## Attività di Ricerca Indagini chimico-mineralogiche ed isotopiche di campioni di minerali, scorie, metalli e malta dallo scavo di Pian delle Loppe (BL)

#### **RELAZIONE CONCLUSIVA**

#### Introduzione

Negli anni 2017 e 2018 sono stati effettuati scavi archeologici finanziati dal *Parco Nazionale delle Dolomiti Bellunesi* presso il sito de Le Loppe, Comune di Gosaldo, all'interno del territorio del Parco (Figg. 1 e 2).

Gli scavi iniziati da alcuni anni (2011) hanno avuto una ripresa recente e si sono estesi nelle zone identificate come potenzialmente interessanti sulla base di indagini geofisiche (ERT-FDEM) preliminari<sup>1</sup> (Fig. 3).

Nell'ambito della ripresa delle attività di scavo, sono state previste analisi sui materiali rinvenuti negli ultimi due anni (minerali, scorie, metalli, malte) al fine di:

(1) risolvere la discrepanza fra i minerali presenti nei dintorni del sito (siderite con falherz) e le indicazioni chimiche ottenute fino ad ora sui reperti superficiali (che indicano calcopirite). A tal fine sono state effettuate analisi chimicomineralogiche ed isotopiche dei minerali presenti negli strati delle roste, con scelta specifica dei campioni da livelli associabili allo scavo sistematico e stratigrafico nella zona degli arrostimenti.

(2) interpretare il processo metallurgico svolto nel sito, questione particolarmente complessa alla luce degli scavi effettuati e per l'assenza di collegamento evidente fra scorie, edifici e zona di arrostimento.

In specifico le azioni previste sono:

- Controllo dello stato mineralogico e chimico dei residui minerali dagli strati di arrostimento (per confermare l'arrostimento di sfalerite/ falherz oppure calcopirite)

Caratterizzazione delle scorie di fusione rinvenute nella zona di arrostimento e nei pressi dell'edificio.

- Misura dei rapporti isotopici del Pb per verificare l'origine dei minerali e del metallo prodotto nel sito.

Al fine di contestualizzare cronologicamente gli scavi effettuati, si riportano in Fig. 4 le analisi radiocarboniche effettuate fino ad ora presso il Centro CIRCE/Innova di Caserta<sup>2</sup> su carboni e frammenti di legno prelevati dal sito. Le date ad ora effettuate indicano in modo consistente che sia l'attività metall'utilizzo lurgica che dell'edificio (Vano 1, Vano 4) sono da collocarsi nella seconda metà del XV secolo, in piena concordanza con le fonti storiche rinvenute e che collocano la concessione di scavo ai certosini di Verdana fra il 1480 e la guerra con l'Arciduca d'Austria del 1487<sup>3</sup>. Fino ad ora non ci sono evidenze che l'edificio continui l'attività in epoche posteriori, mentre qualche livelletto di carbone nella parte superiore della Roggia Est ha prodotto date che potrebbero indicare un utilizzo dell'area metallurgica fino all'inizio del 1600.

<sup>1</sup> Deiana R. (2017) Campagna di indagini geofisiche condotte presso il sito archeometallurgico de Le Lòpe, Val del Mis-Comune di Gosaldo, Parco Nazionale Dolomiti Bellunesi. Aprile 2017.

<sup>2</sup> Marzaioli F., Terrasi F. (2013-2018) Report datazioni D10-2013 e Maggio-2018.

<sup>3</sup> Laveder F. (2014) *Storia della miniera e della fucina di Pian delle Loppe*. ARCA Notizie, n. 32, Novembre 2014.



Fig.1 Cartina generale con la localizzazione dell'area investigata



Fig. 2. Mappa dell'area agordina con l'indicazione del sito de Le Loppe, e delle principali miniere sfruttate in epoca storica.



Fig. 3. Mappa topografica del sito de Le Loppe con sovrapposizione delle mappe di gradiente Magnetico misurate



Fig. 4. Schema riassuntivo delle date radiocarboniche calibrate fino ad ora effettuate<sup>2</sup>.

#### Analisi dei materiali

#### 1. I minerali

Sono stati analizzati 12 campioni di aggregati minerali a vario grado di trasformazione termica e/o alterazione (Tab. 1). In figura 5 sono mostrati due campioni rappresentativi degli aggregati minerali rinvenuti, con evidenti segni di alterazione termica ed alterazione concentrica.

Tutti i campioni sono stati sottoposti ad indagine

diffrattometrica (XRPD) mediante diffrattometro in geometria parafocalizzante (PaAnalytical X'Pert), utilizzando radiazione di Co (4aKv, 40 mA) e rivelatore lineare X'Celerator con tecnologia Real Time Multiple Strip (RTMS).

La figura 6 mostra l'alta qualità degli spettri raccolti: l'interpretazione delle fasi è stata effettuata mediante il software HighScore ed il confronto con i databases ICCD-PDF-2, ICSD, e COD. Le fasi identificate che contengono metalli sono elencate in Tabella 1, insieme alla interpretazione preliminare del processo che le ha prodotte. Oltre alle fasi minerali contenenti metalli, tutti i campioni contengono quarzo-alpha e cristobalite (che rappresenta un chiaro segno di trasformazione termica), oltre che quantità limitate di impurezze di feldspati ed altre fasi della ganga e del suolo.

## Tab.1 Risultati dell'analisi mineralogica mediante XRPD sui campioni di minerale

Sigla	Scavo	Area di prelievo	Fasi mineralogiche	Interpretazione
Ag-Min-1	2016	Struttura 1 US 104	magnetite, jarosite, antlerite, botallakite	minerali Cu/Fe arrostiti
Ag-Min-2	2016	Roggia EST US 102	hematite, maghemite, bornite, brochantite, ferrohexahydrite, tenorite, chalcophanite, shattukite	minerali Cu/Fe arrostiti + alterazioni
Ag-Min-4	2016	Roggia EST, struttura 1, US 123	pyrite, magnetite, maghemite, melanterite, goethite	minerali Fe arrostiti e alterati
Ag-Min-5	2016	Roggia EST US 115	hematite, magnetite, brochantite, hydrohematite	minerali di Fe/Cu arrostiti + alterazioni
Ag-Min-6	2016	Roggia EST US 115	pyrrhotite, hematite, Fe-phosphates, pyrochlore	minerali di Fe/Pb arrostiti
Ag-Min-7	2016	Scavo con ruspe, presso US 115	tennantite, cubanite, hematite, magnetite	minerali di Fe/Cu/Ag/Sb parzialmente arrostiti
Ag-Min-8	2016	Scavo con ruspe, presso US 115	chalcopyrite, tennantite, hematite, magnetite, clinomimetite	Minerali di Fe/Cu/Ag/Sb/Pb parzialmente arrostiti
Ag-Min-10	2016	Roggia EST, Sopra la US 125	chalcopyrite, pyrrhotite, hematite, magnetite, melanterite, romerite, rozenite	minerali di Fe/Cu parzialmente arrostiti ed alterati
Ag-Min-11	2016	Roggia EST, Sopra la US 126	sulphur, cuprospinel, beaverite, lavendulan, goethite, (uranopilite?)	minerali di Fe/Cu/Pb/As arrostiti ed alterati
Ag-Min-12	2016	Roggia EST US 116	djurleite, chalcocite, covellite, brochantite, Cu-sulphate	aggregato arrostito fortemente arricchito in solfuri di Cu
Ag-Min-13	2016	Roggia EST US 117	magnetite, nowackiite, Fe-arsenate, olivine, Fe-silicate, tenorite, paramelaconite	minerali di Fe/Cu/As arrostiti, fortemente ossidati
Lop-RGE-Min-25	2017	Roggia EST, US 115	hematite, magnetite, cuprospinel, CaFe-oxide	minerali di Fe/Cu arrostiti



Fig.5a. Campione Ag-Min-12

, bornite, tetraeodotti da arrostidi).

Fig. 5b. Campione Lop-RGE-Min-25

Il minerale trattato è in prevalenza chalcopyrite, ma si notano numerosi fasi di solfuri polimetallici che indicano mineralizzazioni complesse.



chalcopyrite, bornite, tetraedrite) che prodotti da arrostimento in condizioni ossidanti (hematite, magnetite, maghemite, cubanite, cuprospinel) o riducenti (djurleite, chalcocite, covellite). Sono inoltre presenti numerosi prodotti di alterazione delle fasi arrostite con il suolo





con l'interpretazione delle fasi minerali presenti riportata in Tab. 1.

#### 2. Le scorie

Numerosi campioni di scorie di estrazione e raffinazione del rame sono stati rinvenuti all'interno dei vani dell'edificio, con particolare accumulo nel vano 2, e negli strati di lavorazione metallurgica delle rogge (Roggia Est e Pianoro O- vest). Dal punto di vista stratigrafico sembra che la zona delle rogge mostri prevalenza di terreno scottato, grumi di minerali arrostiti, e scorie di estrazione primaria del rame, oltre che frammenti di rocce scottate (parti di fornaci o lineamenti di roste) con superfici arricchite in rame e ferro (Tab. 2: campioni Ag-Sc-

4 e Lop-RGE-Sc-26; Fig. 7a). Le scorie rinvenute nell'edificio nella quasi totalità sembrano scorie più evolute, con minori minerali silicatici derivati dalla ganga e con morfologie macroscopiche (Fig. 7b) e tessiture microscopiche (Fig. 8) derivate da fuso di raffinazione del rame.



Fig. 7a. Campione Ag-Sc-4.

Fig. 7b. Campione Lop-V1-Sc2.

risultati dell'analisi mineralogico-cristallografica effettuata su diversi campioni rinvenuti nello scavo. La maggior parte dei campioni presenta composizione dominata da olivina fayalitica, accompagnata da ossidi di ferro

In Tab. 2 si riportano i (wuestite, magnetite) e spi- in microscopia elettronica nelli a composizione mista, oltre a goccioline di rame e micro-segregazioni di altri metalli (Pb, Sb, Ag, Bi). La mineralogia osservata è chiaramente interpretabile con un processo di estrazione di rame da solfuri. Le osservazioni

delle scorie analizzate in diffrazione e di altri campioni confermano le fasi individuate e le tipiche tessiture derivate da processi pirometallurgici (Fig. 8).

### Tab. 2 — Risultati dell'analisi mineralogica mediante XRPD sui campioni di scoria

Sigla	Scavo	Area di prelievo	Fasi mineralogiche	Interpretazione
Ag-Sc-4	2016	Roggia EST - US 102	tenorite, malachite, brochantite, hematite, magnetite	frammento di roccia coperta da minerale arrostito
Lop-V1-Sc2	2017	Vano 1 – US 206	fayalite, goethite, gypsum, feldspar	Scoria metallurgica
Lop-V1-Sc3	2017	Vano 1 – US 206	fayalite, hercynite, phyrrotite	Scoria metallurgica
Lop-V2-Sc12	2017	Vano 2 – US 21	fayalite, wuestite	Scoria metallurgica
Lop-V2-Sc14	2017	Vano 2 – US 21	fayalite, wuestite	Scoria metallurgica
Lop-RS-Sc18	2017	US 195	fayalite, hematite	Scoria metallurgica
Lop-RS-Sc22	2017	US 187	fayalite, magnetite, feldspar	Scoria metallurgica
Lop-RGE-Sc-26	2017	Roggia EST – US 115	tenorite, malachite, brochantite, hematite, magnetite	Frammento di roccia coperta da minerale arrostito
Lop-RGE-Sc-28	2017	Roggia EST – US 125A	fayalite, magnetite, covellite, feldspar	Scoria metallurgica
Lop-RGE-Sc-29	2017	Roggia EST – US 125A	fayalite, magnetite, leucite	Scoria metallurgica
Lop-RGE-Sc-30	2017	Roggia EST – US 1	fayalite, hercynite, wuestite, feldspar	Scoria metallurgica



Fig. 8a, 8b. Immagini SEM in elettroni retrodiffusi del campione di scoria Lop-V1-Sc3, rinvenuto nell'area del vano 1. Si notano segregazioni di solfuri residui (bornite e pyrrothite) immersi in una matrice di cristalli di olivina fayalitica e dendriti di ossidi di Fe (magnetite, wuestite).



Fig. 8c,8d. Immagini SEM in elettroni retrodiffusi del campione di scoria Lop-Sc33A, rinvenuto nell'area del vano 1. Si nota una aggregazione di solfuri residui (bornite e pyrrothite) immersi in una matrice di cristalli di olivina fayalitica e dendriti di ossidi di Fe (magnetite, wuestite).





Fig. 8e, 8f. Immagini SEM in elettroni retrodiffusi del campione di scoria Lop-Sc33B, rinvenuto nell'area del vano 1. Si notano goccioline di rame circondate da una sottile pellicola di solfuri residui (bornite e pyrrothite) immersi in una matrice di cristalli di olivina fayalitica e spinelli, e dendriti di ossidi di Fe (magnetite, wuestite).

La composizione delle	(a) Solfuri di trasformazione	di rame) prodotti dalle con-
fasi mineralogiche osservate	primaria, parzialmente o to-	dizioni redox durante l' e-
nelle scorie mediante analisi	talmente decomposti: chal-	strazione del rame metalli-
SEM-EDS confermano le fasi	copyrite, pyrite, pyrrothite,	co: magnetite, wuestite,
riconosciute in diffrazione.	bornite	tenorite
Tralasciando le fasi su- perficiali di alterazione (gesso, malachite, brochanti- te), le fasi indicative delle reazioni pirometallurgiche sono:	<ul> <li>(b) Solfuri di neoformazione dovuti all'arricchimento in rame conseguente alla de- solfurizzazione: bornite, co- vellite, chalcocite, digenite</li> <li>(c) Ossidi di ferro (e talvolta</li> </ul>	<ul> <li>(d) Rame metallico</li> <li>(e) Fasi silicatiche formate durante la scorificazione per stabilizzare il Fe ossida- to: olivina fayalitica e spi- nelli (hercynite, ghanite).</li> </ul>

La figura 9 mostra le composizioni medie di queste fasi di trasformazione nel diagramma ternario Cu-Fe-S, in cui si evidenzia chiaramente il percorso di arricchimento in rame dai solfuri primari a quelli secondari e la formazione di rame metallico.

Infine, da rilevare che all'interno delle gocce di metallo e solfuri secondari si osservano numerose micro-segregazioni di metalli derivanti dai minerali che accompagnavano la calcopirite primaria. Le segregazioni sono composte da Pb (probabile indicazione di galena) oppure da miscele di Pb, Ag, Bi, Sb, Sn (probabile indicazione di tetrahedrite, stannite, bismuthinite, stibnite, etc.).



# Fig. 9. Composizione di alcuni solfuri secondari osservati nelle scorie e nelle metalline rinvenuti a Le Loppe.

#### 3. I metalli

Durante gli scavi sono stati rinvenuti diversi frammenti arricchiti in metallo e/ o metallina, soprattutto nel vano 1 e nella zona del Pianoro Sud. Si tratta dei prodotti grezzi di lavorazione metallurgica (Fig. 10) e rappresentano il materiale prodotto dalle attività svolte a Le Loppe.

Questi materiali sono stati analizzati dal punto di vista composizionale, per valutare il grado di raffinazione e la composizione chimica del metallo prodotto e dei solfuri residui (Fig. 11), e anche mediante i rapporti isotopici del Pb, al fine di valutare la provenienza dei minerali trattati nel sito (Fig. 12).

		T	
Sigla	Scavo	Area di prelievo	Tipologia del materiale
Pat-LP-Cu	2012	Raccolta di superficie	Frammento di rame
Lop-V4-129-Cu	2018	Vano 4 - US 129	Frammento di rame
Lop-V1-146-Cu	2018	Vano 1 - US 146	Frammento/goccia di rame
Lop-V1-146-Cu2	2018	Vano 1 - US 146	Frammento/goccia di rame
Lop-PS-159-Cu	2018	US 159	Frammento rame grezzo
Lop-PS-159-Cu2	2018	US 159	Frammento rame grezzo, più nero
Lop-PS-159-Mt	2018	US 159	Metallina
Lop-PS-159-Mt2	2018	US 159	Metallina

Tab.3. Campioni di metallo e metallina investigati.



Fig. 10a. Sezione lucidata del campione Lop-PS-159-Cu.

Fig. 10b. Sezione lucidata del campione Lop-V1-146-Cu.



Fig. 11a,11b. Immagini in elettroni retrodiffusi del metallo nel campione Lop-PS-159-Cu. All'interno della matrice di rame quasi puro si notano sciami di dendriti di cuprite e segregazioni di solfuri di rame, la cui composizione è diagrammata nella fig. 9.



Fig. 11c, 11d. Immagini in elettroni retrodiffusi della metallina nel campione Lop-PS-159-Mt. A sinistra, lacinie di covellite ricristallizzata in una matrice di ossidi di Fe. A destra una zona di ossidi di ferro arricchita in Mg e Al, immersa in un solfuro di composizione chalcopyrite.



Fig. 11e, 11f. Immagini in elettroni retrodiffusi della metallina nel campione Lop-V4-129-Cu. A sinistra, microsegregazioni di solfuri, metalli ed ossidi dispersi nella matrice di rame quasi puro. A destra l'ingrandimento di una microsegregazione di solfuro a composizione bornite, che mostra ricristallizzazione e goccioline di Pb,Bi.



Fig. 12. Diagrammi dei rapporti isotopici del Pb misurati sui frammenti di rame e le metalline rinvenuti a Le Loppe, confrontati con i dati isotopici dei giacimenti di minerali cupriferi delle Alpi Sud-Orientali. I dati isotopici si prestano a diverse interessanti considerazioni:

- (A) La maggior parte dei campioni si raggruppa nel ristretto campo composizionale delle mineralizzazioni di Valle Imperina. Nessuno si sovrappone con il segnale delle altre mineralizzazioni cogenetiche localizzate lungo la linea della Valsugana (Calceranica, Vetriolo), della Val del Mis, e delle altre mineralizzazioni campionate nella zona Agordina (Passo Valles, Sasso Negro/Val di Garés, etc.).
- (B) Un campione di metallo (Lop-PS-159-Cu) mostra invece il segnale tipico delle mineralizzazioni della valle dei Mocheni.

#### Note conclusive

In via preliminare, i dati analitici fino ad ora ottenuti confermano pienamente le ipotesi interpretative del sito formulate durante le campagne di scavo:

- 1) Il sito è stato sede di attività metallurgiche collegate con l'estrazione e la raffinazione del rame
- 2) Le attività collegate con gli edifici (soprattutto centrate sulla raffinazione del rame) sembrano essere confinate nella seconda parte del 15° secolo, anche se le attività metallurgiche nella zona delle rogge potrebbero proseguire fino all'inizio del 1600.
- 3) Le attività metallurgiche comprendevano tutto il ciclo di trattamento del minerale arrosticoncentrato: mento, estrazione mediante scorificazione. raffinazione. Visto il numero limitato di scorie analizzate fino ad ora, è difficile stabilire un rapporto preciso tra la composizione chimica (solfuri residui), il grado di raffinazione, e la morfologia (spessore) delle scorie. In ogni caso, seppure difficilmente quantificabile, la quantità di scorie primarie

nell'area sembra essere molto inferiore a quello delle scorie di raffinazione rinvenute. Questo potrebbe indicare una asportazione per erosione di parte dei materiali, un riutilizzo successivo delle scorie primarie per un ulteriore sfruttamento, oppure un processo molto spinto di arrostimento prima della scorificazione.

- Il minerale trattato sembra provenire in gran parte dai giacimenti di Valle Imperina. Le impurezze individuate nelle scorie e nel metallo (Pb, Ag, Bi, Sn) concorda con le indicazioni isotopiche.
- 5) Un frammento di metallo con segnatura isotop i c a d i v e r s a (giacimenti della Valle dei Mocheni), potrebbe essere dovuto a minerale proveniente da quei giacimenti e scorificato alle Loppe, oppure di metallo grezzo (rame nero) che ha semplicemente subito raffinazione in loco.

Responsabile scientifico: **Prof. Gilberto Artioli** Collaboratori: **Prof. Ivana Angelini** Prof. **Paolo Nimis** Dr.ssa **Caterina Canovaro**