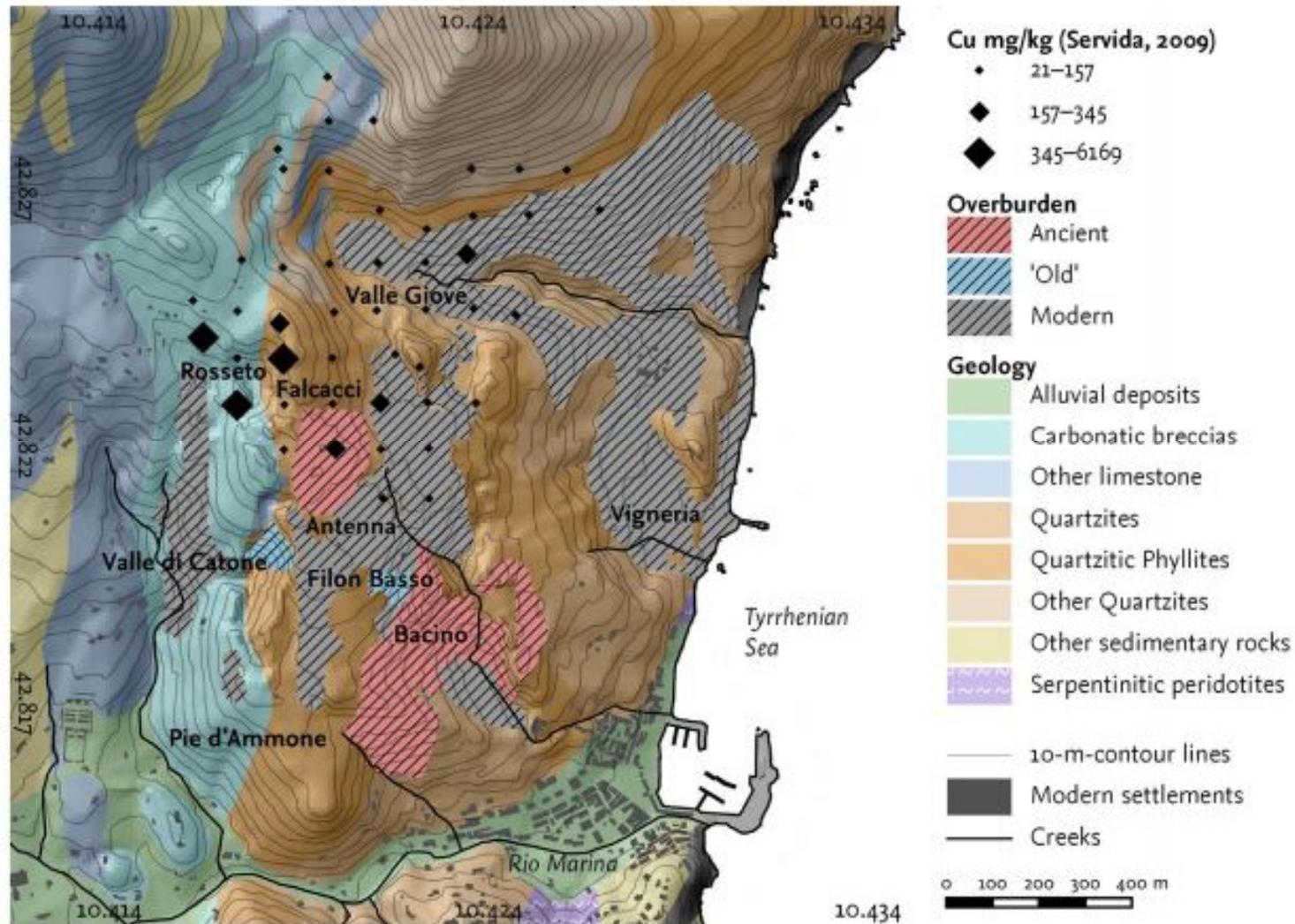


Fig. 9. Geology (Regione Toscana, 2014), geochemistry (Cu content, Servida et al., 2009), and ancient overburden as of 1840 (Kranz, 1841) in the Rio mine. Hematite-rich deposits are mainly found in the Verruca Formation (quartzite); limonite-rich deposits are limited to the boundary between Verruca and Rialbano Breccias (dolomitic limestone).

In the Shadow of Timna? The Mining Region of Wadi Amram New Analytical and Archaeological Aspects

Andreas Ketelaer and Andreas Hauptmann

Keywords

Archaeometallurgy, Copper Ore, Trace Elements, Lead Isotope Analysis, Provenance Studies, Wadi Arabah

Metallurgia del rame nel tardo Calcolitico / prima Età del Bronzo I

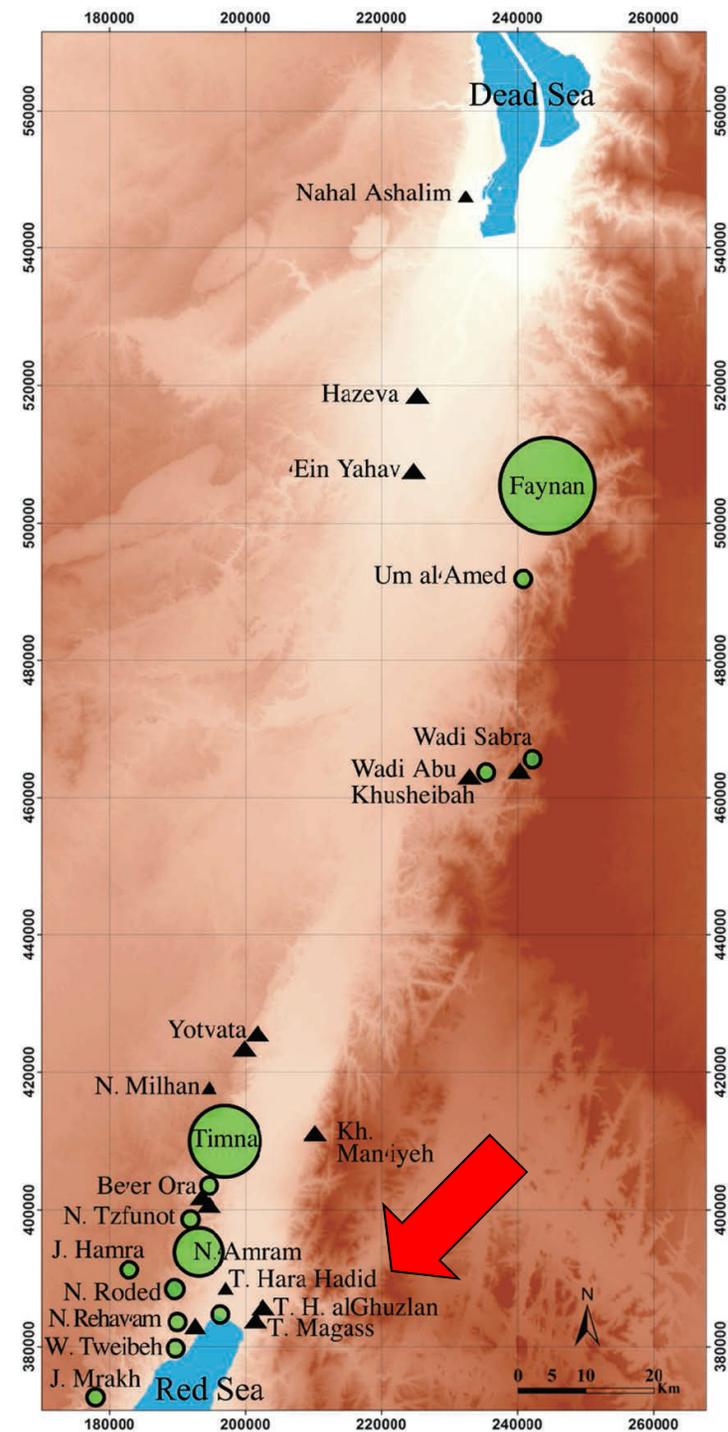
Le miniere di rame di Wadi Amram si trovano a soli 10 km a nord di alcuni insediamenti preistorici (Tall Hujayrat al-Ghuzlan e Tall al-Magass) dove ci sono alcune prove della metallurgia del rame nel tardo Calcolitico / prima Età del Bronzo I.

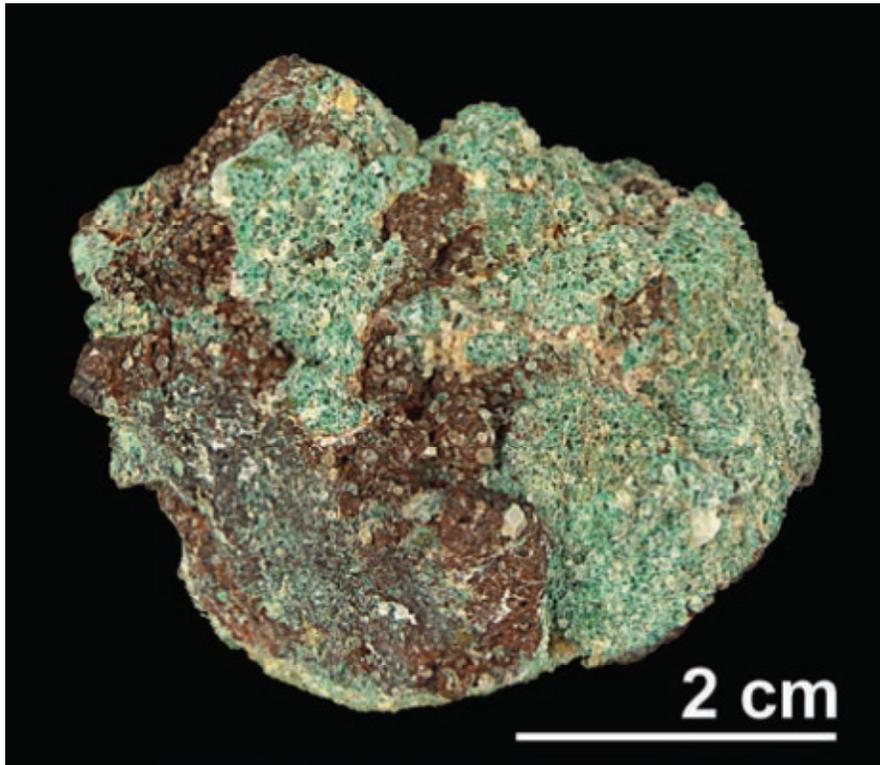
Questi due insediamenti si trovavano vicino al Golfo di Aqaba e potrebbero essere stati nodi importanti per la distribuzione del rame durante questo periodo.

Studi isotopici sul Pb hanno dimostrato che i minerali di rame delle miniere di Timna e Faynan sono possibili fonti per la prima produzione di rame, ma fino ad ora il deposito di rame di Wadi Amram non era stato preso in considerazione.

Nuovi dati sugli isotopi di piombo hanno mostrato caratteristiche diverse delle diverse fonti di minerali di rame (Wadi Amram e Timna) nella regione.

Ciò ha determinato una profonda rivalutazione della modalità di organizzazione dell'attività mineraria preistorica nel Levante meridionale.





Nodulo di un minerale di rame di Wadi Amram.

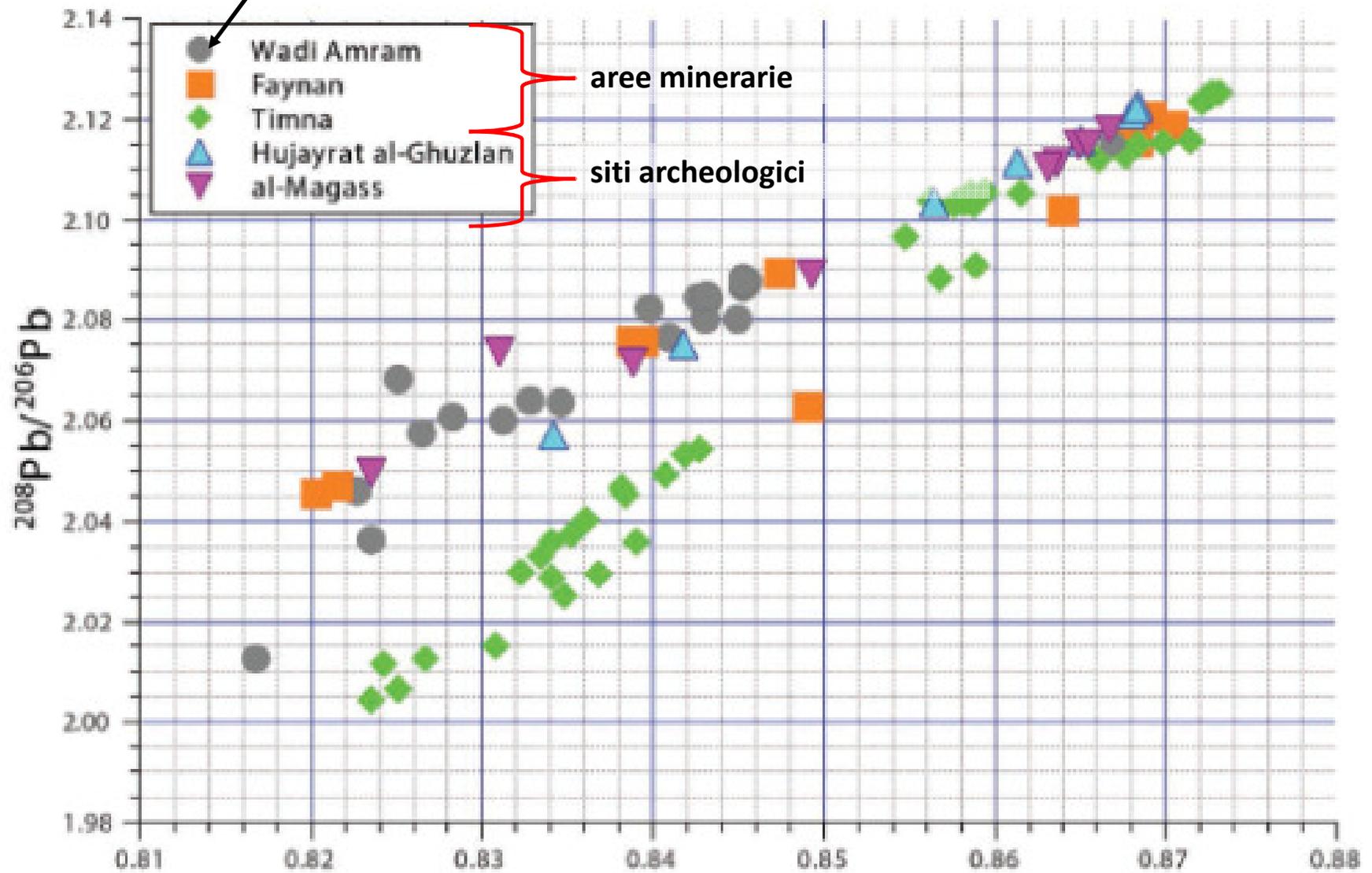
Il nodulo è una incrostazione secondaria di minerali di rame su arenaria.

Il nucleo di colore marrone è costituito da una miscela di minerali ferrosi, cuprite (CuO), malachite $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2 | \text{CO}_3]$ e atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$.

Mineral	Formula
Antlerite	$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$
Azurite	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$
Bisbeeite	$(\text{Cu,Mg})\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Brochantite	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
Chrysocolla	$\text{Cu}_{7-x}\text{Al}_x(\text{H}_2-x\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Chalcocite	Cu_2S
Covellite	CuS
Cuprite	Cu_2O
Djurleite	$\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Goethite	FeOOH
Hematite	Fe_2O_3
Limonite	FeOOH
Malachite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
(Par-)atacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Quartz	SiO_2

Sample No.	SiO ₂ in %	Al ₂ O ₃ in %	Fe ₂ O ₃ in %	TiO ₂ in %	MnO in %	CaO in %	MgO in %	BaO in %	K ₂ O in %	Na ₂ O in %	Cu in %				
4813-13	72.67	0.76	0.09	0.03	0.003	0.27	0.09	<0.004	<0.0005	0.01	8.65				
4814-13	15.76	1.28	0.18	0.14	0.003	2.32	0.62	<0.004	<0.0005	0.21	47.30				
4815-13	42.71	0.51	4.48	0.05	0.001	1.59	0.32	<0.004	<0.0005	0.03	18.32				
4816-13	72.12	1.32	0.08	0.07	0.001	0.05	0.06	<0.004	<0.0005	0.01	6.88				
4817-13	61.49	0.67	0.06	0.06	0.001	0.03	0.05	<0.004	<0.0005	0.01	9.79				
4818-13	69.85	1.22	0.10	0.06	0.001	0.24	0.04	<0.004	<0.0005	0.03	8.85				
4819-13	66.60	1.25	0.60	0.05	0.005	0.19	0.11	0.08	<0.0005	0.01	13.83				
4820-13	50.59	2.41	5.95	2.94	0.006	0.20	0.11	<0.004	<0.0005	0.02	14.04				
4821-13	30.95	0.14	0.11	0.02	0.002	1.45	0.30	<0.004	<0.0005	0.05	41.05				
4822-13	62.01	0.74	0.73	0.32	0.005	0.28	0.25	<0.004	<0.0005	0.02	16.4				
Sample No.	S	Zn	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Co	Ni	Ag	Se	Te	Au	U	P
4813-13	250	3000	8	70	< 5	75	2	40	60	3	< 4	40	< 2	50	180
4814-13	510	24000	9	200	< 5	9	< 0.2	270	360	7	20	10	< 2	9	200
4815-13	340	12000	3	210	35	6	< 0.2	170	270	4	65	3	< 2	15	210
4816-13	130	120	< 2	10	< 5	< 2	< 0.2	7	< 15	< 2	< 4	< 1	< 2	2	35
4817-13	130	6600	< 2	9	< 5	< 2	< 0.2	110	180	< 2	< 4	< 1	< 2	4	110
4818-13	610	70	3	9	< 5	< 2	< 0.2	1	< 15	< 2	25	< 1	< 2	2	130
4819-13	5400	940	3	280	< 5	< 2	7	50	15	20	< 4	< 1	< 2	5	90
4820-13	2600	1500	8	140	< 5	< 2	1	50	40	25	< 4	< 1	< 2	15	320
4821-13	32000	990	< 2	170	< 5	< 2	1	45	15	4	< 4	< 1	< 2	5	30
4822-13	23000	3200	< 2	45	< 5	< 2	3	50	70	15	< 4	< 1	< 2	5	130

Area mineraria di provenienza del rame già nota prima di questa ricerca



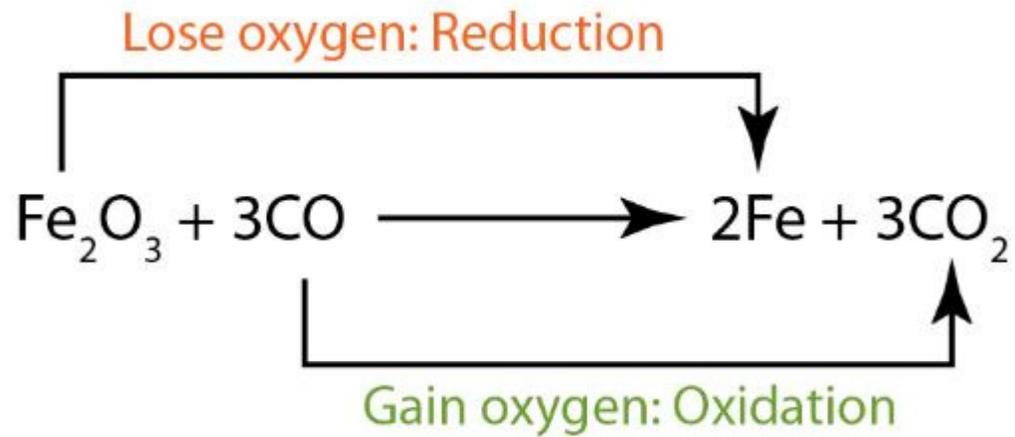
Perchè i primi metalli usati (Au, Pb, and Cu) sono tra gli elementi geochimicamente meno abbondanti mentre lo sfruttamento dei metalli più abbondanti (Al, Mg, Ti, Mn, V, and Cr) è avvenuto solo tra il XIX e il XX secolo?

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

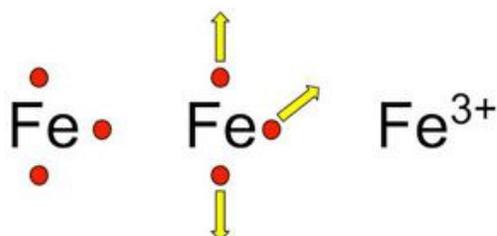
Una fonte di **calore** è assolutamente necessaria (ma non sempre sufficiente) per ricavare del metallo da un ossido



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



La successione storica nell'uso dei diversi metalli corrisponde con l'affinità che hanno i singoli metalli con l'ossigeno.



Metal	Oxidation Reaction
Lithium	$\text{Li}(s) \longrightarrow \text{Li}^+(aq) + e^-$
Potassium	$\text{K}(s) \longrightarrow \text{K}^+(aq) + e^-$
Barium	$\text{Ba}(s) \longrightarrow \text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^-$
Calcium	$\text{Ca}(s) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^-$
Sodium	$\text{Na}(s) \longrightarrow \text{Na}^+(aq) + e^-$
Magnesium	$\text{Mg}(s) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^-$
Aluminum	$\text{Al}(s) \longrightarrow \text{Al}^{3+}(aq) + 3e^-$
Manganese	$\text{Mn}(s) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^-$
Zinc	$\text{Zn}(s) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^-$
Chromium	$\text{Cr}(s) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(aq) + 3e^-$
Iron	$\text{Fe}(s) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^-$
Cobalt	$\text{Co}(s) \longrightarrow \text{Co}^{2+}(aq) + 2e^-$
Nickel	$\text{Ni}(s) \longrightarrow \text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^-$
Tin	$\text{Sn}(s) \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^-$
Lead	$\text{Pb}(s) \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^-$
Hydrogen	$\text{H}_2(g) \longrightarrow 2\text{H}^+(aq) + 2e^-$
Copper	$\text{Cu}(s) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^-$
Silver	$\text{Ag}(s) \longrightarrow \text{Ag}^+(aq) + e^-$
Mercury	$\text{Hg}(l) \longrightarrow \text{Hg}^{2+}(aq) + 2e^-$
Platinum	$\text{Pt}(s) \longrightarrow \text{Pt}^{2+}(aq) + 2e^-$
Gold	$\text{Au}(s) \longrightarrow \text{Au}^{3+}(aq) + 3e^-$





Mediterranean Archaeology and Archaeometry, Vol. 17, No 2, (2017), pp. 11-18

Copyright © 2017 MAA

Open Access. Printed in Greece. All rights reserved.

DOI: 10.5281/zenodo.581716

FIRST DISCOVERY OF ORICHALCUM INGOTS FROM THE REMAINS OF A 6TH CENTURY BC SHIPWRECK NEAR GELA (SICILY) SEABED

Eugenio Caponetti*^{1,2,3}, Armetta Francesco¹, Delia Chillura Martino^{1,2}, Maria Luisa Saladino¹, Stefano Ridolfi³, Gabriella Chirco³, Mario Berrettoni*⁴, Paolo Conti⁵, Nicolò Bruno⁶ and Sebastiano Tusa⁶

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

ICP: torcia al plasma per produrre la ionizzazione del materiale da analizzare

MS: spettrometro di massa per rilevare gli ioni prodotti



Vantaggi:

- Riesce ad analizzare elementi chimici tra la massa atomica del Li fino all'U (tra 7 e 250 unità).
- In grado di misurare concentrazioni di ng/L (ppm).
- Consente la determinazione simultanea degli elementi a vantaggio della velocità di esecuzione delle analisi.

Il campione da analizzare è nebulizzato e trasportato da una corrente di argon nel tubo centrale della torcia.

La sostanza da analizzare viene fatta evaporare, vaporizzare e in seguito viene ionizzata

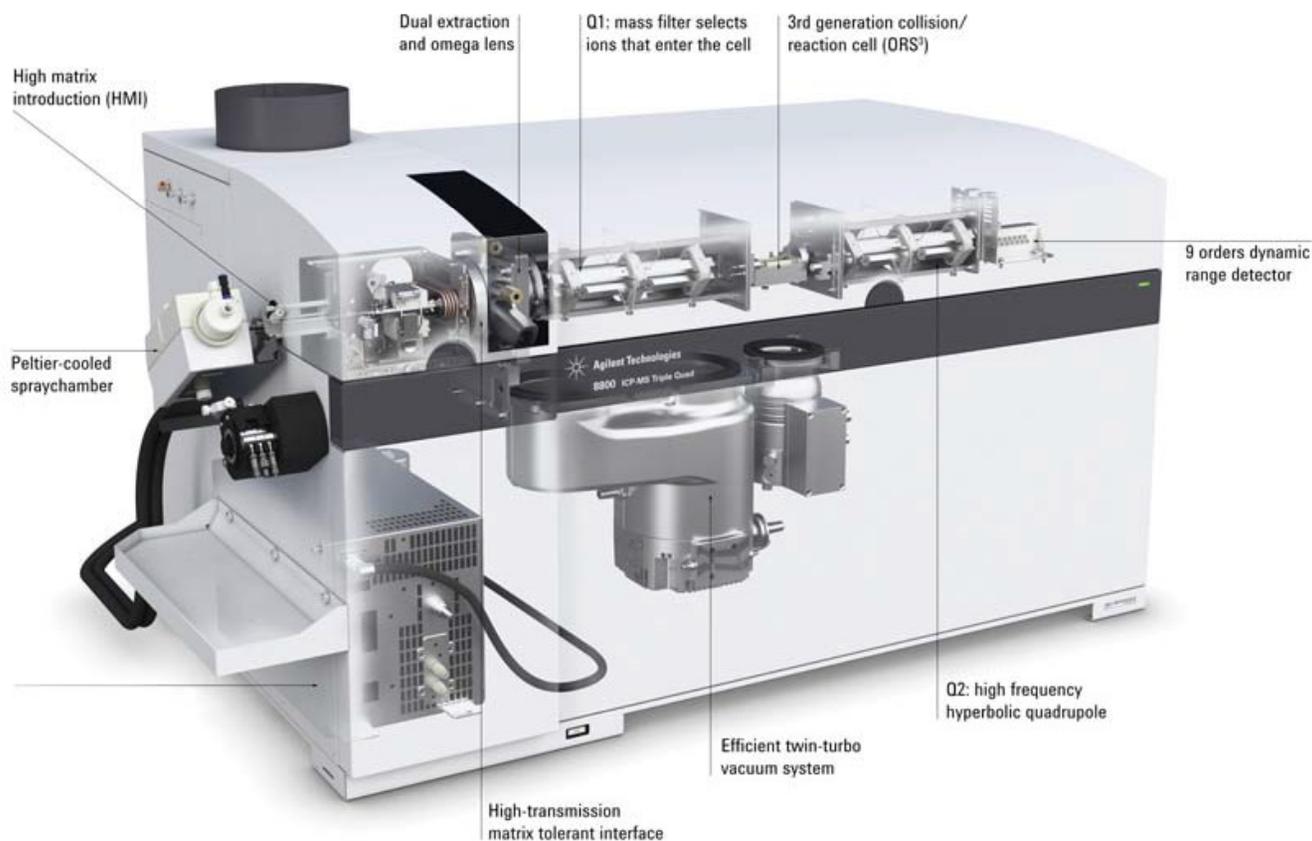
Nel caso di campioni solidi, sul campione può essere fatto incidere un fascio laser per ottenere materiale ablatato (metodo dell'ablazione laser o [laser ablation](#)). In questo caso si parlerà di LA-ICP-MS.

La separazione massa/carica degli ioni viene fatta in condizioni di vuoto spinto tramite pompe turbomolecolari.

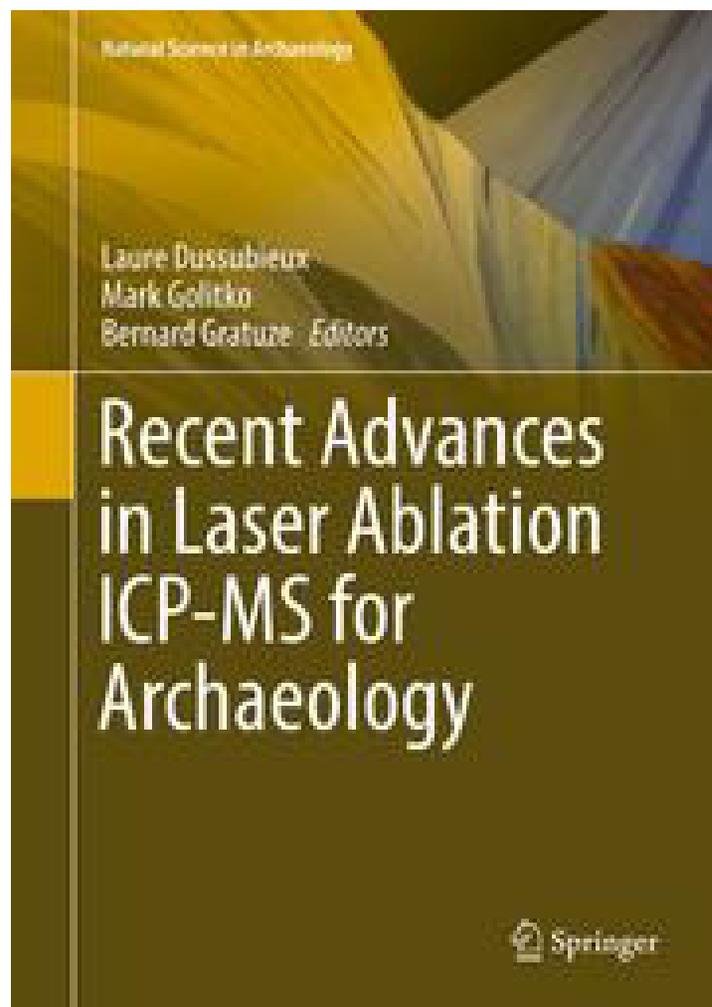


Ricerche sulla mummia del Similaun: Metodi

“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”



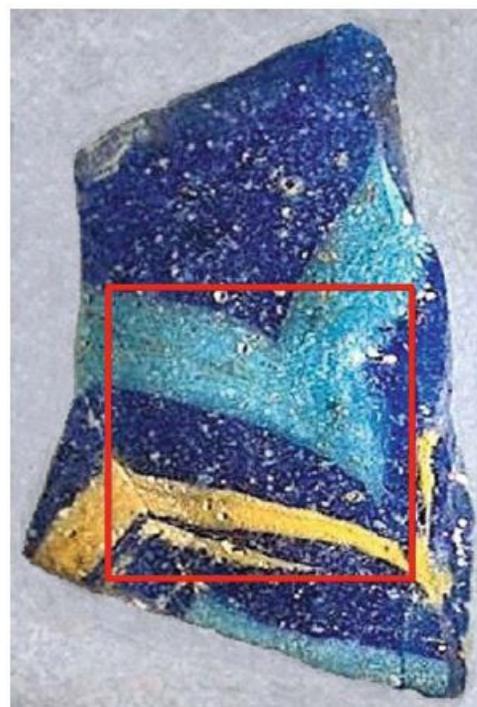
Agilent Technologies 7700× ICP-MS

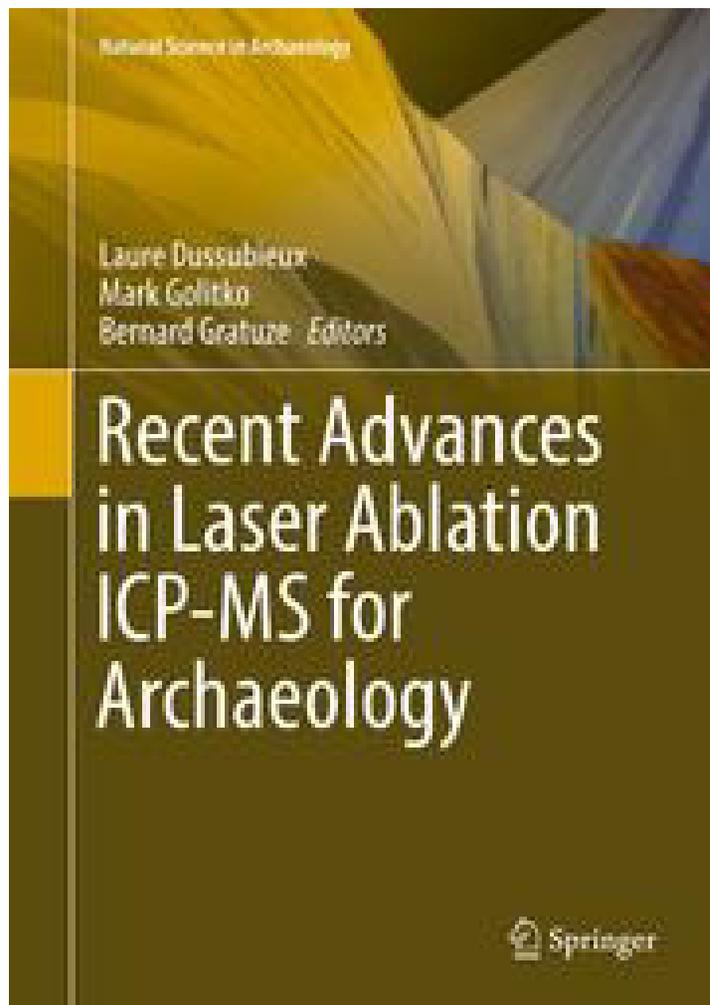


Optimization of 2D LA-ICP-MS Mapping of Glass with Decorative Colored Features: Application to Analysis of a Polychrome Vessel Fragment from the Iron Age

4

Johannes T. van Elteren, Serena Panighello, Vid S. Šelih, and Emilio F. Orsega





LA-ICP-MS Analysis of Ancient Silver Coins 5 Using Concentration Profiles

Guillaume Sarah and Bernard Gratuze

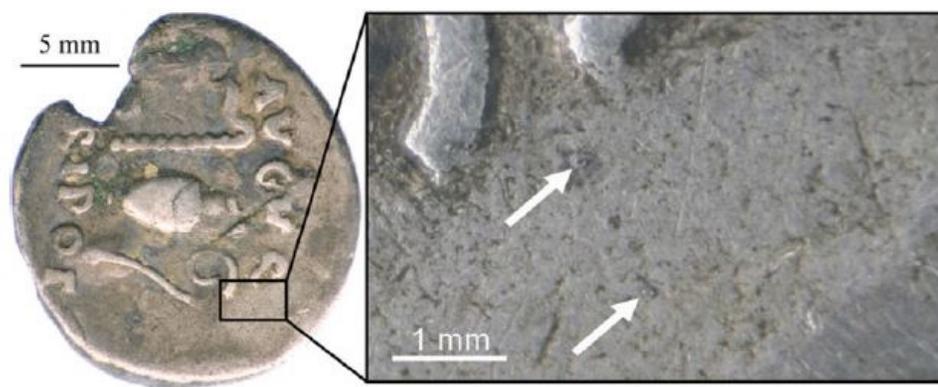
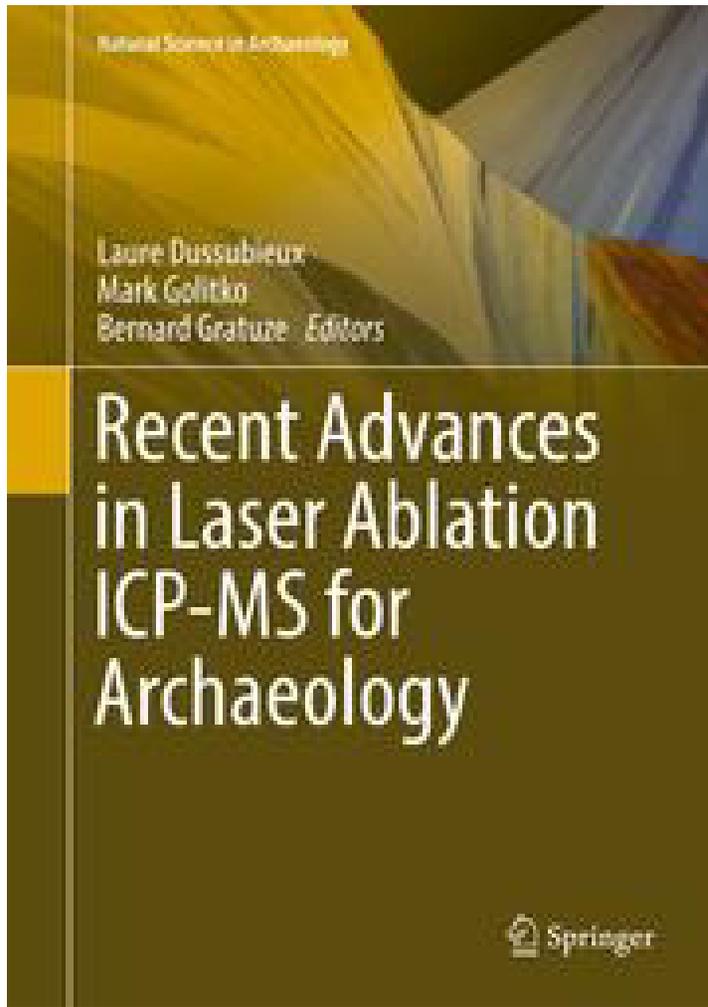


Fig. 5.2 Two laser ablation spots at the surface of a silver coin (CNRS-IRAMAT)

Precise and Accurate Analysis of Gold Alloys: Varna, the Earliest Gold of Mankind—A Case Study

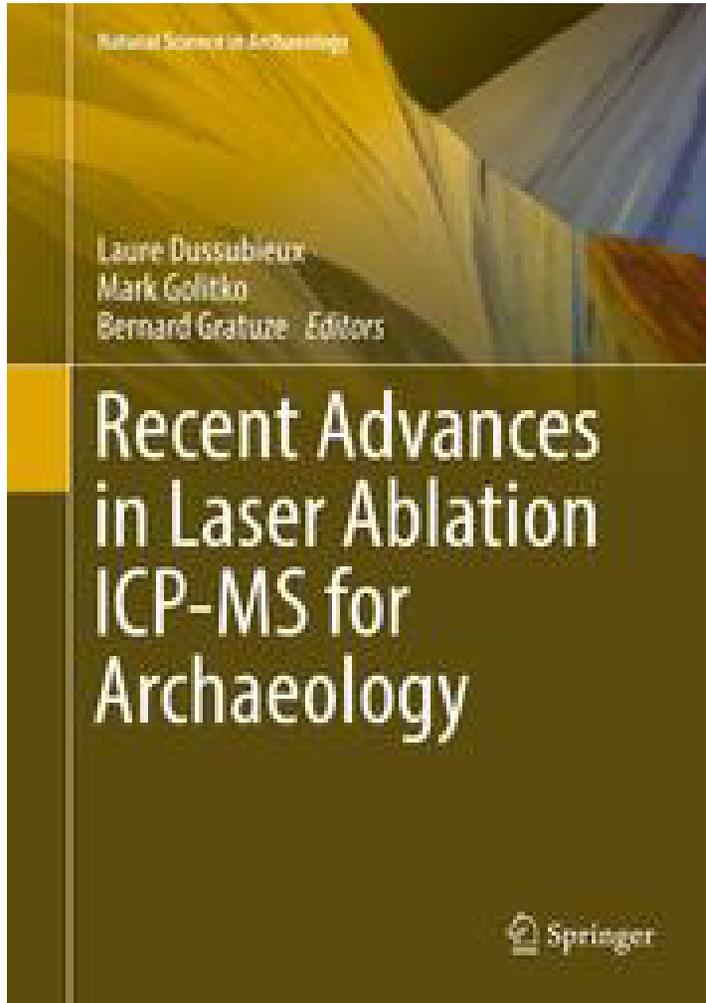
Verena Leusch, Michael Brauns, and Ernst Pernicka

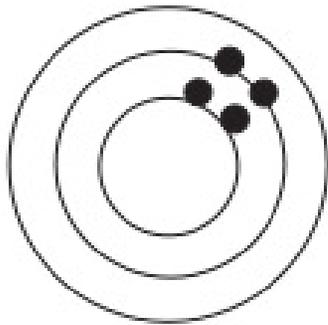


Precise and Accurate Analysis of Gold

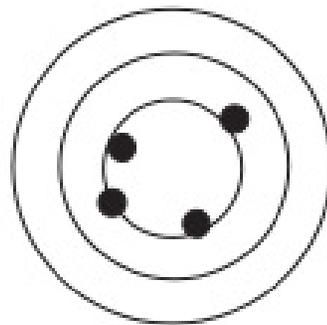
Alloys: Varna, the Earliest Gold of Mankind—A Case Study

Verena Leusch, Michael Brauns, and Ernst Pernicka

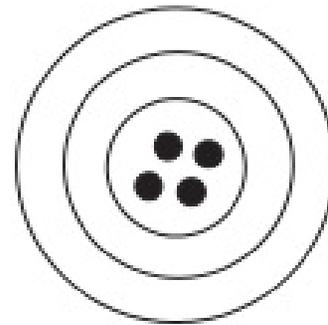




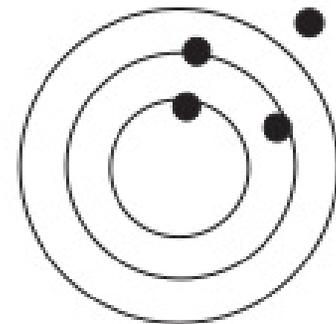
Preciso
non accurato



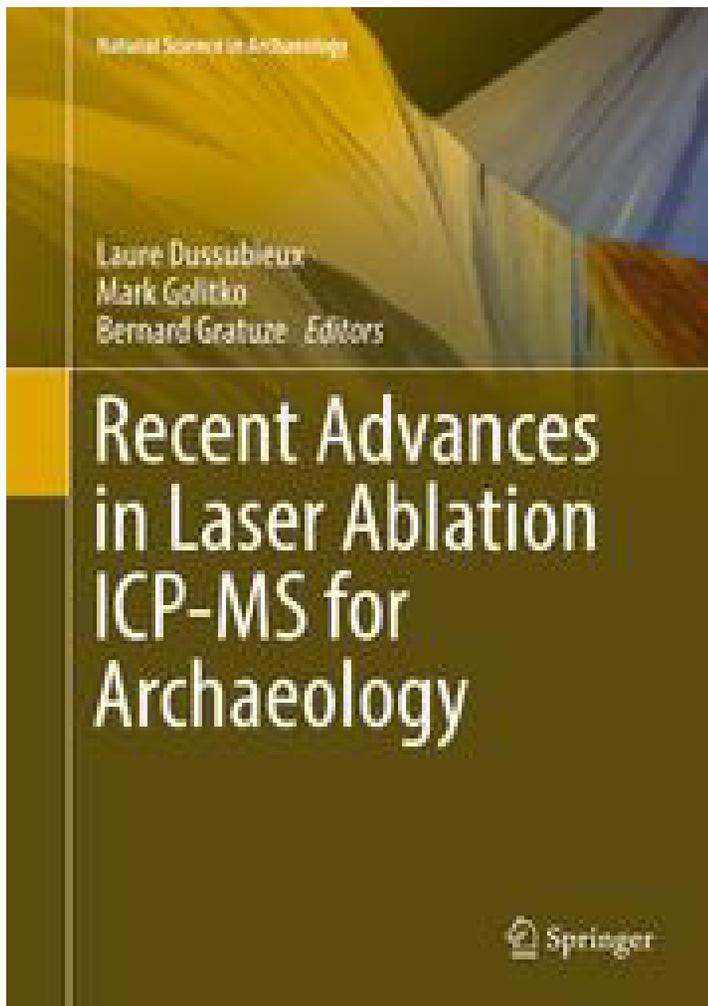
Non preciso
accurato



Preciso
accurato

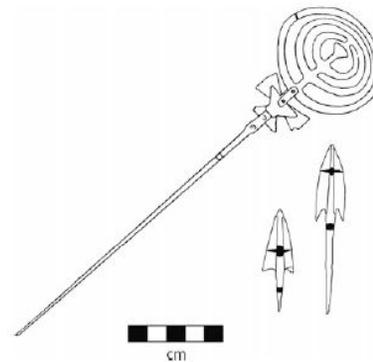


Non preciso
non accurato



LA-ICP-MS Analysis of Prehistoric Copper and Bronze Metalwork from Armenia 8

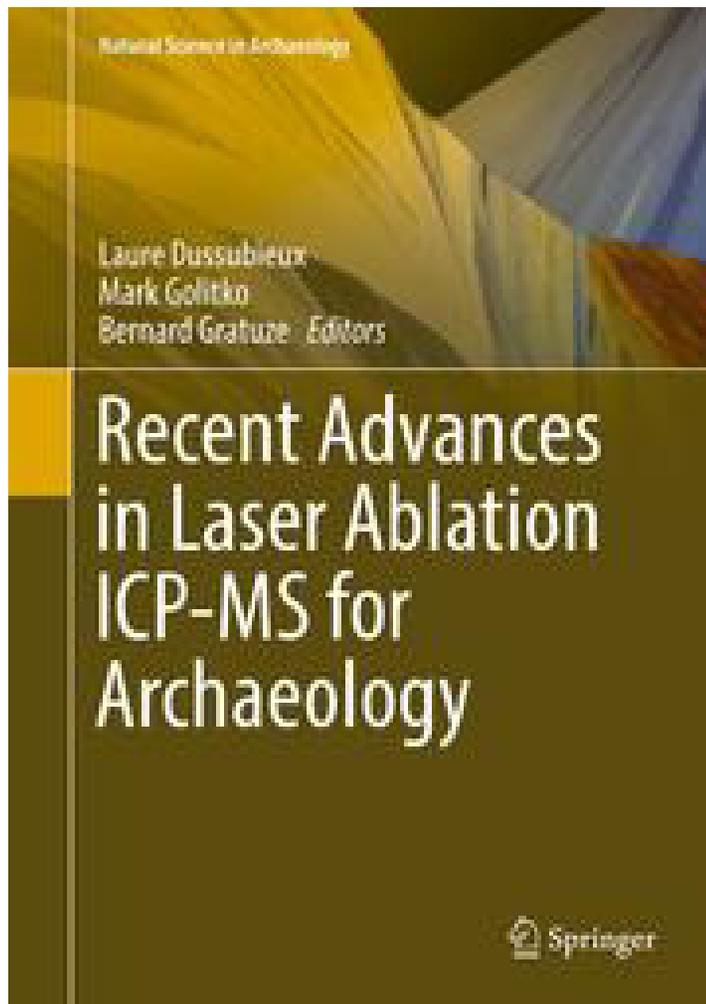
David L. Peterson, John V. Dudgeon, Monica Tromp,
and Arsen Bobokhyan



Analyte	Detection limit (ppm)
²⁷ Al	1.01
⁵³ Cr	3.11
⁵⁵ Mn	2.26
⁵⁷ Fe	12.89
⁵⁹ Co	0.18
⁶² Ni	1.61
⁶⁵ Cu	2878.61
⁶⁷ Zn	0.77
⁷⁵ As	56.09
¹⁰⁹ Ag	1.35
¹¹⁷ Sn	213.45
¹²¹ Sb	2.88
¹⁹⁷ Au	0.02
²⁰⁴ Pb	9.84
²⁰⁹ Bi	0.19

Pb Isotopic Composition of Panamanian Colonial Majolica by LA-ICP-MS

Javier G. Iñáñez, Jeremy J. Bellucci, Juan Guillermo Martín, Richard Ash, William F. McDonough, and Robert J. Speakman



Benjamin W. Roberts
Christopher P. Thornton *Editors*

Archaeometallurgy in Global Perspective

Methods and Syntheses

 Springer