



Relazione sulle analisi archeometallurgiche ed isotopiche di due reperti ritrovati in zona Passo del Valles

Analisi e Relazione:
Dr Caterina Canovaro
Prof. Gilberto Artioli
Prof.ssa Ivana Angelini

NOTA:
**Materiale e dati ad uso interno della
Soprintendenza e del Museo,
non per divulgazione scientifica.
La divulgazione e pubblicazione dei dati
è soggetta a reciproco accordo.**

Indice

1 – Reperti in studio e tecniche di campionamento

**2 – Tecniche analitiche e metodologie utilizzate
per lo studio archeometallurgico**

2.1 – Microscopia ottica (MO)

2.2 – Analisi SEM-EDS

2.3 – Analisi EPMA

2.4 – Studio di provenienza del metallo

3 – Risultati

3.1 – Frammento dell'alabarda PdV-Al

3.2 – Frammento della cuspidi di lancia PdV-Lan

4 – Riassunto delle analisi isotopiche

5 – Bibliografia

6 – Allegati

1 – Reperti in studio e tecniche di campionamento

I reperti sottoposti ad indagine archeometrica nel presente lavoro sono un'“alabarda” o “pugnale” e una punta di lancia a cannone ritrovati in zona Passo del Vallés e, ad oggi, conservati ed esposti al Museo Civico di Belluno.

Più nel dettaglio, l'“alabarda” o “pugnale”,

siglata ai fini di questo studio come PdV-Al (Fig.1a) si presenta come una *cuspide bronzea costolata con due forellini alla base, cm 21,2 x 4,3 di larghezza massima, rinvenuta nel 1881 a Vallés nei ‘prati dei Muniment’, secondo la descrizione di don Tamis in ‘Storia dell’Agordino’ [1]. Il secondo reperto, invece, è una punta di lancia a cannone (definita PdV-Lan, Fig.1b) ed è de-*

scritta sempre da don Tamis come una *cuspide di lancia di bronzo con cannone conico e forte nervatura centrale, lame frastagliate, leggermente frammentata alla base del cannone, cm 16,2 x 2,5, rinvenuta nel 1890 a Vallés nel fosso che divide i prati del pascolo già del Vescovado [1].*

Fig. 1a. Foto dell'“alabarda” rinvenuta nella zona del Passo del Vallés.



Fig. 1b. Foto della cuspide di lancia, rinvenuta anch'essa nella zona del Passo del Vallés.



I campioni prelevati con un bisturi sono stati inglobati in resina epossidica, tenendo conto dell'orientazione che possedevano originariamente nel reperto, e successivamente lucidati per poter poi essere analizzati in microscopia ottica (OM) in luce riflessa (RL). Le *cross-sections*, così ottenute sono state poi ricoperte con uno strato sottile e omogeneo di grafite per poter effettuare l'analisi tessiturale e chimica, secondo le metodologie descritte in seguito.

2 - Tecniche analitiche e metodologie utilizzate per lo studio archeometallurgico

Si riportano di seguito brevemente i dettagli strumentali e le condizioni di lavoro utilizzate nelle diverse fasi di indagine.

2.1 – Microscopia ottica (MO)

Le sezioni dei campioni inglobate in resina e lucidate sono state osservate con un microscopio ottico, sia in luce riflessa, che a nicol paralleli, sfalsati ed incrociati (ingrandimenti da 50X a 1000X). Il microscopio utilizzato in questa sede è un Nikon Eclipse ME600L. Con un apposito adattatore è stato possibile equipaggiare il microscopio con una fotocamera digitale per la ripresa delle immagini. La fotocamera utilizzata è una Canon EOS 600D digitale reflex, munita di un sensore digitale da 18 megapixel.

2.2 – Analisi SEM-EDS

Le sezioni lucide, dopo grafitizzazione, sono state sottoposte ad analisi al microscopio elettronico a scansione accoppiato a microsonda a dispersione di energia (SEM-EDS). Le analisi SEM-EDS so-

no particolarmente utili, oltre che per la visualizzazione delle eterogeneità mineralogiche e composizionali, anche per valutare lo stato di conservazione del metallo ed avere una prima conoscenza della composizione di tutte le fasi presenti.

Lo strumento utilizzato per le analisi in microscopia elettronica a scansione è un SEM CamScan MX 2500, con sorgente in esaboruro di lantanio (LaB₆), dotato di rivelatore a stato solido per l'acquisizione di immagini di elettroni retrodiffusi (BSE), rivelatore di elettroni secondari (SE) e sistema EDAX-EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) per la microanalisi a raggi X.

Le condizioni di lavoro utilizzate per le analisi dei nostri campioni sono:

- Corrente del filamento: 1,80 A e corrente di emissione: 70 µA.

- Apertura della corrente: 130 nA e distanza di lavoro: 25 mm.

- I tempi di analisi per la registrazione degli spettri EDS sono di norma 60 s; a volte variano fino 120 s per particolari punti analisi. Per le correzioni dei dati è utilizzato il metodo ZAF.

Nelle analisi SEM-EDS il limite di rilevabilità strumentale è dell'ordine dello 0.1-0.5 % in peso a seconda degli elementi analizzati, le analisi sono sempre normalizzate, e pertanto sono da considerarsi semiquantitative.

Per avere un'idea della composizione chimica media dei campioni, particolarmente utile quando siano presenti zonature chimiche, si sono effettuate delle analisi areali, che si possono considerare assimilabili alle analisi di bulk.

Le analisi d'area, ef-

fettuate con SEM-EDS, sono state ottenute come media di 3 o 4 analisi di aree di dimensioni variabili da 150 x 100 μm^2 , a 300 x 250 μm^2 e sono espresse come percentuale peso degli elementi, riportate in sintesi nella tabella di All.6.1.

2.3 – Analisi EPMA

Sul medesimo campione utilizzato per l'analisi SEM sono state effettuate le analisi chimiche quantitative di dettaglio tramite una microsonda elettronica (EPMA) Cameca SX50, operante con quattro spettrometri a dispersione di lunghezza d'onda (WDS) verticali ed uno EDS. Come condizioni di lavoro si è usata una tensione di 20 kV ed una corrente di 20 nA.

Per la standardizzazione è stata usata una serie di minerali, ossidi ed elementi puri, ed i dati sono stati corretti col metodo ZAF. Va osservato che, come noto, la

microsonda elettronica ha, rispetto al SEM-EDS, una migliore sensibilità strumentale. Il limite di rilevabilità nelle analisi EPMA è dello 0.1 % in peso per gli elementi maggiori e per il Pb, mentre arriva ad alcune centinaia di ppm per i metalli in traccia, nell'intervallo dei 250 - 600 ppm (rispettivamente per Co e Sb).

Le composizioni chimiche delle fasi metalliche principali dei campioni in studio sono state calcolate come media di 5-7 punti analisi e sono espresse in percentuali in peso degli elementi (wt%). I dati non sono stati normalizzati per consentire un controllo della qualità dell'analisi e dello stato di alterazione del metallo. I risultati sono riassunti nella tabella dell'All. 6.2: si riporta per ogni campione la composizione della fase α o, dove presenti zonature chimi -

che, delle due fasi principali; in quest'ultimo caso si è poi calcolata una composizione media ottenuta come media aritmetica delle due fasi più abbondanti, ipotizzando cioè un contenuto circa uguale delle due fasi, per questo motivo può differire leggermente dalle medie areali misurate con SEM-EDS.

Le indagini di provenienza del metallo sono di particolare interesse, non solo per conoscere l'origine del rame usato per la sua produzione, ma anche per poter meglio contestualizzare i reperti. Per le analisi sono stati utilizzati 2.0 mg di metallo non affetto da alterazione prelevati ad hoc da ciascuna zona per questo tipo di indagine. Infatti, per le analisi di provenienza i campioni sono stati opportunamente disciolti in acido e successivamente sottoposti a cromatografia in modo da estrarre tutto il piombo presente nel

metallo in modo da poterlo analizzare tramite spettrometria di massa [2]. L'interpretazione dei dati, punto cruciale per un'identificazione attendibile dell'origine del metallo, è stata effettuata tramite il confronto ragionato con un database interno contenente sia dati geochimici che isotopici di mineralizzazioni cuprifere alpine, sviluppato negli anni con il progetto AACP₁ [3-4], ed integrato anche da dati disponibili in letteratura delle più rilevanti mineralizzazioni Europee, Vicino Orientale e dei Paesi africani che si affacciano sul Mediterraneo. L'attendibilità e i buoni risultati del metodo sono stati dimostrati da diversi studi effettuati recentemente sia su reperti metallici che su scorie [5-6].

3 – Risultati

Si riportano di seguito per entrambi i campioni analizzati:

- Le informazioni tes-

surali, e lo stato di conservazione del metallo, come rilevabile dai dati OM e SEM-EDS;

- Le indagini chimiche (SEM-EDS ed EPMA, All. 6.1 e 6.2);

3.1 - Campione PdV-AI

Lo studio della sezione lucida in microscopia ottica (OM) ha rilevato che il campione prelevato dall'alabarda è costituito da metallo sano che, quindi, può essere considerato rappresentativo della composizione del reperto (Fig.2a-b); solo lungo i bordi esterni del campione sono presenti alcune aree di alterazione da considerarsi superficiali e abbastanza omogenee.

Il campione è costituito da bronzo al 8.5% di stagno con rilevabili quantitativi di nichel (0.35%) e arsenico (circa 0.16%, analisi EPMA, All. 6.2). I tenori medi di zolfo nel metallo sono deducibili dalle analisi areali EDS

(All. 6.1) e sono riconducibili a inclusioni di solfuri di rame del tipo Cu_2S disperse nella fase principale del bronzo (grigio scuro in Fig.2c), caratterizzate da lievi zonature chimiche a ferro. Nella fase principale, inoltre, tramite analisi SEM-EDS è stato possibile individuare piccole segregazioni submicrometriche di piombo, non quantificabile a livello areale in

quanto estremamente sporadiche. Tutti questi dati lasciano dedurre che il rame sia stato ottenuto da mineralizzazioni a solfuri (tipo calcopirite), con associata, seppur in minima quantità, della galena (solfuro di piombo).

Nel complesso non sono state rilevate zonature chimiche nella lega che si presenta estremamente o-

mogenea e, questo, unitamente alla forma allungata dei solfuri e alla loro distribuzione orientata suggerisce una lavorazione sistematica della lega per battitura. Ulteriori evidenze sono la corrosione a bordo grano e quella che colpisce preferenzialmente lungo le di scorrimento (linee nere parallele fra loro).

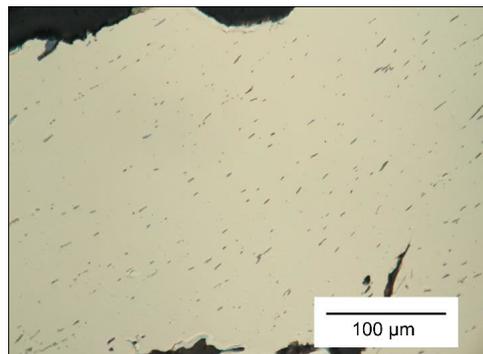
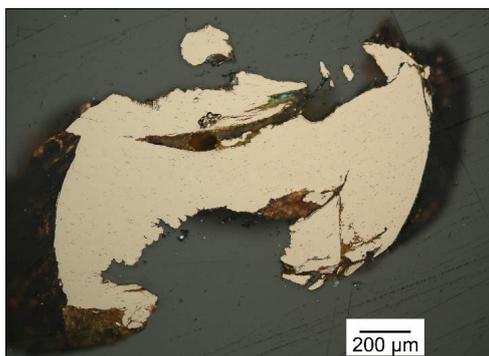


Fig. 2a – Immagine RL-OM del campione PdV-Al. In rosa la fase metallica principale, sui bordi aree affette da alterazione.

Fig. 2b – Immagine RL-OM. Si notano le inclusioni di solfuri di Cu e Fe (grigi) dispersi in fase α (rosa).

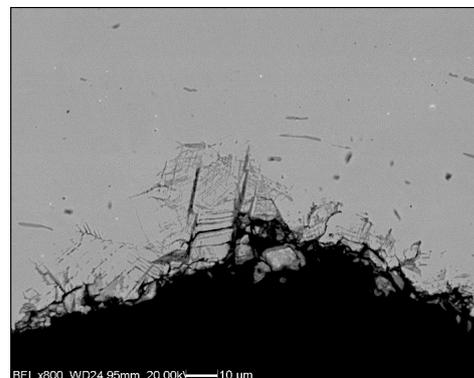
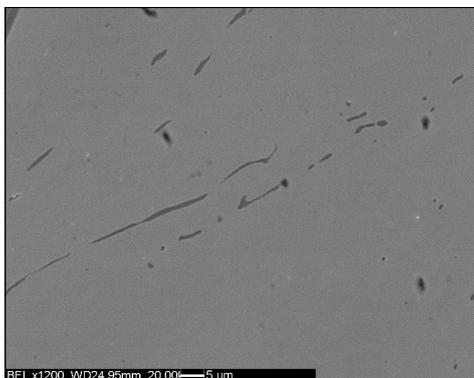


Fig. 2c – Immagine SEM-BSE del campione PdV-Al. Si notano l'omogeneità composizionale della fase α (grigia), la presenza di numerose inclusioni di solfuri di Cu (grigio scuro).

Fig. 2d – Immagine SEM-BSE di una zona di bordo del reperto. Si nota la presenza di fratture (nere) che colpiscono le aree intergranulari e le linee di scorrimento che si formano quando un manufatto è sottoposto a lavorazione per battitura e riscaldamento.

3.2 - Campione PdV-Lan

L'osservazione preliminare della sezione lucida del frammento prelevato dalla cuspidata di lancia ha messo in evidenza metallo non alterato che, quindi, può essere considerato rappresentativo della composizione del reperto (Fig.3a-b).

Dalle analisi SEM-EDS

e EPMA è possibile affermare che il metallo è un bronzo con Sn al 5.7% (analisi areale, All 6.1) con significative quantità di Sb (1.00%), As (0.39%), Ag (0.77%) e tracce di Ni, al limite di rilevabilità (EPMA in All. 6.2). Oltre a piccoli solfuri del tipo Cu₂S (grigio scuro in Fig.3c), generalmente delle dimensioni di 10-15 µm, nella fase α sono

finemente disperse anche segregazioni polimetalliche sub-micrometriche a base di Pb e Pb-Sb (Fig.3c).

In Fig. 3b, è evidente la presenza di grani di grandi dimensioni, con geminati al loro interno. La struttura sembra essere abbastanza regolare che conferma una lavorazione, anche se non eccessiva. Questo, congiun-

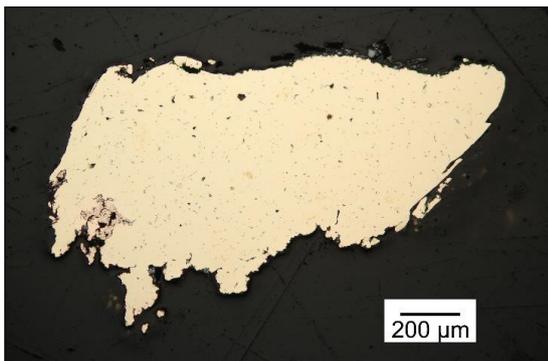


Fig. 3a - Immagine OM del campione prelevato campione PdV-Lan.

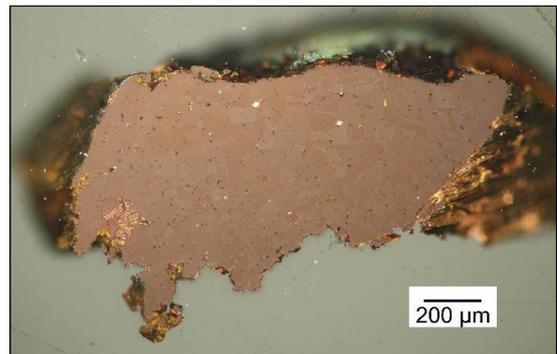


Fig. 3b - Immagine RL-OM a nicols incrociati dove si nota la struttura granulare della lega.

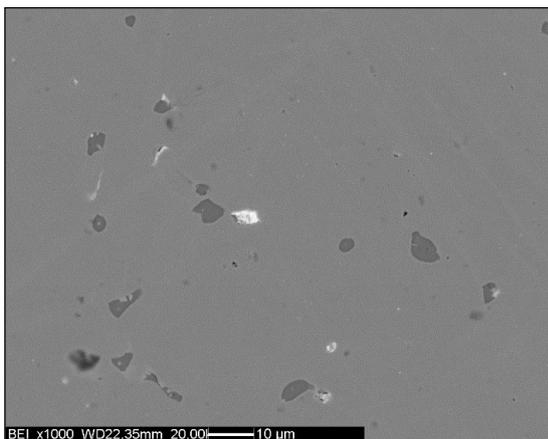


Fig.3c - Immagine SEM-BSE in cui sono dispersi solfuri del tipo Cu₂S (grigio scuro) e le segregazioni polimetalliche (bianche).

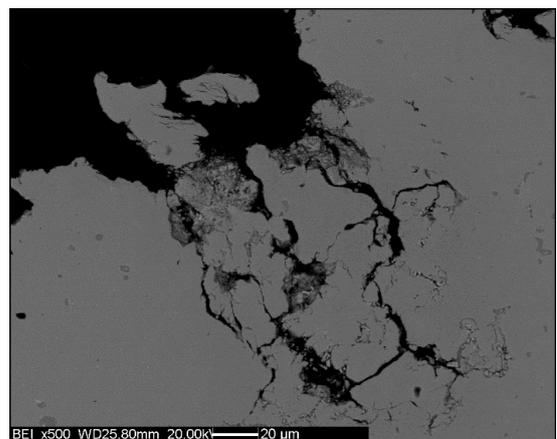


Fig. 3d - Immagine SEM-BSE, degli effetti della corrosione della lega che avviene preferenzialmente lungo il

Questo, congiuntamente alla presenza maggioritaria di solfuri globulari e solo talvolta di forma allungata, potrebbe suggerire che dopo un lavoro di battitura sia avvenuto un riscaldamento, tale da permettere la ricristallizzazione o che sia stata eseguita una leggera battitura a caldo.

4 – Riassunto delle analisi isotopiche

I valori dei rapporti isotopici del piombo determinati per i reperti in studio sono riassunti in **All. 6.3**, con l'errore a $\pm 2SE$.

Per l'interpretazione della provenienza del metallo i risultati ottenuti sono stati preliminarmente processati con il Test Euclideo, che permette di verificare nello spazio tridimensionale la distanza minima tra l'oggetto misurato (incognito) e i tutti i dati delle mineralizzazioni cuprifere contenuti nel database AAcP. Sulla base del

“ranking” ottenuto, i dati isotopici dei reperti sono quindi confrontati con i depositi che, oltre ad essere matematicamente più probabili, sono anche geochimicamente compatibili con quanto riscontrato durante le analisi.

Per maggiore chiarezza, si preferisce discutere separatamente le provenienze dei due reperti in esame.

PdV-AI

Le analisi chimiche hanno rilevato che l'alabarda (PdV-AI) è un bronzo caratterizzato dalla presenza di Ni e As, il cui segnale isotopico ricade esattamente ai margini della nuvola di punti delle mineralizzazioni sudalpine del Trentino Alto Adige-Veneto (AATV) e delle Alpi Apuane (Fig. 4 a - b).

L'interpretazione più plausibile è che si tratti di rame trentino, in accordo con l'utilizzo come materia prima di calcopirite, materiale da cui, secondo le analisi chimiche e microstrutturali, deriva il rame utilizzato per la

manifattura dell'alabarda.

Le tracce di Ni ed As riscontrate nella lega non sono incompatibili con la mineralogia dei depositi AATV, e frequentemente metalli prodotti con rame Trentino hanno impurezze di questi elementi. Non si può comunque escludere in linea teorica una potenziale parziale miscela tra il rame proveniente dalle miniere Alpine dell'AATV e il rame di qualche altra località con rame nichilifero/arsenioso, come ad esempio alcune località Slovacche o i depositi del Mitterberg [7].

PdV-Lan

Le analisi chimiche condotte sul microcampione prelevato dalla cuspide di lancia indicano che il manufatto è composto da rame che deriva da smelting di minerali solfuri tipo fahlerz, data la spiccata presenza di Sb, As, Ag e Ni.

Come si può vedere dai diagrammi in Fig.5, il segnale isotopico della cuspidi di lancia (in rosso) risulta essere estremamente diverso da quello dell'alabarda, e colle-

gando, non solo gli aspetti isotopici, ma anche quelli composizionali, l'ipotesi principale in questo caso vede come probabile zona di provenienza l'area mineraria

Centro Europea, in particolare i depositi dell' Erzgebirge [8]. Esiste una minor probabilità che il rame provenga dai depositi a solfuri misti della Slovacchia [9].

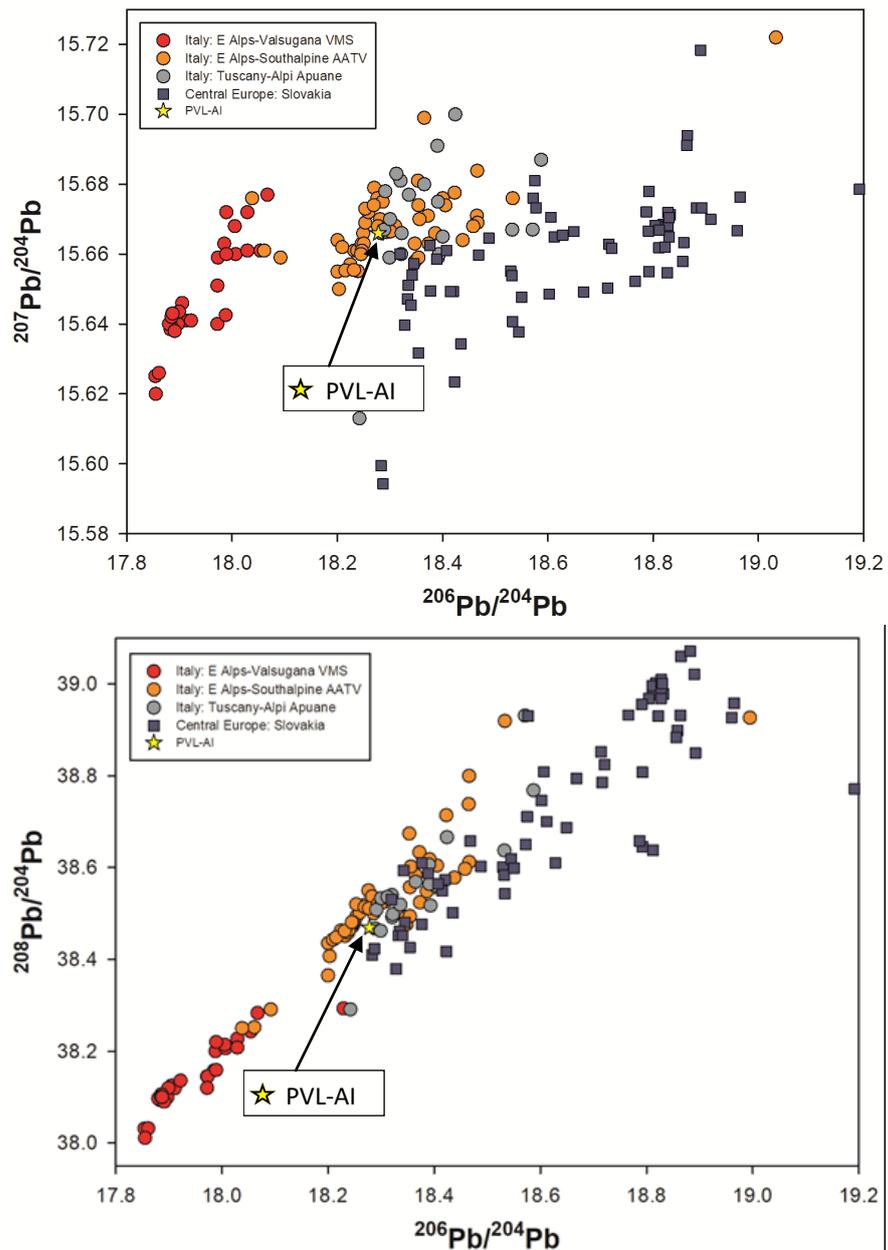


Fig.4 - (a) Diagramma dei rapporti isotopici $^{207/204}Pb$ vs $^{206/204}Pb$ e (b) diagramma dei rapporti isotopici $^{208/204}Pb$ vs $^{206/204}Pb$; per l'alabarda analizzata (stella gialla) confrontata con le mineralizzazioni delle Alpi Orientali, della Toscana e dell'Europa Centrale (Slovacchia)



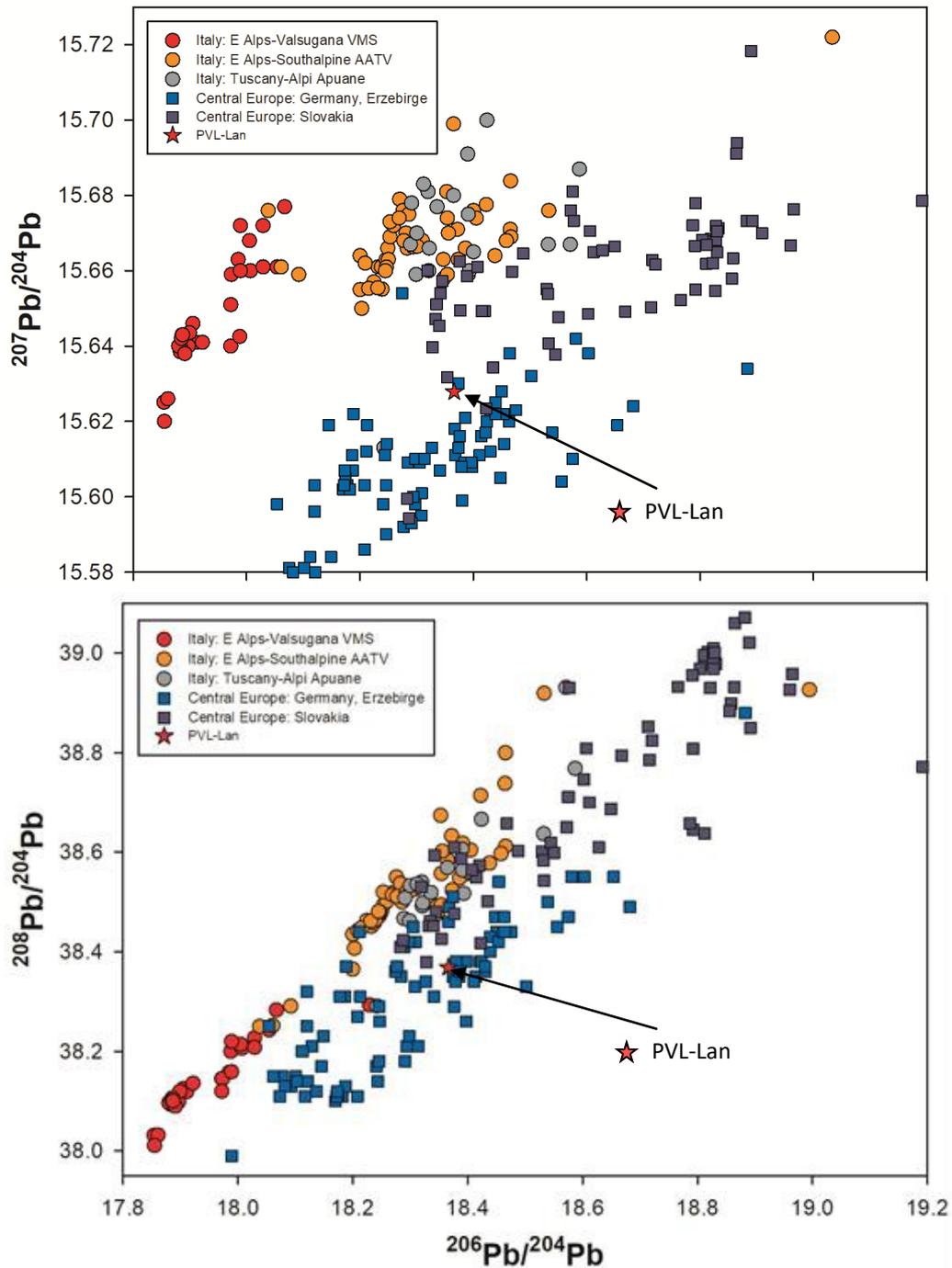


Fig.5 - (a) Diagramma dei rapporti isotopici $^{207}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}/^{204}\text{Pb}$ e (b) diagramma dei rapporti isotopici $^{208}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}/^{204}\text{Pb}$; per la cuspidi di lancia analizzata (stella rossa) confrontata con le mineralizzazioni delle Alpi Orientali, della Toscana e dell'Europa Centrale (Slovacchia e Erzgebirge)

5 – Bibliografia

- [1] F. Tamis, "Volume I," in *Storia dell'agordino*, N. S. Editore, Ed. 1978, p. 377.
- [2] I. M. Villa, "Lead isotopic measurements in archeological objects," *Archaeol. Anthropol. Sci.*, vol. 1, no. 3, pp. 149–153, Sep. 2009.
- [3] Alpine Archeocopper Project, "<http://geo.geoscienze.unipd.it/aacp/welcome.html>."
- [4] G. Artioli, C. Canovaro, P. Nimis, and I. Angelini, "LIA of Prehistoric Metals in the Central Mediterranean Area: A Review," *Archaeometry*, p. arcm.12542, Mar. 2020.
- [5] G. Artioli, P. Nimis, Guppo ARCA, S. Recchia, M. Marelli, and B. Giussani, "Geochemical links between copper mines and ancient metallurgy: the Agordo case study.," *Rend. Online Soc. Geol. It.*, vol. 4, pp. 15–18, 2008.
- [6] P. Nimis, "Some remarks on the use of geochemical tracers for metal provenancing," in *Late Roman Glazed pottery in Carlino and in Central-East Europe*, Oxford: BA., Magrini C, Ed. 2010, pp. 3–9.
- [7] E. Pernicka, J. Lutz, and T. Stöllner, "Bronze Age Copper Produced at Mitterberg, Austria, and its Distribution," *Archaeol. Austriaca*, vol. 1, pp. 19–56, 2016.
- [8] E. Niederschlag, E. Pernicka, T. Seifert, and M. Bartelheim, "The Determination of Lead Isotope Ratios by Multiple Collector Icp-MS: A Case Study of Early Bronze Age Artefacts and their Possible Relation With Ore Deposits of the Erzgebirge*," *Archaeometry*, vol. 45, no. 1, pp. 61–100, Feb. 2003.
- [9] M. Schreiner, "Erzlagerstätten im Hronal, Slowakei. Genese und Prähistorische Nutzung.," in *Forschungen zur Archäometrie und Altertumswissenschaft*, vol. 3, M. L. Verlag, Ed. Rahden/Westf., 2007.