



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE
Direttore Prof.ssa Cristina Stefani

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**Studio dell'antico sito metallurgico di Misérègne
(Fénis, AO): la miniera, le scorie**

Relatore: Prof.ssa Silvana Martin
Correlatore: Prof. Paolo Nimis

Laureando: Luca Toffolo

ANNO ACCADEMICO 2012 / 2013

Indice

Abstract	pg. 5
Introduzione	pg. 7
Capitolo 1 – Il distretto minerario della Zona Piemontese e la miniera di Lovignanz	
1. 1. La Falda Piemontese dei calcescisti con pietre verdi	pg. 9
1. 2. Le mineralizzazioni della Falda Piemontese	pg. 11
1. 2. 1 Le mineralizzazioni a solfuri di Fe-Cu	pg. 12
1. 2. 2. La miniera di Lovignanz	pg. 15
1. 3. Considerazioni conclusive	pg. 18
Capitolo 2 – Il sito di Misérègne	
2. 1. Descrizione del sito e notizie storiche	pg. 19
2. 2. Considerazioni conclusive	pg. 22
Capitolo 3 – La metallurgia estrattiva del rame	
3. 1. Inquadramento	pg. 23
3. 2 Il processo metallurgico	pg. 23
3. 2. 1. Arrostimento dei solfuri	pg. 24
3. 2. 2. Fusione di concentrazione	pg. 24
3. 2. 3. Conversione	pg. 28
3. 2. 4. Affinazione termica	pg. 29
3. 3. Conclusioni	pg. 30
Capitolo 4 – Le scorie di Misérègne	
4. 1. Le scorie	pg. 31
4. 2. Metodologie e strumenti	pg. 35
4. 3. Le scorie grossolane	pg. 37
4. 3. 1. La fase ossido-silicatica	pg. 37
4. 3. 2. La metallina	pg. 46
4. 4. Le scorie massicce	pg. 59
4. 4. 1. La fase ossido-silicatica	pg. 59

4. 4. 2. La metallina	pg. 63
4. 5. Le scorie piatte	pg. 67
4. 5. 1. La fase ossido-silicatica	pg. 67
4. 5. 2. La metallina	pg. 71
4. 6. Discussione dei dati chimico-mineralogici	pg. 72
Capitolo 5 – Geotermometria delle scorie	
5. 1. Geotermometria	pg. 81
5. 2. Discussione dei dati geotermometrici	pg. 89
Conclusioni	pg. 90
Ringraziamenti	pg. 93
Bibliografia	pg. 95
Appendice	
A. 1. Le datazioni al radiocarbonio	pg. 105
A. 2. I campioni di scorie	pg. 106

Abstract

Mining operations in the Aosta Valley ended in 1979, when the Cogne Mine was abandoned. However this territory preserves the traces of an ancient mining activity. In 1776 Nicolis de Robilant recognized the Roman mining-style in the Servette Mine, in Saint-Marcel Valley (AO). The first attempt to demonstrate archaeometrically the Roman origin of the Servette Mine was carried by Tumiati *et al.* (2005) However they only obtained High Medieval ages by radiocarbon dating of charcoal fragments included in metallurgical slags. Further ^{14}C dating of metallurgical slags from the site of Misérègne (Fénis, AO) was documented in my bachelor thesis. Calibrated ages for the metallurgical activity responsible of the slag production are between the 4th and the 1st century BC (see appendix A. 1.; Toffolo *et al.*, in print), which predate the Roman conquer of the Aosta Valley, dated to 25 B.C. These are the oldest ages ever obtained on metallurgical slags in the Aosta Valley.

The aim of this thesis is to characterize for the first time the metallurgical slags from Misérègne by the mineralogical and petrological point of view, following the same approach as in previous studies on ancient slags by Saez *et al.* (2003), Tumiati *et al.*, (2005) and Addis (2013).

This thesis starts with a general outline of the mining district of the Piedmont Zone in the Aosta Valley, which metallurgical activity in Misérègne is directly linked to; in the next chapter, an overview of the extractive metallurgy of copper, necessary to introduce slags, is then provided; the thesis ends with a geothermometrical study applied to the slags, which combined with the mineralogical and microtextural observations, allowed me to gain information on the adopted metallurgical technologies.

Introduzione

L'attività mineraria in Valle d'Aosta si è conclusa nel 1979 con la chiusura della miniera di Cogne (Lorenzini, 1995). Tuttavia il territorio conserva tuttora le tracce di uno sfruttamento più antico. Il cavaliere Nicolis de Robilant, ispettore generale delle miniere degli Stati Sardi, nel 1756 visitò la miniera di rame di Servette nel vallone di Saint-Marcel (AO) riconoscendo un'impronta romana negli scavi minerari (*“La fattura degli scavi antichi, l'estensione, l'ordine ammirabile [...] il tipo di metodi utilizzati fanno ben conoscere l'opera dei romani; Robilant, 1788*). Per la ricerca di prove archeometriche a supporto di un'ipotetica origine romana della miniera di Servette si è dovuto attendere gli studi di Tumiati *et al.* (2005) che, tramite la datazione delle scorie metallurgiche con il metodo del ^{14}C applicato ai frammenti di carbone di legna loro associati, hanno dimostrato uno sfruttamento quantomeno alto-medioevale del giacimento. Ulteriori datazioni al radiocarbonio sono quelle documentate nel mio lavoro di tesi triennale, eseguite su un paio di frammenti di carbone di legna estratti da scorie metallurgiche provenienti dall'imponente deposito di Misérègne (Fénis, AO), del quale per altro si hanno scarse notizie storiche. Le età calibrate ottenute collocano l'attività metallurgica responsabile della produzione delle scorie in un periodo compreso tra il IV e il I secolo a.C. (si veda l'appendice A. 1.; Toffolo *et al.*, in corso di stampa) e pertanto precedente la conquista romana della Valle d'Aosta, avvenuta nel 25 a.C. Si tratta di fatto delle più antiche età finora ottenute su scorie metallurgiche in Valle d'Aosta.

Questa tesi di laurea si propone di caratterizzare dal punto di vista della mineralogia e della petrologia le scorie di Misérègne, mai state oggetto di studio, indagandole con le metodologie proprie delle suddette discipline, seguendo lo stesso approccio di precedenti studi su scorie antiche (p. es. Saez *et al.* (2003), Tumiati *et al.* (2005) e Addis (2013)).

La tesi si apre con alcune indicazioni introduttive inerenti il distretto minerario valdostano della Zona Piemontese dei calcescisti con pietre verdi, alle cui miniere è direttamente collegata l'attività metallurgica di Misérègne; viene poi presentato un quadro generale della metallurgia estrattiva del rame necessario per introdurre e contestualizzare le scorie, descritte dettagliatamente nel capitolo

successivo; chiude il lavoro uno studio di geotermometria applicata alle scorie, con la quale si cerca di ricavare ulteriori informazioni tecnologiche.

Combin. L'Unità del Combin è formata da rocce ofiolitiche caratterizzate da un'impronta metamorfica alpina in prevalente facies scisti blu/scisti verdi e da spesse successioni di flysch cretacei metamorfosati e trasformati in calcescisti. Nell'alta Valtournanche, l'Unità del Combin è associata ad un'unità priva di ofioliti e costituita da metasedimenti permo-mesozoici fortemente trasposti e di origine continentale (unità Pancherot-Cime Bianche–Bettaforca; Dal Piaz, 1992). L'Unità ofiolitica Zermatt-Saas è costituita da una tipica sequenza oceanica con prevalente impronta metamorfica eoalpina di alta pressione (eclogitica). Essa comprende grandi corpi di serpentiniti e metagabbri e scarsi metasedimenti; è contraddistinta nella parte basale dalla presenza di quarziti manganesifere (Cignana, Valtournanche; Dal Piaz *et al.*, 1979).

A sud della faglia Aosta-Col di Joux-Ranzola (sigla “AR”, in **Figura 1**), la Falda Piemontese è composta da unità ofiolitiche ad affinità oceanica ed impronta metamorfica eoalpina eclogitica, analogamente all'unità Zermatt-Saas. Esse costituiscono il substrato tettonico dei lembi Austroalpini (africani) meridionali, caratterizzati da impronta metamorfica alpina di alta pressione. Datazioni radiometriche hanno dato età eoceniche sia per le rocce ofiolitiche (Dal Piaz *et al.*, 2001), sia per i metasedimenti associati alle ofioliti, sia per gneiss eclogitici del Monte Emilius (Dal Piaz, *et al.*, 2001).

Nel settore meridionale della Valle d'Aosta, la Falda Piemontese è caratterizzata dalla presenza del massiccio serpentinitico del Monte Avic, una delle unità ultramafiche più vaste della Falda Piemontese delle Alpi Occidentali: si estende dalla Val Clavalité alla testata della valle di Champorcher. Esso è costituito prevalentemente da peridotiti serpentinite, (caratterizzate da associazioni mineralogiche a olivina, Ti-clinohumite, diopside e magnetite) comprendenti abbondanti intercalazioni di cloritoscisti mineralizzati a magnetite (p. es. le miniere del Lago Gelato) e filoni rodingitici. Alle rocce ultramafiche si associano, soprattutto nei settori marginali orientale ed occidentale del massiccio, alcuni corpi di metagabbri eclogitici, metabasalti e rare sequenze di metasedimenti (calcescisti, micascisti, quarziti e marmi). Altri litotipi della sequenza ofiolitica ad affinità oceanica affiorano nei settori esterni al massiccio serpentinitico, in Val Clavalité, Val di Savoney, Valle di Champorcher ed in valle di Saint-Marcel. Essi sono rappresentati da Fe-Ti metagabbri eclogitici, a grana grossa e struttura gabbriaca preservata; Mg-

metagabbri con struttura massiccia, flaser o milonitica; metabasalti presenti sia in facies eclogitica ben preservata, sia con abbondante albite porfiroblastica ed epidoto di retrocessione metamorfica, sino alla formazione di vere e proprie prasiniti; cloritoscisti a granato, cloritoide, mica bianca, glaucofane. Questi ultimi sono strettamente associati a glaucofaniti granatifere (metabasalti) e possono includere importanti concentrazioni di solfuri a Cu-Fe.

Le sequenze di copertura sedimentaria sopra-ofiolitiche (calcescisti *sensu lato*) sono contraddistinte, in questa parte della Valle d'Aosta, da quarziti manganesifere basali, marmi grigi a grana fine e marmi giallastri a granato; calcescisti, a prevalente impronta metamorfica eoalpina eclogitica.

Tra le scaglie di ofioliti eclogitiche si interpongono, nell'area di Cogne, rocce carbonatiche triassico-giurassiche di margine continentale (Fascio di Cogne) e, poco più a est, successioni a prevalenti calcescisti e subordinate prasiniti prive di relitti eclogitici (Dal Piaz *et al.*, 2010).

1. 2. Mineralizzazioni della Falda Piemontese

Nelle rocce ofiolitiche della Valle d'Aosta sono presenti numerose miniere, mineralizzazioni ed indizi di mineralizzazione (**Figura 2**) di cui sono state distinte le seguenti tipologie: (1) a magnetite entro le rocce ultramafiche; (2) a solfuri di Fe-Cu generalmente associate a rocce mafiche, quarziti e più raramente a serpentiniti; (3) a Mn concentrate in quarziti e micascisti; (4) ad amianto e talco (Bottino *et al.*, 1975). Le mineralizzazioni sono state indicate e accuratamente descritte da P. Castello (Castello, 1981, 1995). Le mineralizzazioni storicamente più importanti per la produzione di metalli sono quelle a magnetite e a solfuri di Fe-Cu. In questo lavoro verrà solamente trattata la seconda categoria.

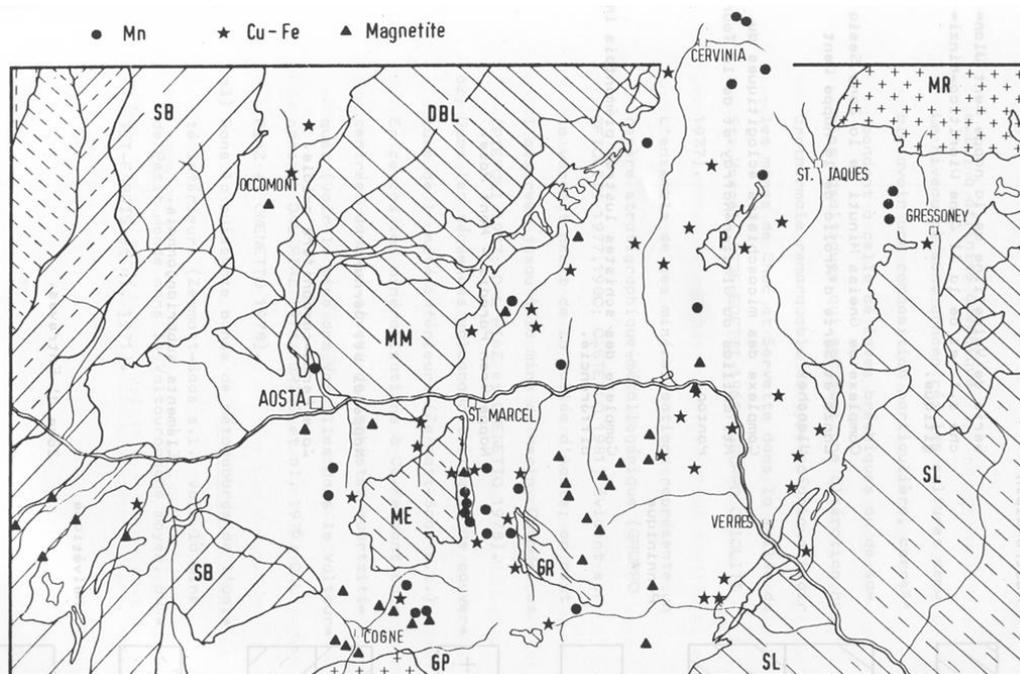


Figura 2. Le mineralizzazioni a rame, ferro e manganese della Falda Piemontese in Valle d'Aosta (Castello,1981).

1. 2. 1. Mineralizzazioni a solfuri di Fe-Cu

Nella falda ofiolitica Piemontese, a sud della Dora Baltea, sono note le miniere di solfuri di Herin, Barma de Rovaz e Bellecombe ed il comprensorio di Saint-Marcel-Val Clavalité con le famose miniere di Chuc-Servette, Lovignanaz, Tramail la Rossa e Grand Alp. Sono situate all'interno di rocce a chimismo basico (glaucofaniti e cloritoscisti), derivate da materiale basaltico o gabbrico che ha interagito in varia misura con soluzioni idrotermali e acqua marina, o in quarziti di origine organica (meta-radiolariti) e/o idrotermale. Le mineralizzazioni a Fe-Cu sono originate da processi di arricchimento e precipitazione di alcuni elementi chimici (ad esempio Fe, Mn, Cu) lisciviati dalle rocce basiche da fluidi idrotermali alimentati da circuiti profondi e che fuoriuscivano in zona di dorsale oceanica. I maggiori giacimenti di solfuri sono stati descritti da Huttenlocher (1934), Debenedetti (1965) e altri ricercatori. Natale (1969) riconobbe anche relitti di pirite colloforme pre-metamorfica entro blasti di pirite in mineralizzazioni a solfuri della Falda Piemontese. Tartarotti (1988) analizzò le rocce che includono le mineralizzazioni a solfuri della valle di Saint-Marcel e Martin *et al.* (1990) analizzarono anche i minerali metallici evidenziando strutture di essoluzione nell'ilmenite (ilmeno-ematite). Le

mineralizzazione a solfuri sono raramente associate alle serpentine (M. Ander) o a metagabbri (Pietit Monde).

La miniera più nota è quella di Herin situata sulla sinistra idrografica del torrente Chalamy, alle pendici del monte Tête-du-Filon. I lavori si sviluppano tra le quote 1373 m e 1810 m. La mineralizzazione si estende in superficie per circa 1 km e comprende oltre a Herin tre affioramenti principali (Castello 1981): Moline (quota 1810 m), Montjovet (q. 1673 m) e Comba Wargney (q. 1373). Tra queste, Montjovet è la mineralizzazione principale, estesa tra i torrenti Valcrosa e Mont-Lyan. La mineralizzazione è costituita da pirite prevalente associata a calcopirite. La pirite si presenta in ammassi lenticolari e straterelli in cui forma aggregati di cristalli subrotondeggianti del diametro fino ad 1 cm, cui si associano calcopirite e blenda interstiziali e magnetite tardiva. La calcopirite cementa le fratture dei porfiroclasti di granato insieme a blenda e magnetite. Nella matrice quarzosa vi sono magnetite, ilmenite e subordinata ematite, ma sono stati segnalati localmente anche rame nativo, bornite e pirrotina. Le rocce incassanti i banchi quarzosi mineralizzati sono costituiti da scisti a glaucofane e a cloritoide. La miniera di Herin ha raggiunto la massima produzione nel 1905 con 11.000 t/a (Dal Piaz e Omenetto, 1978; Castello, 1981).

Altre miniere sono: la miniera di Pailleron che consiste in una galleria lunga 15 m che venne scavata sotto la miniera di Herin (Lorenzini, 1995) entro colritoscisti a talco e granato; la miniera di calcopirite di La Balme (Montjovet) situata entro cloritoscisti granatiferi sul versante E del monte de l'Ouille e la miniera di Barma de Rovaz. Quest'ultima è situata sulla sinistra idrografica della valle del torrente Chalamy a tra le quote 1865-1875 m e consta di due gallerie situate a monte del sentiero che collega Praz-Oursier al Lac Gelé. La foliazione immerge verso NE ed è interrotta da numerose fratture. Presumibilmente le gallerie furono scavate per la ricerca di ferro-rame ma furono utilizzate successivamente come cave per pietre da macina.

La miniera di Bellecombe include la miniera omonima e le mineralizzazioni di Praz-Négoz-Désot, Praz-Grain e quelle site tra q. 1170 e 1340 tra i torrenti Moriolaz e Pessey che furono coltivate fino al XVIII secolo. Le mineralizzazioni sono incluse entro glaucofaniti a granato, cloritoscisti, talcoscisti, livelli di quarziti a granato e solfuri. Altre mineralizzazioni sono segnalate nel vallone di Valmerianaz e nella zona di Arnad (Castello, 1981).

A nord e ad est del Monte Emilius, entro le ofioliti, sono presenti le miniere di Lovignanz (Fénis; di cui si parlerà nel paragrafo seguente), Servette-Chuc (Saint-Marcel), Etabloz (Brissogne) e altri indizi di mineralizzazione nel vallone di Laures e all'Alpe Salé (Saint-Marcel).

Le miniere di Chuc e Servette sono caratterizzate da una serie di imbocchi tra localizzati tra le quote 1283 m e 1443 m sulla sinistra del vallone di Saint-Marcel noti come miniera di Chuc, e una serie di imbocchi tra le quote 1717 m e 1890 m sulla destra idrografica conosciuti come miniera di Servette. Servette fu presumibilmente coltivata sin dall'epoca romana per il rame (Robilant, 1788), mentre lo sfruttamento di Chuc iniziò nel XVIII secolo (Lorenzini, 1995). La mineralizzazione a solfuri di ferro e rame è concentrata in lenti con spessori variabili tra 1,5 e 8 m entro livelli di glaucofaniti, talcoscisti, cloritoscisti a granato e cloritoide, e talora anche in quarziti (Martin *et al.*, 2008). La paragenesi metallica è data da pirite, calcopirite, ilmenite, rutilo, ematite, magnetite, blenda, bornite, digenite, pirrotina, marcasite, mackinawite (Krutow-Mozgawa, 1988; Tartarotti 1988; Martin *et al.*, 2004). Anche la Val Clavalité, a est della valle di Saint-Marcel e parallela ad essa, comprende numerose mineralizzazioni che furono sfruttate prevalentemente per l'estrazione del rame, come testimoniato dagli imponenti cumuli di scorie di Misérègne (oggetto di questa tesi). La miniera di Lovignanz è sicuramente la più importante della Val Clavalité e data la sua vicinanza al sito metallurgico di Misérègne, verrà trattata separatamente nel prossimo paragrafo.

Sempre in Val Clavalité, 500 m a S della località Tramail la Rossa, entro le stesse litologie, tra le quote 1450 e 1500 m è presente una miniera di calcopirite e pirite entro cloritoscisti granatiferi e quarziti a granato. Un'altra mineralizzazione analoga si trova entro un livello di cloritoscisti al contatto tra calcescisti e serpentine presso la Grand Alp a W del Monte Rafray. Indizi di mineralizzazione a calcopirite e bornite in metabasiti sono noti a Col Fenis e a La Cengla (Champorcher; Castello, 1981). Quest'ultima mineralizzazione è sviluppata lungo un contatto serpentinite/calcescisti e consiste in vene di quarzo, calcite e solfuri.

Altre miniere di solfuri di rame e ferro sono segnalate da Castello (1981) e Lorenzini (1995) ad Arnad, Stolemberg, Challant Saint-Victor, Challant Saint-Anselme, Mont Ros (Ayas), Torgnon (Petit-monde), Schelbete (Gressoney la

Trinité), in valle d'Ollomont (Ollomont), de la Balme (Montjovet), Ecloseur (Cogne). Si tratta sempre di mineralizzazioni idrotermali associate a rocce mafiche (cloritoscisti, glaucofaniti, metagabbri).

1. 2. 2. La miniera di Lovignanaz

L'antica miniera di Lovignanaz (Fénis, AO), conosciuta anche con il nome di Molina o *Mollère*, (Gerbore, 2000 e riferimenti ivi riportati), è ubicata a WNW dell'abitato di Marqueron presso il ripido fianco sinistro della Val Clavalité (**Figura 4**), tipica valle di modellamento glaciale tributaria di destra della valle della Dora Baltea, e percorsa dall'omonimo torrente. Oggetto di coltivazione era una mineralizzazione a solfuri di rame e ferro, calcopirite e pirite rispettivamente, in disseminazioni e lenti di minerale massivo, con uno spessore massimo di circa 2-3 m e un tenore di Cu valutato al 2% in un documento del 1948 (Castello, 2000 e riferimenti all'interno; Piccoli *et al.*, 2007). La pirite forma blasti (fino a 1 mm) rotondeggianti che spesso includono piccoli individui anedrali di bornite, sovente associati a calcopirite (**Figura 3**). La calcopirite è allotriomorfa interstiziale tra le fasi silicatiche e riempie le fratture della pirite.

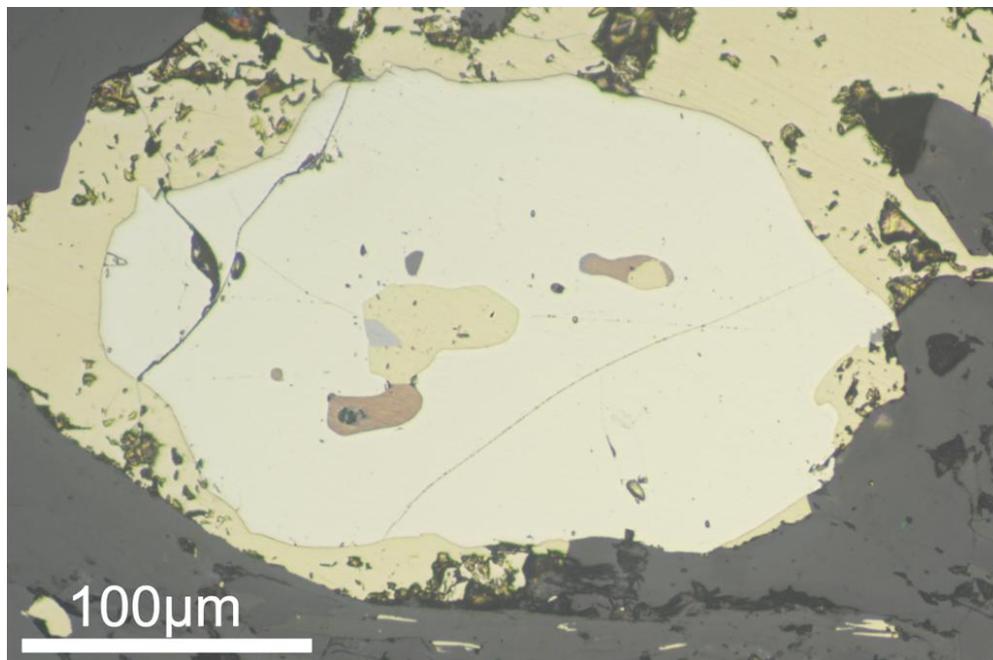


Figura 3. Blasto di pirite che include bornite, calcopirite e magnetite. Il cristallo è circondato da calcopirite allotriomorfa. Mineralizzazione al contatto tra un livello di glaucofanite e una banda di cloritoscisto. Miniera di Lovignanaz. Fotografia scattata al microscopio ottico in luce riflessa polarizzata; nicol paralleli.

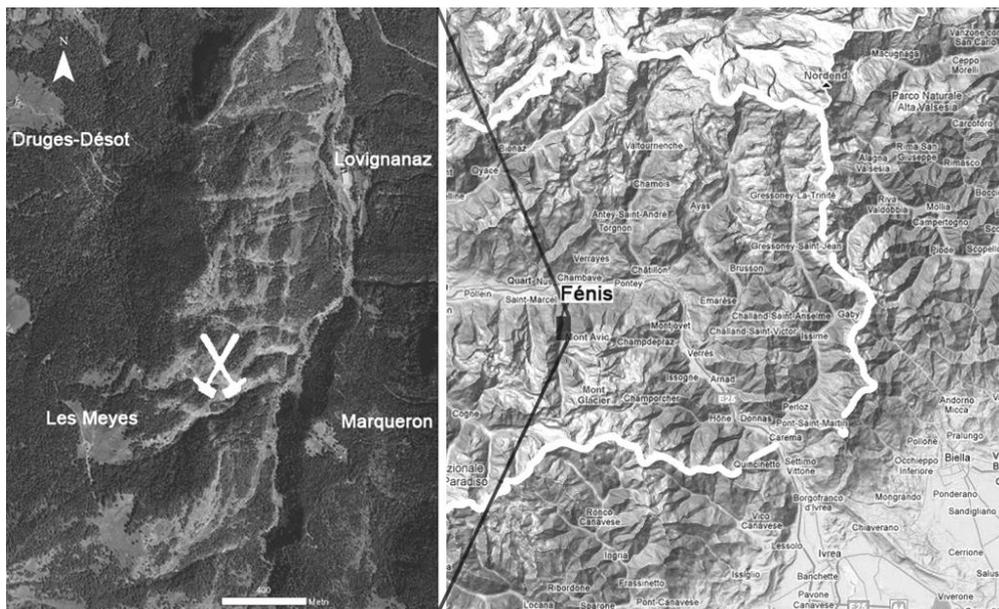


Figura 4. Posizione geografica del sito minerario di Lovignanz. Fonte delle immagini: a sinistra, <http://it.bing.com/maps/>; a destra, <http://maps.google.it>.



Figura 5. (1) Macina presso la cava di Mollière, situata a fianco delle gallerie a quota 1425 m. (2) Imbocco della galleria a quota 1385 m. (3) Camino armato in legno, situato all'interno della galleria a quota 1350 m. (4) Capanno situato nei pressi dell'argine sinistro del t. Clavalité.

Oltre ai solfuri sono presenti altri minerali metalliferi quali magnetite subedrale o euedrale, ilmenite anedrale e rutilo disperso nei solfuri o incluso nei cristalli di granato. Le rocce ospitanti la mineralizzazione sono rocce a chimismo basico quali cloritoscisti granatiferi a cloritoide, talcoscisti a granato e glaucofaniti a granato con pseudomorfo di mica bianca e epidoto su lawsonite. Diversamente dalle analoghe miniere di Chuc-Servette e Herin la mineralizzazione a solfuri non è mai associata a quarziti.

La coltivazione delle miniere di Lovignanz è documentata per i secoli XVII e XVIII (Gerbore, 2000). Nel 1786 il cavaliere Nicolis de Robilant (1724-1801) redigeva una relazione su alcune miniere valdostane, tra le quali viene menzionata quella di Féris (Robilant, 1786, 1788). I lavori di estrazione vennero interrotti nel 1811 (Gerbore, 2000), per poi essere ripresi più volte nel periodo compreso tra il 1855 e il 1902, quando la concessione decadde (Castello, 2000).

Attualmente, a testimonianza dell'antica attività mineraria, restano, oltre ad alcuni ruderi nascosti dalla vegetazione (**Figura 5, n°4**), gli imbocchi di diverse gallerie, situati in due aree differenti. La prima area è ubicata entro una ripida incisione laterale a ENE dell'alpe di Les Meyes (o Meye): qui si può accedere ad un paio di gallerie situate alle quote di 1350 e 1385 m (**Figura 5, n°2-3**), la prima delle quali è percorribile per diverse decine di metri. Una frana di crollo, verificatasi tra il 2003 e il 2004, ha cancellato l'originario ingresso di un altro tunnel insieme ad altre strutture, tra le quali dei forni di fusione, le cui scorie sono tuttora visibili in un piccolo lembo conservatosi al piede dell'accumulo di frana. Il secondo sito, circa 150 m a SSE del precedente, si trova a 1425 m di quota alla base di una parete rocciosa e conserva le gallerie più antiche: in un documento del XVII secolo il signore di Féris, descrivendo la miniera di *Mollère*, sembra proprio riferirsi a quest'ultimo sito e inoltre afferma che erano stati già effettuati dei lavori in precedenza (Gerbore, 2000).

Poco a valle delle miniere di Lovignanz (circa 4 km verso NNE), sopra vasti depositi di scorie sorge il villaggio di Misérègne.

1. 3. Considerazioni conclusive

La miniera di Lovignanz è analoga ad altre della Zona Piemontese della Valle d'Aosta meridionale, in particolare Herin e Chuc-Servette, sia per quanto riguarda la paragenesi a solfuri sia per la tipologia delle rocce che la ospitano.

Il giacimento di Lovignanz può quindi essere collocato nel contesto delle mineralizzazioni a solfuri massivi vulcanogenici (VMS) associate alla dorsale dell'Oceano Ligure-Piemontese. La rimobilizzazione e la ricristallizzazione delle fasi a solfuri osservate sono legate al successivo metamorfismo alpino, testimoniato dalle associazioni silicatiche di alta pressione tipiche della facies scisti blu con eclogiti. Le litologie di Lovignanz sono del tutto analoghe a quelle descritte da Martin *et al.* (2008) per il vicino complesso minerario di Chuc-Servette. Dunque la provenienza del minerale lavorato a Misérègne per l'estrazione del rame non sembra poter essere attribuita con certezza alla miniera di Lovignanz.

Capitolo 2

Il sito di Misérègne

2. 1. Descrizione del sito e notizie storiche

Misérègne (frazione di Fénis, AO) è un villaggio medievale che sorge sulla porzione apicale destra della conoide del torrente Clavalité, affluente di destra della Dora Baltea. Le sue fondazioni sono in parte impostate su un deposito di scorie che nella porzione nord-orientale del paese (N 45°44'02", E 7°30'31") costituisce un'area rilevata, molto probabilmente soggetta a vari rimaneggiamenti (come comunicatomi personalmente dai proprietari del terreno; **Figura 6**). La località è nota tra gli abitanti con il nome di *Ferrùn*, cioè scoria (Castello, 2000), e tale toponimo compare già in un documento del 1332 (Di Gangi, 1999). Il deposito, secondo quanto riferito da una lettera inviata dall'amministrazione comunale di Fénis alla prefettura di Aosta in risposta ad un questionario inviato l'8 giugno 1908, si stimava che fosse esteso per 3300 m² e spesso mediamente 13 m (Castello, 2000; Gerbore, 2000). Tuttavia questa appare una valutazione in difetto: a partire dalle immagini satellitari utilizzando



Figura 6. Foto aerea della zona orientale dell'abitato di Misérègne. L'area contornata è quella dell'accumulo di scorie rimaneggiate, mentre il deposito si trova sotto le abitazioni. Il segmento rosso indica la direzione del profilo messo in luce dallo scavo nell'estate del 2011 (**Figura 7**). Immagine tratta da: <http://it.bing.com/maps/>.

il programma GIS 3D gratuito GeoViewer 3D^a è stata effettuata una stima dell'area del solo accumulo esposto che è risultata essere di circa 4500 m². Presso tale accumulo nel 2005 sono stati prelevati due campioni di scorie che sono stati datati tramite il metodo del radiocarbonio applicato a due distinti frammenti di carbone di legna, uno per scoria. Le età calibrate ottenute sono: 370-290 a.C. e 200-100 a.C. (**Figura 48**, appendice A. 1.; Toffolo *et al.*, in corso di stampa)

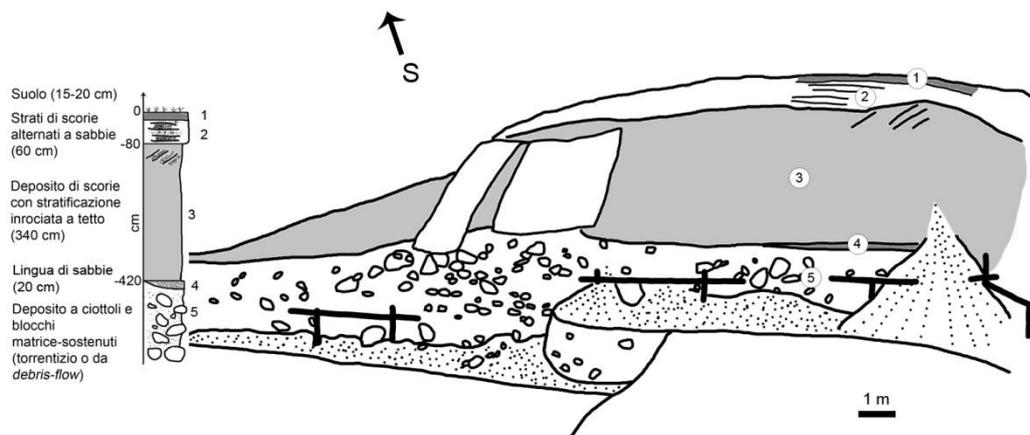


Figura 7. La sezione del deposito di scorie di Misérègne messa in luce durante lo scavo per le fondazioni di un'abitazione (estate 2011). A sinistra è riportata la colonna stratigrafica schematica.

Nell'estate del 2011 uno scavo per le fondazioni di un'abitazione effettuato a qualche decina di metri ad est dell'accumulo ha portato alla luce una sezione integrale e indisturbata del deposito (**Figura 7**), di cui era possibile osservare la terminazione orientale e settentrionale.

^a Software realizzato nell'ambito del progetto transfrontaliero RiskNat e disponibile presso il sito dell'Arpa Piemonte: <http://webgis.arpa.piemonte.it/risknat/>

Si è proceduto dunque a disegnare una sezione stratigrafica e a raccogliere alcuni campioni di scorie da varie profondità privilegiando quanti contenevano frammenti di carbone di legna, allo scopo di poterli successivamente datare tramite il metodo del ^{14}C . Si tenga presente che all'interno delle varie categorie di scorie individuate nel deposito (si veda il paragrafo 4. 1) sono sempre presenti campioni che contengono frammenti di carbone di legna o di legno parzialmente carbonizzato, perciò il criterio di campionamento utilizzato non ha favorito alcune tipologie a discapito di altre.

Purtroppo lo scavo è stato coperto in breve tempo, rendendo impossibile una campionatura di maggior dettaglio e uno studio archeologico parallelo, come era auspicabile fare.

Il deposito nella sezione esposta è spesso al massimo 3,4 m circa, ha una geometria lenticolare con base piana e tetto convesso. Poggia con limite netto ad ovest su una lingua spessa al massimo 20 cm di sabbie verdastre micacee debolmente argillose laminate, e ad est su sedimenti caotici a grossi ciottoli subangolosi e blocchi sostenuti da matrice sabbiosa grossolana, tipici della porzione prossimale di una conoide alluvionale, che fanno supporre una genesi da *debris-flow* o alluvionale di tipo torrentizio. Il deposito di scorie vero e proprio è caratterizzato da tessitura aperta con scarsa matrice sabbiosa e scorie molto angolose di dimensioni variabili da alcuni centimetri ad alcuni decimetri. Nella porzione superiore è evidente una stratificazione incrociata data dall'alternanza di strati di 15-20 cm a scorie prevalenti (con dimensioni medie di 2-4 cm e massime di 7 cm) con tessitura aperta o parzialmente aperta e di strati lenticolari di sabbie ghiaiose spessi al massimo 15 cm, costituiti a loro volta da alternanze di sabbie medie di colore grigio scuro con scorie immerse nella matrice e di livelli in cui le scorie sono più abbondanti. La stratificazione immerge verso N80 con un'inclinazione di 30° . La presenza di stratificazione incrociata in tali depositi artificiali non è inusuale (Bachmann, 1982) e come nel caso naturale può indicare la direzione di "trasporto" o, per meglio dire, la direzione secondo cui il materiale è stato scaricato. In corrispondenza della parte sommitale dell'accumulo di scorie si passa con una discordanza angolare a strati immergenti verso nord con un angolo di 35° costituiti da sabbie limose grigio scuro che contengono scorie matrice-sostenute e che si alternano a un paio di strati di scorie a tessitura parzialmente aperta. Lo spessore totale di quest'ultima

porzione è di circa 60 cm. Infine il tutto è infine ricoperto da uno strato di 15-20 cm di *colluvium* e suolo.

2. 2. Considerazioni conclusive

E' ragionevole supporre che l'attività metallurgica non fosse praticata nelle immediate vicinanze della miniera, ma nel fondovalle, probabilmente in prossimità di importanti vie di comunicazione. Ad ulteriore supporto di questa ipotesi c'è il fatto che situazioni analoghe sono documentate nel periodo compreso tra il XVII e il XIX secolo per altre località valdostane (Nicco, 1987). Se da un lato l'intensa urbanizzazione del sito di Misérègne non permette di determinare l'ubicazione di eventuali resti di forni o di opere correlate, dall'altro i depositi di scorie intercalati nei sedimenti alluvionali sono ben conservati.

Capitolo 3

La metallurgia estrattiva del rame

3. 1. *Inquadramento*

La metallurgia estrattiva è l'insieme di procedimenti volti a ricavare dal minerale utile (*ore*) il metallo desiderato. Essa è suddivisibile in tre principali branche: la pirometallurgia (trattamento termico del materiale), l'idrometallurgia (utilizzo di soluzioni acquose per separare i metalli, p. es. lisciviazione acida) ed l'elettrometallurgia (utilizzo dell'energia elettrica, specialmente nel processo di raffinazione del metallo). Dal momento che l'idrometallurgia e l'elettrometallurgia hanno avuto un forte sviluppo solo dopo il XIX secolo (Tylecote, 1992), nonostante la prima fosse già nota nel XVI secolo (Agricola, 1556), nei paragrafi seguenti ci si limiterà a considerare i processi pirometallurgici.

Nel caso della metallurgia estrattiva del rame i minerali utili più diffusi sono i suoi solfuri, quali calcopirite (CuFeS_2), bornite (Cu_5FeS_4) e calcocite (Cu_2S) (Davenport *et al.*, 2002). Dato che l'associazione a calcopirite e pirite (FeS_2) risulta essere la più frequente nei giacimenti di rame dell'arco alpino, specialmente in quelli delle Alpi Occidentali (si veda capitolo 1. 2. 1.), di seguito è riportata una descrizione dei processi metallurgici che coinvolgono tale coppia di solfuri.

3. 2. *Il processo metallurgico*

Al fine di estrarre il rame dalla calcopirite si rende necessario privarla dello zolfo e del ferro. In linea teorica il rame metallico potrebbe essere prodotto tramite un semplice processo di ossidazione rappresentato dalla reazione esotermica:

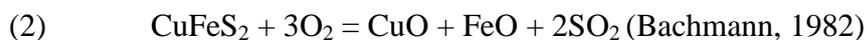


In condizioni ossidanti tuttavia il rame tende piuttosto a formare ossido rameoso (Cu_2O) (Davenport *et al.*, 2002). Benché i metodi della pirometallurgia estrattiva

del rame siano cambiati nel tempo, si possono generalmente distinguere quattro fasi.

3. 2. 1. Arrostitimento dei solfuri

La prima tappa consiste nell'allontanare parte dello zolfo contenuto nei solfuri. Tale processo può avvenire separatamente o può costituire parte integrante della fase 3. 2. 2. Nel primo caso il processo prende il nome di arrostitimento e consiste nel riscaldare i solfuri a circa 800°C in ambiente ossidante, in modo da produrre ossidi di rame e ferro (Tylecote, 1992). Per la calcopirite la reazione di arrostitimento teorica è:



Anticamente l'arrostitimento veniva praticato in fornaci aperte o in fosse scavate nel terreno disponendo il minerale a solfuri opportunamente frammentato sopra fascine di rami e cespugli oppure su un letto di carbone di legna, lasciando che la combustione andasse a compimento e quindi ripetendo il procedimento per diverse volte (Agricola, 1556; Tylecote, 1992). Affinché il minerale fosse pronto per la fase successiva, l'arrostitimento dei solfuri poteva richiedere diverse settimane (Tylecote, 1992). Tuttavia dati sperimentali evidenziano che l'arrostitimento allontanava solo una piccola parte dello zolfo dando come prodotto un materiale ancora ricco in solfuri (Addis, comunicazione personale). Ciò è compatibile con l'elevato contenuto in solfuri nelle scorie analizzate in questo lavoro (si vedano i paragrafi paragrafi 4. 3. 2., 4. 4. 2., 4. 5. 2.).

3. 2. 2. Fusione di concentrazione

Durante la seconda fase nota come "fusione di concentrazione" (*matte smelting*), la carica a solfuri e ossidi viene miscelata con un fondente (*flux*), generalmente SiO_2 , ed il tutto è portato a fusione ad una temperatura di circa 1250°C (Davenport *et al.*, 2002). La silice ha il fondamentale compito di indurre una lacuna di miscibilità nel fuso tanto più ampia quanta più silice viene aggiunta (**Figura 8**). Il risultato è la separazione di un liquido ricco in solfuri, la metallina (*matte*), da un liquido ricco in ossidi, la scoria (*slag*). Il processo di *matte smelting* è esemplificato dalla seguente reazione non bilanciata:

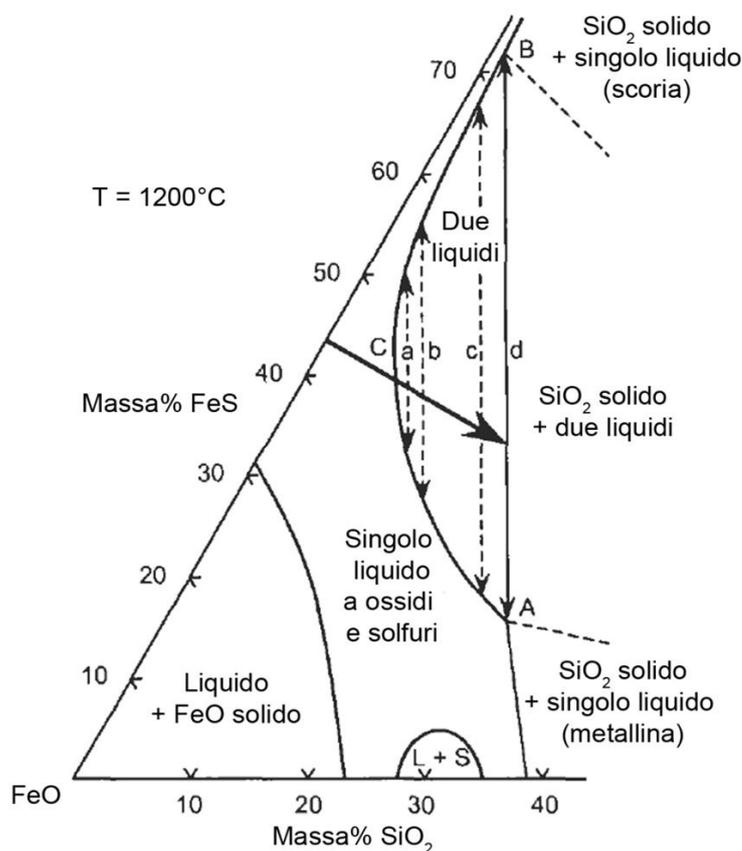
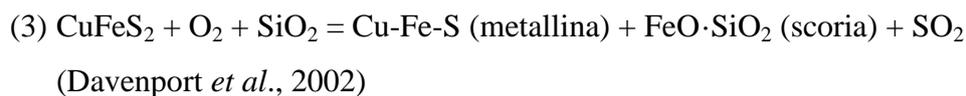
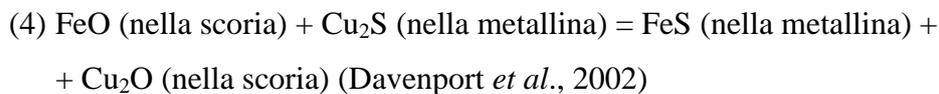


Figura 8. Diagramma FeO-FeS-SiO₂ (da Davenport *et al.*, 2002; modificato). Si noti la lacuna di miscibilità tanto più ampia quanto più alto è il contenuto in silice (freccia spessa). I punti A e B denotano le composizioni dei due liquidi in condizioni di saturazione in silice.

La scoria dunque è una soluzione di ossidi fusi, in cui oltre a SiO₂ e FeO sono presenti anche Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO e MgO, che possono provenire da impurità del minerale, frammenti di ganga, o possono essere aggiunti volontariamente: una pur piccola quantità di Al₂O₃ e CaO diminuisce infatti la solubilità dei solfuri nella fase a ossidi (Davenport *et al.*, 2002) e favorisce quindi la loro ripartizione nella metallina. Inoltre nella scoria, come in un magma, il silicio e l'alluminio si coordinano con l'ossigeno per formare tetraedri che a loro volta polimerizzano. Ciò aumenta la viscosità della scoria e ne diminuisce quindi la lavorabilità. Tuttavia l'aggiunta di ossidi di calcio e magnesio causa la rottura dei polimeri di silice e allumina in unità più piccole, diminuendo la viscosità della scoria e, se presenti entro un certo limite, ne abbassano anche il punto di fusione (Davenport *et al.*, 2002). Lo stesso effetto sortiscono anche FeO e Cu₂O, anche se sono meno reattivi dei precedenti nei confronti dei polimeri. La metallina invece è un

liquido ionico (come un sale fuso; Davenport *et al.*, 2002) caratterizzata da una bassa solubilità per gli ossidi, che diminuisce ulteriormente all'aumentare del suo contenuto in Cu (Li e Rankin, 1994). La metallina è più densa ed ha un punto di fusione inferiore rispetto alla scoria silicatica che fonde a circa 1200°C (Davenport *et al.*, 2002). Lo scopo del processo di *matte smelting*, è quello di arricchire la metallina in rame, privando i solfuri di partenza di parte dello zolfo, liberato come SO₂, e del ferro, disciolto nella scoria come FeO o Fe₂O₃. Ad ogni modo un'elevata attività del FeO nella scoria è da evitare poiché esso tende a reagire con il solfuro di rame contenuto nel *matte* per dare Cu₂O che si dissolve nella scoria, rendendo difficile il recupero del Cu:



Quindi al fine di abbassare l'attività del FeO nella scoria si aggiunge silice come fondente:



La fusione di concentrazione non ossida totalmente il Fe e il S dei solfuri di partenza. Se l'ossidazione fosse portata a termine si produrrebbe Cu metallico, ma vi sarebbe anche un'elevata perdita di rame come Cu₂O nella scoria (si veda la reazione che coinvolge FeO e Cu₂S). Il costo energetico per ridurre il Cu₂O e per separare per decantazione il rame metallico rende svantaggioso il processo di produzione diretta del rame (Davenport *et al.*, 2002). Come riportato da Davenport *et al.* (2002) nel moderno processo di *matte smelting* si possono distinguere tre operazioni comuni a tutti i processi industriali:

- a) Miscelare la carica a solfuri con il fondente e far reagire la miscela con l'ossigeno in una fornace ad elevata temperatura;
- b) Lasciar decantare la metallina attraverso lo strato di scoria fusa, al fine di concentrarla sul fondo del forno.
- c) Spillare (*tapping*) periodicamente la scoria e la metallina.

Nel mondo pre-industriale le fasi erano sostanzialmente le stesse. Ovviamente il tipo di forno utilizzato nel processo di fusione è cambiato nel tempo. Data l'età delle scorie nel sito di Misérègne, è lecito ritenere che i forni impiegati fossero del tipo "a focolare" (*bowl-furnace*, **Figura 9**), il cui utilizzo è documentato in epoca romana e medievale (Tylecote, 1992), o fossero bassi forni a tino (*low-*

shaft furnace, **Figura 10**), che rappresentano un'evoluzione dei precedenti e le cui versioni più “moderne” sono descritte da Agricola (1556). Entrambe le tipologie di forni prevedono il contatto tra il minerale e il combustibile, generalmente rappresentato da carbone di legna. Dato che la combustione del carbone di legna, se avviene in atmosfera povera di ossigeno, produce monossido di carbonio, che mostra un comportamento riducente, regolando l'apporto di aria nel forno possono essere modificate le condizioni ossido-riduttive e la temperatura di esercizio del forno, la quale è direttamente proporzionale all'apporto di ossigeno (Tylecote, 1992).

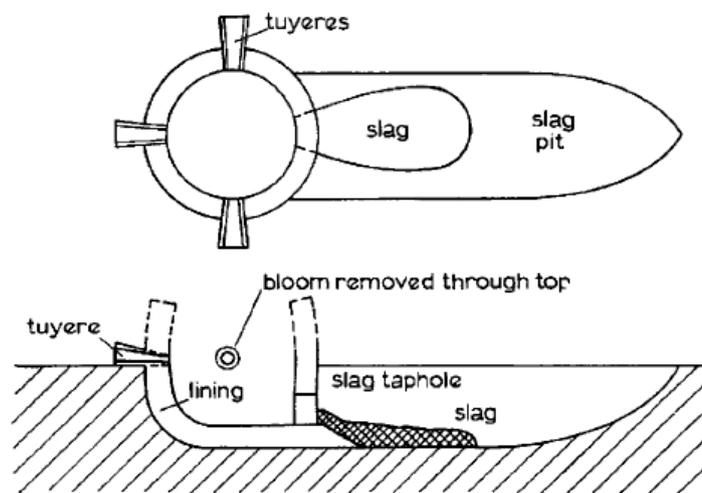


Figura 9. Forno “a focolare” di età romana (Tylecote, 1992). La stessa tipologia di forno è stata utilizzata nel Medioevo senza sostanziali modifiche

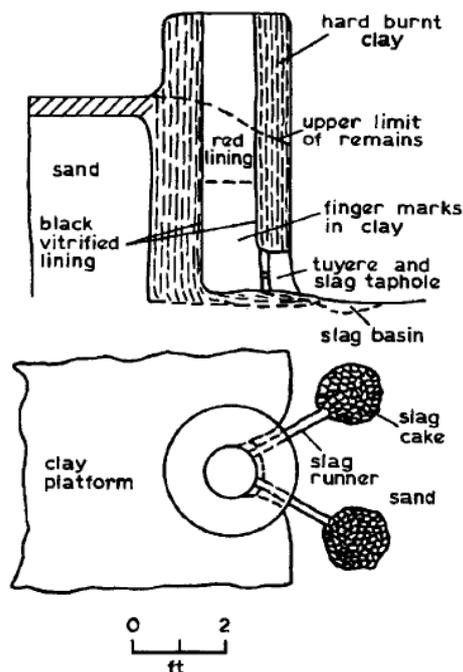
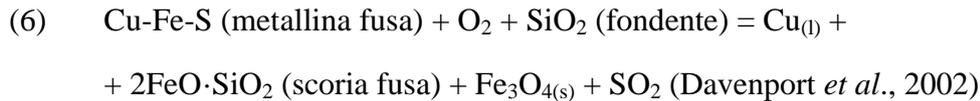


Figura 10. Forno a tino (Tylecote, 1992), del tipo riscontrato in Europa orientale.

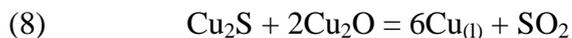
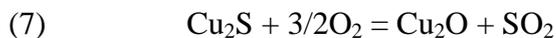
3. 2. 3. Conversione

Tramite il terzo processo, detto “conversione” (*converting*), la metallina fusa, contenente una concentrazione in peso di Cu generalmente compresa tra 45 e 75%, viene ossidata fino ad ottenere rame *blister*, una qualità di rame pura al 98-99% (Tylecote, 1992; Davenport *et al.*, 2002) di aspetto molto poroso, da cui il nome. La conversione può essere esemplificata dalla reazione:



Nel processo vengono distinte due fasi (Davenport *et al.*, 2002):

- a) Produzione della scoria tramite l'ossidazione del solfuro di ferro contenuto nella metallina e la combinazione del FeO con la silice aggiunta come fondente (si produce anche Fe₃O₄ solido); si ottiene una metallina con composizione vicina a Cu₂S, chiamata “metallo bianco” (*white metal*).
- b) Produzione di rame metallico tramite ossidazione del Cu₂S. Si pensa che le reazioni che intervengono in questa fase siano:



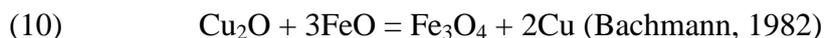
sebbene una parte del rame possa essere prodotta direttamente dalla reazione:



Il rame metallico fuso è immiscibile nel liquido a solfuri ed è più denso, perciò tende a precipitare sul fondo del forno

Le reazioni di ossidazione che avvengono in entrambe le fasi sono esotermiche e generano tutto il calore necessario al processo di conversione.

Un'ulteriore reazione che può produrre rame metallico nella scoria è:



A seconda del processo impiegato per estrarre il rame, può essere prodotta una varietà meno pura di rame (<80%wt di Cu) chiamata “rame nero” (*black*

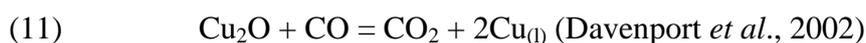
copper), contenente residui di metalli ferrosi e non-ferrosi, di ossidi metallici e di solfuri^b che gli conferiscono un colore scuro.

Una variante più antica della conversione della metallina fusa è descritta da Agricola (1556) e consiste nel praticare dapprima l'arrostimento della metallina solida e in seguito una nuova fusione, ripetendo varie volte la sequenza, prima di effettuare la fusione finale con produzione di rame nero (Tylecote, 1992).

La scoria prodotta nei processi di conversione e in quello di fusione di concentrazione può contenere un'elevata percentuale di Cu in forma dissolta (Cu_2O e Cu_2S , il primo dominante se la percentuale di Cu_2S nella metallina è maggiore del 70%) e sottoforma di gocce di metallina intrappolate, per via della mancata decantazione e/o perché trasportate verso l'alto da bolle di gas (Davenport *et al.*, 2002). Attualmente, secondo quanto riportato da Davenport *et al.* (2002), nelle scorie derivanti dallo *smelting* la percentuale di Cu è del 1-2%, mentre in quelle prodotte nella fase di conversione il contenuto di Cu sale al 4-8%; in entrambi i casi le percentuali aumentano in funzione della ricchezza in Cu della metallina.

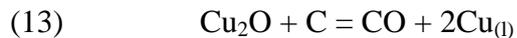
3. 2. 4. Affinazione termica

Infine, tramite l'affinazione termica vengono rimossi dal rame nero o *blister* lo zolfo e l'ossigeno dissolti sottoforma di solfuro e ossidi rispettivamente. L'affinazione si articola in due passaggi che prevedono dapprima la fusione del rame nero o *blister* (il rame puro fonde a 1083°C), poi l'ossidazione dei solfuri a anidride solforosa tramite immissione di aria e successivamente la riduzione degli ossidi metallici. Prima dell'introduzione dei combustibili fossili la fase di riduzione avveniva immergendo nel fuso pezzi di legna verde o di carbone di legna (Tylecote, 1992). Tra le reazioni che avvengono in fase di riduzione vi sono:



^b Descrizione tratta dal sito dell'European Copper Institute:

Poiché vi è contatto tra la massa di rame e il carbone, possono verificarsi anche le seguenti reazioni di riduzione (Davenport *et al.*, 2002):



Inavvertitamente può essere prodotto ferro metallico tramite la reazione:



Nel XVI secolo, secondo quanto riportato da Tylecote (1992), il rame prodotto tramite affinazione termica poteva raggiungere una purezza del 97-99,7%.

3. 3. Conclusioni

Ognuno dei processi sopra descritti può lasciare traccia nella tessitura e nelle composizioni delle fasi “mineralogiche” delle scorie. I processi di fusione di concentrazione e di conversione però prevedono reazioni analoghe, tanto che sarebbe possibile produrre rame metallico in un solo stadio (Davenport *et al.*, 2002). Pertanto la distinzione tra scorie prodotte durante uno o l’altro stadio risulta molto difficile o addirittura impossibile. Inoltre il criterio di discriminazione basato sulla quantità di rame non è valido per le scorie antiche, in quanto non è noto l’effettivo processo metallurgico.

Infine esperimenti hanno dimostrato che modelli di forno antico possono raggiungere temperature molto simili a quelle delle fornaci odierne (circa 1250°C; Tylecote, 1992; Davenport *et al.*, 2002),

Capitolo 4

Le scorie di Misérègne

4. 1. Le scorie

Una scoria metallurgica nel suo senso più generale è definita come “il residuo dell'estrazione di un metallo dal minerale che lo contiene”^c. Il termine “scoria” andrebbe a rigore applicato alla sola frazione ossido-silicatica (paragrafo 3. 2. 2.), ma per ragioni di comodità in questo lavoro si indicherà con tale termine il campione nella sua interezza, distinguendo successivamente la preponderante frazione ossido-silicatica da quella a solfuri.

Le scorie metallurgiche hanno generalmente struttura vetrosa e si distinguono da altri materiali vetrificati per il fatto che sono essenzialmente costituite da silicati di ferro, siano esse derivanti dall'estrazione del ferro o di metalli non ferrosi (Bachmann, 1982); inoltre sono particolarmente resistenti ai processi di *weathering*, perciò sovente costituiscono le sole tracce dell'antica attività metallurgica (Bachmann, 1982).

Le scorie metallurgiche di Misérègne hanno colore grigio scuro-marrone, con sfumature grigio piombo-violacee e zone iridescenti. Vi sono patine di ossidi-idrossidi di Fe (ad esempio goethite, $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) di colore giallo-marrone e frequenti chiazze di colore verde-azzurro costituite da silicati e solfati di rame, quali rispettivamente crisocolla, $\text{Cu}_{2-x}\text{Al}_x(\text{H}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (con $x < 1$), e brochantite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ^d, formatisi per alterazione dei solfuri contenuti nella scoria. Il colore sulle superfici di frattura fresche è grigio scuro-nero. Presso lo scavo per le fondazioni della casa, le scorie si rinvennero perlopiù in frammenti di dimensioni comprese tra 2 e 5 cm; i blocchi di 10-20 cm sono meno abbondanti e quelli di dimensione maggiore di 30 cm sono rari e spesso tendono a frantumarsi con facilità. Questi ultimi infatti sono spesso costituiti da frammenti di scorie saldati che furono parzialmente rifusi, probabilmente nel tentativo di recuperare la metallina intrappolata. In alcuni campioni sono presenti inclusioni di frammenti di quarzo fino ad 1 cm e frequentemente le

^c Definizione tratta da: <http://www.treccani.it/vocabolario/scoria/>

^d Tali minerali non sono stati analizzati in questo lavoro ma sono stati identificati da Tumiate *et al.* (2005) su scorie analoghe provenienti dal sito minerario di Servette

scorie cementano materiale di natura rocciosa (p. es. cloritoscisti) a granulometria sabbiosa grossa-ghiaiosa fine, abbondante su quelle superfici che presumibilmente erano in contatto con il terreno o con il fondo del forno o della fossa. Non è infrequente che le scorie contengano frammenti di carbone di legna o di legno parzialmente carbonizzato, con vari gradi di mineralizzazione. A volte il carbone è stato asportato, e ne rimane solo l'impronta sulla scoria. I frammenti possono essere disposti sulle superfici o inclusi nella massa della scoria, spesso in corrispondenza di bolle. La pezzatura va da alcuni millimetri ad alcuni centimetri (fino a 7 cm di lunghezza). Il legno utilizzato era principalmente di latifoglie (sono stati identificati dal Dott. Rottoli^e i generi *Quercus* e *Fagus*) e in minor misura conifere. Le scorie di Misérègne sono porose e talora i pori sono così abbondanti da conferire loro un aspetto spugnoso.

Sulla base della forma e di una valutazione qualitativa della porosità i campioni di scorie provenienti dal deposito di Misérègne sono stati divisi in tre tipologie (si veda appendice A. 2.):

- Scorie grossolane (**Figura 11**);
- Scorie massicce (**Figura 12**);
- Scorie piatte (**Figure 13, 14**).

Nessuna delle caratteristiche sopra elencate permette di attribuire in maniera incontrovertibile una scoria ad un particolare processo di produzione di un determinato metallo. Un'interpretazione più completa deriva dall'osservazione e dallo studio delle fasi presenti nella scoria tramite microscopio da minerografia e/o microscopio elettronico, previa preparazione del campione in sezione lucida. Nel prossimo paragrafo è indicata la metodologia seguita per lo studio delle scorie e sono menzionati gli strumenti di cui si è fatto utilizzo. Successivamente è trattato lo studio petrografico dettagliato delle scorie, considerate per tipologia e rivolgendo l'attenzione in maniera separata a quelle che originariamente erano due fasi liquide immiscibili (si veda la sezione 3. 2. 2.): la metallina e la fase ossido-silicatica, cioè la scoria *stricto sensu*.

^e Laboratorio di archeobotanica, Musei Civici di Como, piazza Medaglie d'Oro 1, Como



Figura 11. Una scoria grossolana proveniente dallo scavo. Si noti l'elevata porosità e le patine di ossidi-idrossidi di Fe (color ocra) e di minerali secondari di Cu (di colore verde-azzurro).



Figura 12. Una scoria massiccia proveniente dallo scavo. Si noti la ridotta porosità e le patine di minerali di Cu e di Fe.



Figura 13. Una scoria piatta proveniente dallo scavo, vista di profilo. Si noti lo spessore ridotto che contraddistingue questa tipologia di scorie.



Figura 14. La scoria piatta di **Figura 13** vista dall'alto. Si notino le increspature sulla superficie, che indicano il lato superiore della scoria, cioè quello che durante il raffreddamento era a contatto con l'aria.

4. 2. Metodologie e strumenti

Nello studiare le scorie si è innanzitutto proceduto alla descrizione del campione macroscopico, classificandolo, pesandolo e prelevando frammenti di carbone o legno combusto ove presenti, al fine di verificarne l'idoneità per uno successivo studio antracologico e per un'eventuale datazione.

Alcune scorie sono state scelte per la preparazione di sezioni sottili (spessore di 30 μm) lucide (18 in totale), adatte per osservazioni in microscopia ottica sia a luce riflessa che trasmessa. Per questa operazione è stato impiegato un microscopio ottico Nikon a luce polarizzata riflessa e trasmessa dotato di tre obbiettivi (5x, 10x e 20x) collocato nel laboratorio di microscopia del Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova. Il microscopio poteva all'occorrenza essere equipaggiato con la fotocamera digitale Nikon D300, dotata di un sensore da 12,3 Megapixel. Per consentire un'osservazione accurata e un rapido confronto tra particolari zone di una stessa sezione o di sezioni diverse, sono state scattate oltre 500 immagini.

Sono stati scelti sei esemplari di scorie, due per ciascuna tipologia, al fine di ottenere la composizione chimica totale tramite spettrometria in fluorescenza a raggi X (XRF). Ciascun campione è stato dapprima ridotto in frantumi servendosi di una mazza e di un'incudine, quindi macinato. La fase di macinazione prevedeva una prima riduzione della grana tramite l'impiego di un mulino in agata Retsch M0 e una successiva ulteriore riduzione della granulometria (al di sotto di 10 μm) per mezzo di un mulino a dischi in agata Retsch RS100. Poiché gli esemplari di scoria grossolana presentavano una marcata eterogeneità interna, ognuno di essi è stato macinato in grandi quantitativi (fino a 100 g) e ciascuna delle polveri ottenute è stata a sua volta mescolata, in modo che fosse il più possibile rappresentativa dell'intero campione. Le frantumazione e la macinazione sono state eseguite presso il laboratorio di Macinazione Rocce e Separazione Minerali dell'IGG-CNR, collocato all'interno del Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova.

I campioni così preparati sono stati successivamente ridotti in compresse del peso di 3 g, al fine di poter essere analizzati in spettrometria XRF. Lo strumento impiegato è uno spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda (WDS) sequenziale Philips PW2400, in co-proprietà tra l'IGG-CNR e il Dipartimento di

Geoscienze. Grazie ad opportuni standard di riferimento (Geostandards Newsletter, Vol. XVIII, Special Issue, July 1994, K. Govindaraju, ed.) permette di ottenere analisi chimiche quantitative. La precisione dello strumento è entro lo 0,6% relativo per gli elementi maggiori e minori e entro il 3% relativo per gli elementi in traccia. L'accuratezza, determinata sulla base di alcuni standard di riferimento, è entro lo 0,5% in peso per il silicio, entro il 3% per gli altri elementi maggiori e minori e al di sotto del 5% per gli elementi in traccia. I limiti di rilevabilità per gli elementi maggiori Al, Mg e Na sono entro lo 0.01%, entro lo 0.2% per Si, e entro lo 0.005% per Ti, Fe, Mn, Ca, K e P. I limiti per gli elementi in traccia sono (in ppm): Sc = 5, V = 5, Cr = 6, Co = 3, Ni = 3, Cu = 3, Zn = 3, Ga = 5, Rb = 3, Sr = 3, Y = 3, Zr = 3, Nb = 3, Ba = 10, La = 10, Ce = 10, Nd = 10, Pb = 5, Th = 3, U = 3.

Le sezioni più rappresentative e interessanti sono state metallizzate con grafite in un secondo momento, per poter essere studiate tramite il microscopio elettronico a scansione (SEM) CamScan MX 2500 equipaggiato con cristallo di LaB₆ del Dipartimento di Geoscienze. L'immagine che si produce grazie agli elettroni retrodiffusi (BSE) permette di individuare le zone contraddistinte da diverso numero atomico medio e lo spettrometro a raggi X a dispersione di energia (EDS) con cui è equipaggiato il SEM fornisce rapidamente un'analisi semi-quantitativa, utile per determinare gli elementi chimici contenuti in un minerale e per stimare le loro proporzioni reciproche.

Tre sezioni (FE-G10E, FE-G3B e FE-P5A, scoria grossolana, scoria massiccia e scoria piatta rispettivamente), precedentemente metallizzate per l'osservazione al SEM, sono state scelte per essere analizzate in maniera quantitativa tramite la microsonda elettronica (EPMA) JEOL JXA-8200 del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Milano. Lo strumento è dotato di cinque spettrometri WD e un EDS. Le condizioni operative in cui sono state eseguite le analisi sono: 15 kV e 5 nA, 30 secondi per il picco e 10 s per il *background*. Gli standard utilizzati sono: olivina (Mg), onfacite (Na), galena (S), rodonite (Mn), K-feldspato (K), almandino (Al-Fe), wollastonite (Si), anortite (Ca), Cr metallo, niccolite (Ni), Cu metallo, ilmenite (Ti). Tramite EPMA è stato possibile determinare con precisione le composizioni chimiche delle fasi presenti nelle scorie, rendendo praticabili gli studi di geotermometria (capitolo 5). Grazie a tale

strumento inoltre sono state acquisite alcune mappe composizionali di determinate aree delle sezioni.

4. 3. Le scorie grossolane

Le scorie grossolane sono senza dubbio quelle che esibiscono le morfologie più variabili ed il maggior grado di porosità. Frequentemente presentano protuberanze lisce, indicative di solidificazione a partire da un fuso e di flusso molto limitato. Sulle superfici esposte sono spesso osservabili frammenti di carbone o legno parzialmente carbonizzato. Si tratta delle scorie più abbondanti e di quelle che raggiungono le dimensioni maggiori (alcuni decimetri). Per la preparazione in sezioni lucide, sono stati selezionati tre campioni provenienti dallo scavo per la casa (FE-G10, FE-G11 e FE-G12, **Tabella 1**) ed uno raccolto presso l'accumulo di scorie rimaneggiate (LU1).

4. 3. 1. La fase ossido-silicatica

Le scorie grossolane possiedono una struttura afanítica, che può erroneamente essere interpretata come vetrosa: l'osservazione al microscopio delle sezioni sottili lucide rivela come la struttura sia in realtà microcristallina. La tessitura è porfirica ed è conferita alla scoria dalla distribuzione bimodale dei cristalli di olivina: pochi grandi cristalli scheletrici (fino a 1,5 mm) circondati da cristalli dendritici immersi in un vetro più o meno ricco di cristalliti. L'olivina è una soluzione solida in cui la componente fayalitica è prevalente. L'olivina forma cristalli con zonatura concentrica, in cui la componente forsteritica diminuisce bruscamente verso la periferia del cristallo. Frequenti sono anche i cristalli euedrali appartenenti ad una soluzione solida tra i termini ercinite e spinello, in cui la molecola ercinitica è maggiore. In luce polarizzata riflessa lo spinello_{ss} (soluzione solida; il pedice "ss" verrà utilizzato in questo lavoro per indicare "soluzione solida") è opaco, appare isotropo e ha colore grigio scuro molto simile a quello dell'olivina. I cristalli più grandi possono superare i 100 µm e mostrano una zonatura concentrica, data da un bordo netto spesso fino a 1,5 µm di un termine decisamente prossimo al termine ercinitico (si veda composizione di uno spinello analogo riportata al paragrafo 4. 4. 1.). Più comune è la situazione in cui piccoli (massimo 10 µm) cristalli euedrali e non zonati di

spinello_{ss} sono inclusi nelle olivine sia euedrali che scheletriche, spesso nei pressi del loro nucleo. La **Tabella 1** riporta le composizioni di un'inclusione di spinello_{ss} e dell'olivina scheletrica zonata che lo racchiude.

Tabella 1. Analisi chimiche di spinello_{ss} e olivina ottenute tramite EMPA. Le composizioni risultano dalla media di 5 punti di analisi e dalla loro successiva normalizzazione (necessaria per tenere conto del peso % di Fe₂O₃). Lo spinello_{ss} è euedrale, non zonato e incluso nei pressi del nucleo dell'olivina zonata. Le formule chimiche sono calcolate sulla base di 4 ossigeni. Si veda il capitolo 5 per la metodologia impiegata per il calcolo.

FE-G10	Spinello _{ss}	Olivina	
		Nucleo	Bordo
Peso % in ossidi normalizzato			
SiO ₂	0.19	35.24	34.73
TiO ₂	0.65	0.07	0.19
Al ₂ O ₃	57.10	0.13	0.15
Cr ₂ O ₃	1.30	0.03	0.03
Fe ₂ O ₃	3.43	0.00	0.00
FeO	27.27	43.94	47.13
MnO	0.07	0.21	0.26
MgO	9.36	21.89	18.96
CaO	0.01	0.11	0.14
K ₂ O	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.00	0.00	0.04
SO ₃	0.00	0.00	0.00
Totale	99.38	101.62	101.62
Atomi per unità di formula (a. f. u.)			
Si	0.005	1.003	1.006
Ti	0.014	0.001	0.004
Al	1.863	0.004	0.005
Cr	0.028	0.001	0.001
Fe ³⁺	0.071	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.632	1.046	1.142
Mn	0.002	0.005	0.006
Mg	0.386	0.929	0.819
Ca	0.000	0.003	0.004
Totale	3.000	2.993	2.992

L'ampia varietà di morfologie assunte dall'olivina è del tutto analoga a quella studiata nelle rocce vulcaniche da Donaldson (1976) e da Faure *et al.* (2003; 2007). Adottando la terminologia di Faure *et al.* (2003), i cristalli di olivina sono stati raggruppati in tre categorie morfologiche, che in ordine di abbondanza sono: cristalli dendritici, poliedrici e a tramoggia (o scheletrici). I cristalli dendritici si presentano con differenti forme a seconda dell'orientazione del piano della sezione con cui sono tagliati: se il piano della sezione è parallelo al piano (010) dell'olivina, il cristallo appare a forma di “coda di rondine” (**Figura 15**), con varie generazioni di fibre che si dipartono da un nucleo centrale; se il dendrite è tagliato ortogonalmente al piano (010), l'olivina assume la forma di un bastoncino (o di una catena, secondo Donaldson, 1976; **Figura 16**) costituito da numerosi elementi in continuità ottica e cristallografica (come confermato dall'estinzione omogenea su tutta la lunghezza del cristallo). Per cristalli poliedrici si intendono quelli euedrali. Nelle scorie grossolane sono di piccole dimensioni (non superano i 50 μm ; **Figura 17**). I cristalli a tramoggia mostrano invece solo alcune facce ben formate, mentre le altre sono concave e rientranti e racchiudono la matrice vetrosa circostante (**Figura 18**).

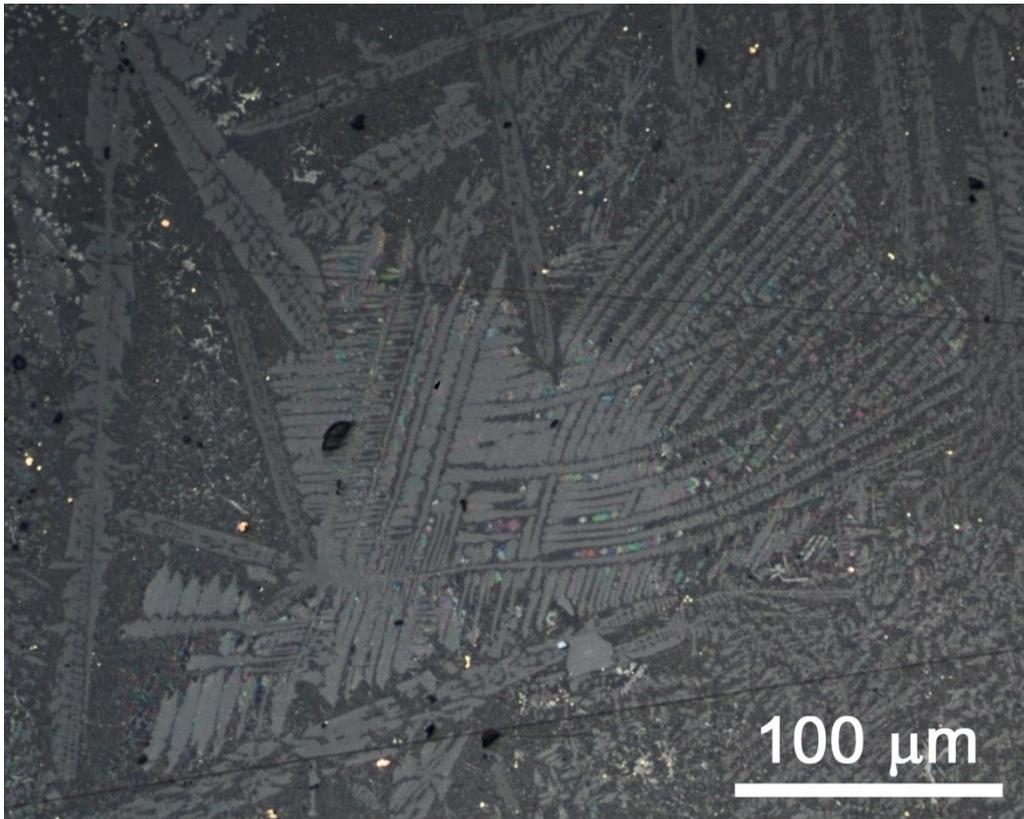


Figura 15. Cristalli dendritici di olivina. Il cristallo centrale mostra una forma “a coda di rondine” perché tagliato secondo un piano circa parallelo a (010). Fotografia scattata al microscopio ottico in luce polarizzata riflessa; nicol paralleli.

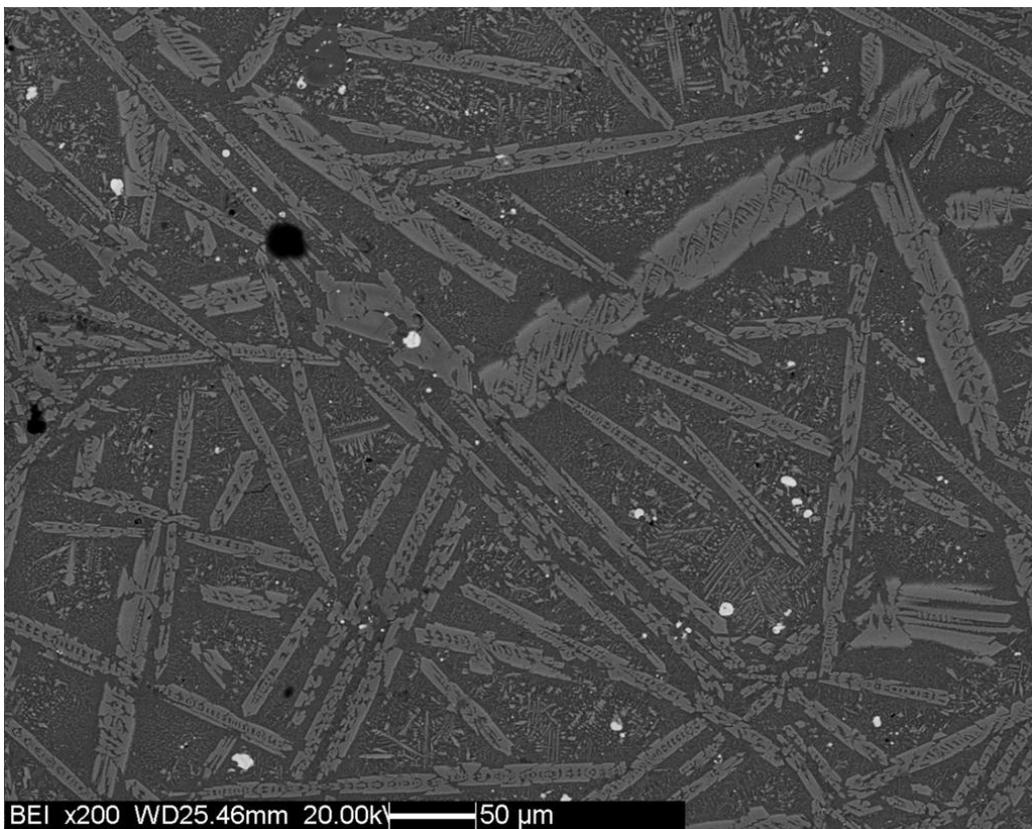


Figura 16. Cristalli dendritici di olivina a forma di bastoncino. Immagine SEM-BSE.

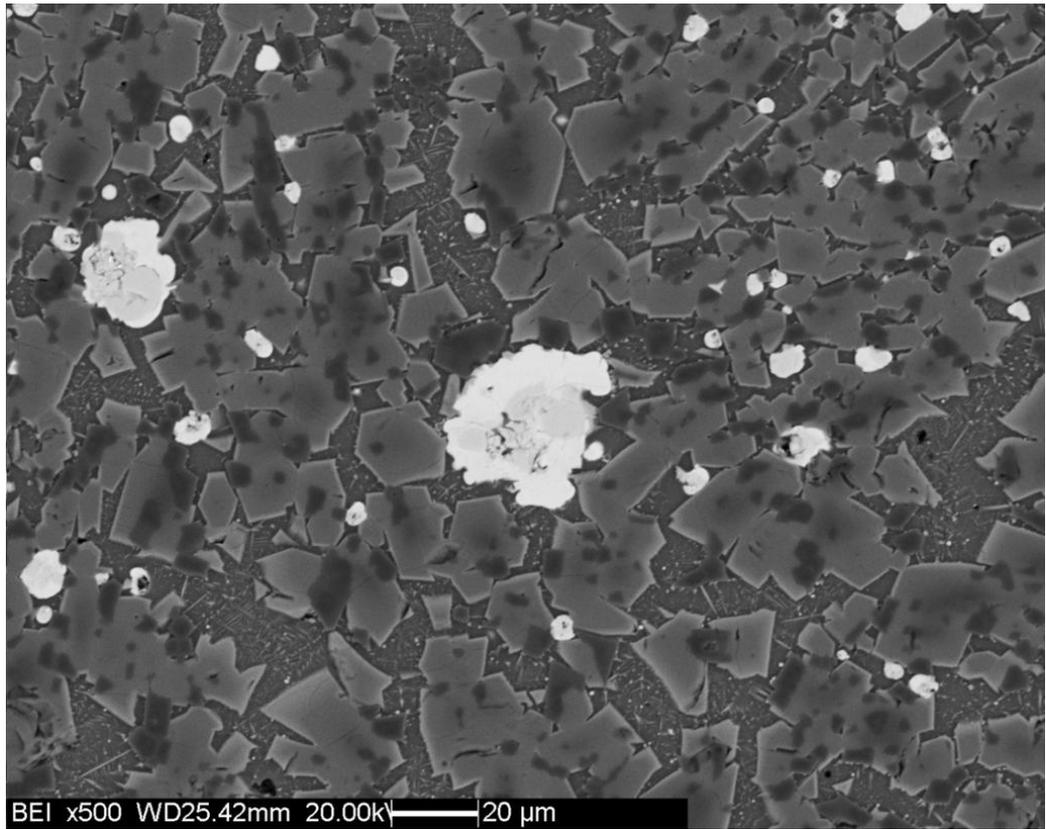


Figura 17. Aggregato di cristalli di olivina euedrali zonati (grigio medio, con orlo più chiaro). I cristalli euedrali grigio scuro sono spinello_{ss}, mentre le zone chiare sono gocce di metallina. Immagine SEM-BSE.

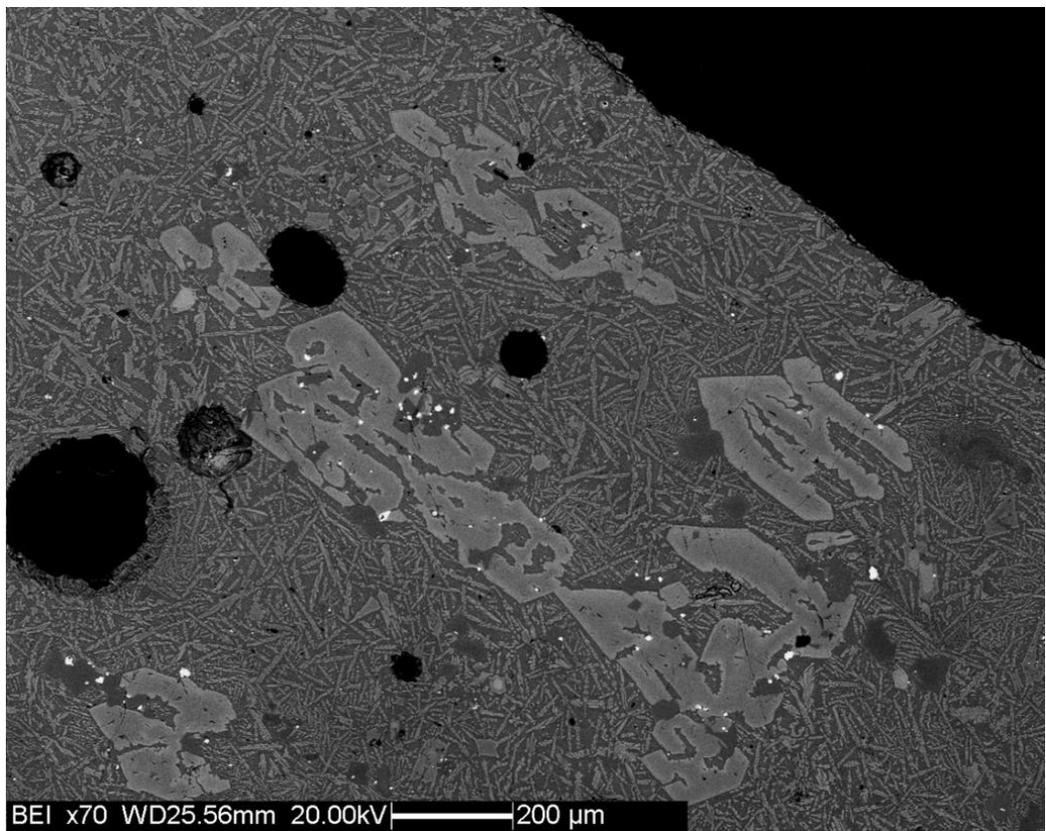


Figura 18. Olivine scheletriche zonate immerse in una matrice di cristalli dendritici a bastoncino. I cristalli euedrali grigio scuro sono spinello_{ss}; i punti bianchi sono solfuri. Immagine SEM-BSE.

La morfologia dei cristalli di olivina è fondamentale controllata dalla velocità di raffreddamento del fuso ossido-silicatico, che a sua volta influisce sul grado di sottoraffreddamento del sistema (ΔT), cioè sulla differenza tra la temperatura di liquidus e la temperatura reale del liquido (Vernon, 2004). Il grado di sottoraffreddamento, che può anche essere espresso con il concetto di sovrassaturazione (cioè la differenza tra la concentrazione reale di un componente chimico nel liquido e la concentrazione all'equilibrio), controlla due parametri fondamentali nel processo di formazione e sviluppo dei cristalli (Vernon, 2004): il tasso di nucleazione e il tasso di crescita. Nel primo caso affinché possa avvenire l'organizzazione di un gruppo di atomi in un nucleo cristallino è richiesto un certo valore di ΔT (Winter, 2001); nel secondo caso invece il grado di sottoraffreddamento determina il meccanismo di crescita del cristallo (Faure *et al.*, 2007; **Figura 20**). La dipendenza dei tassi di crescita e di nucleazione da ΔT è mostrata in **Figura 19**.

Se il grado di sottoraffreddamento è basso, allora il tasso di crescita è più alto di quello di nucleazione e quindi si avranno pochi cristalli euedrali (Vernon, 2004) che aumenteranno le proprie dimensioni tramite un meccanismo di *screw dislocation* (Faure *et al.*, 2007). Si formeranno invece cristalli scheletrici e dendritici a più alti gradi di sottoraffreddamento, quando la velocità di crescita è elevata e il tasso di diffusione è più basso (per via della maggiore viscosità). I cristalli scheletrici si sviluppano grazie ad un meccanismo di *layer-spreading nucleation* (Faure *et al.*, 2007) in cui nuovi strati atomici si impostano sugli spigoli e sui vertici del cristallo (dove è più alto il grado di sovrassaturazione) e crescono verso il centro delle facce, conferendo loro il tipico aspetto a tramoggia. I dendriti invece si formano tramite un probabile meccanismo di crescita continua (Faure *et al.*, 2007).

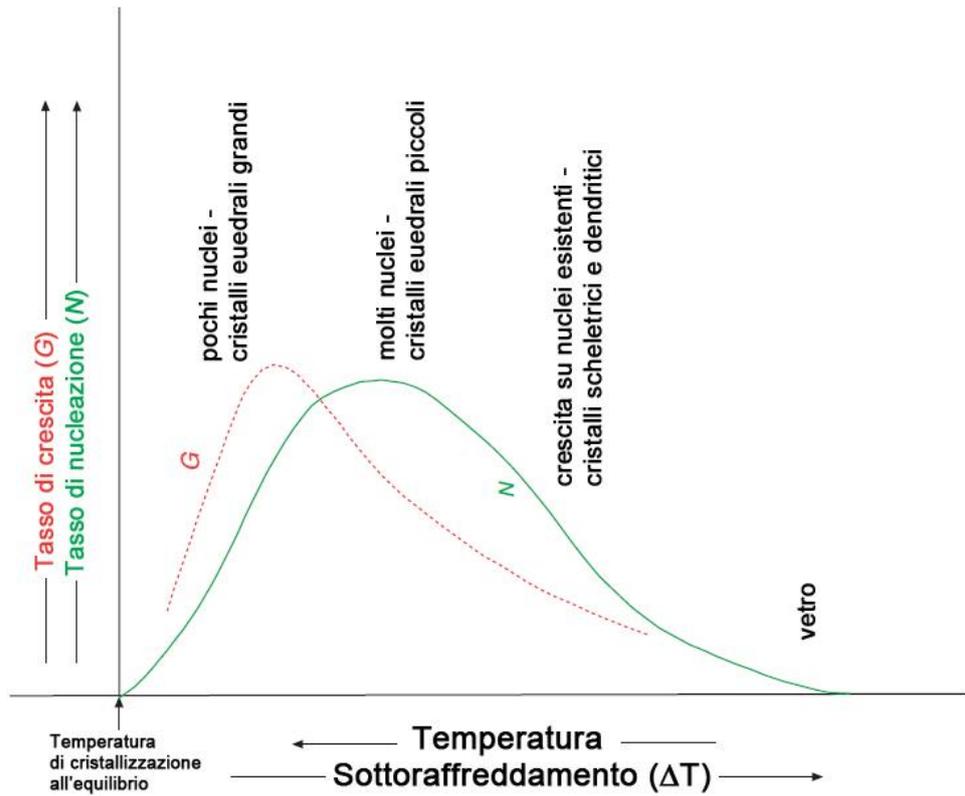


Figura 19. Tassi di crescita e di nucleazione in funzione del grado di sottoraffreddamento (da Vernon, 2004; modificato).

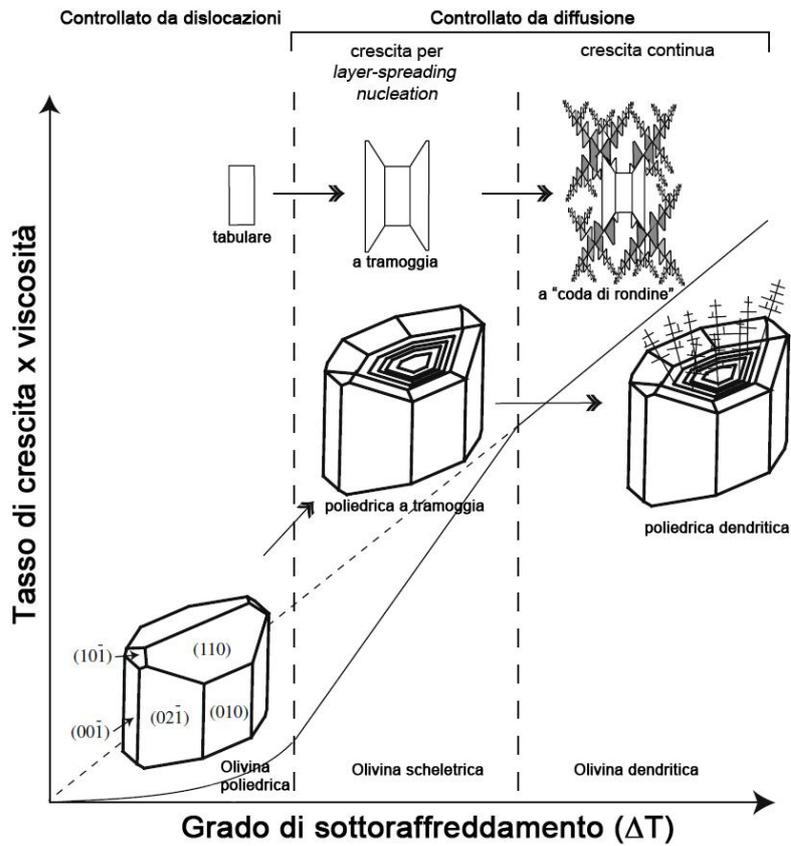


Figura 20. Variazione della morfologia dell'olivina a seconda del meccanismo di crescita, controllato dal grado di sottoraffreddamento (da Faure *et al.*, 2007; modificato).

La morfologia delle olivine unita a quella dello spinello_{ss} fa supporre una storia di raffreddamento polifasica: un iniziale grado di sottoraffreddamento basso con cristallizzazione di spinello_{ss} in equilibrio con il fuso; un aumento di ΔT con sviluppo di olivine euedrali piccole e di cristalli scheletrici; un successivo tasso di raffreddamento elevato che ha aumentato ulteriormente ΔT , provocando la cristallizzazione di olivine dendritiche. Una complicazione nell'interpretazione dell'evoluzione termica deriva dal fatto che nelle scorie grossolane sono frequenti frammenti di altre scorie con tessitura diversa (**Figura 21**).



Figura 21. Regione di una scoria grossolana in cui vi è un limite netto (evidenziato da idrossidi di Fe) tra due porzioni con tessitura differente. Si tratta chiaramente di due frammenti di scorie diverse. Immagine SEM-BSE.

Nelle scorie grossolane si rinvengono sovente frammenti di carbone di legna, impregnati da idrossidi di Fe. Gli idrossidi inoltre formano depositi colloformi che riempiono parzialmente bolle e fratture: si tratta evidentemente di un fenomeno di alterazione superficiale. Numerosi sono i relitti di minerali non reagiti, rappresentati *in primis* da quarzo e secondariamente da fillosilicati. Il primo è con buona probabilità il fondente utilizzato per produrre la scoria, mentre i fillosilicati, prevalentemente rappresentati da clorite, possono provenire o dalla ganga della mineralizzazione a solfuri o dal rivestimento del forno.

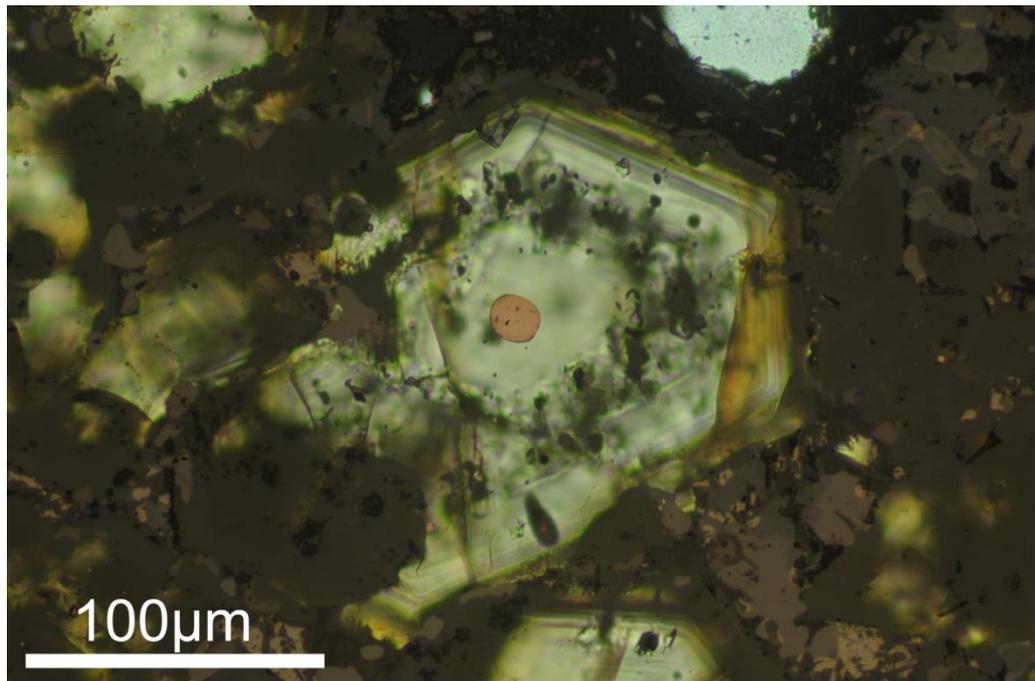


Figura 22. Cristallo di olivina zonato (è anche evidente un “anello” di inclusioni disposte parallelamente alle facce del cristallo) che sembra nucleare su una goccia di rame metallico. Fotografia scattata al microscopio ottico utilizzando contemporaneamente sia la luce polarizzata riflessa che trasmessa.

La scoria grossolana LU1, prelevata presso l’accumulo di scorie rimaneggiate, deve essere considerata separatamente in quanto possiede una tessitura differente e un maggior numero di fasi mineralogiche rispetto alle scorie considerate precedentemente. LU1 possiede anch’essa una struttura afanitica microcristallina, ma la frazione vetrosa è decisamente minore, con cristalli a contatto tra di loro. I cristalli di olivina sono euedrali o subedrali, zonati in maniera graduale per via della diminuzione della componente forsteritica dal nucleo verso il bordo, e di piccole dimensioni (mediamente 100 µm). Più rari sono i cristalli scheletrici. Frequentemente l’olivina sembra nucleare su gocce di rame metallico (**Figura 22**). I minerali del gruppo degli spinelli (non analizzati in questa sezione) sono rappresentati da tre generazioni di cristalli proprietà

ottiche differenti. Il primo si presenta in cristalli euedrali o subedrali con zonatura concentrica data da un bordo netto, analogo a quello osservato precedentemente. Si tratta probabilmente di una soluzione solida tra ercinite e spinello *stricto sensu*. Si trova sovente a contatto con l'olivina o incluso in essa. Un'altra generazione di spinello_{ss} è stata identificata come magnetite. La magnetite forma individui anedrali, talora scheletrici cruciformi e di colore grigio chiaro in luce polarizzata riflessa. E' comune che le olivine crescano inglobando i cristalli di magnetite. Una seconda generazione di spinello_{ss} di colore bruno, in individui piccoli (massimo 15 µm) e euedrali cresce su cristalli di ercinite o di magnetite. Le analisi in microsonda (effettuate sullo stesso tipo di minerale rinvenuto nella scoria massiccia FE-G3) ne rivelano la composizione chimica: si tratta di un termine molto vicino all'ulvöspinello, che tuttavia contiene ancora considerevoli quantità di alluminio (descritto nel paragrafo 4. 4. 1; si veda la **Tabella 3**). Nella scoria LU1 sono stati inoltre osservati un grosso relitto (circa 1 cm) di quarzo e una sezione di un ramo carbonizzato. Il motivo della diversità tra questo campione e le altre scorie grossolane è ignoto. Alcune ipotesi sono avanzate nel paragrafo successivo, dopo aver completato il quadro con lo studio della metallina e del rame metallico.

4. 3. 2. La metallina

La metallina si rinviene dispersa nella matrice silicatica sottoforma di gocce o plaghe con varie morfologie imposte dalla presenza di materiale solido adiacente (frammenti di carbone, cristalli di olivina) o da bolle di gas. Ciò è indice dello stato liquido della metallina alle temperature di esercizio del forno era allo stato liquido. Se tali temperature erano effettivamente prossime o superiori a 1200°C (Tylecote, 1992), allora la metallina era probabilmente costituita da una singola fase liquida (**Figura 23**). E' stato osservato che le plaghe di forma irregolare generalmente raggiungono le dimensioni massime (2-3 mm), mentre le gocce hanno un diametro che non supera 1,3 mm. Al massimo ingrandimento (20x) nella matrice ossido-silicatica delle scorie grossolane si nota una dispersione di minute gocce di solfuri ("pirrotina", "bornite", *intermediate solid solution* in proporzioni variabili) con diametro inferiore a 10 µm che frequentemente sono in contatto con i cristalli di olivina ma che raramente sono incluse in essi. Tale fenomeno si può spiegare con il fatto che la solubilità dello zolfo (e quindi dei

solfuri) è direttamente proporzionale alla temperatura e all'attività di FeO_{tot} nel fuso silicatico (Wendlandt, 1982); quindi il raffreddamento della scoria e la diminuzione dell'attività del FeO_{tot} dovuta alla cristallizzazione di olivina fayalitica causano la precipitazione dei solfuri dissolti.

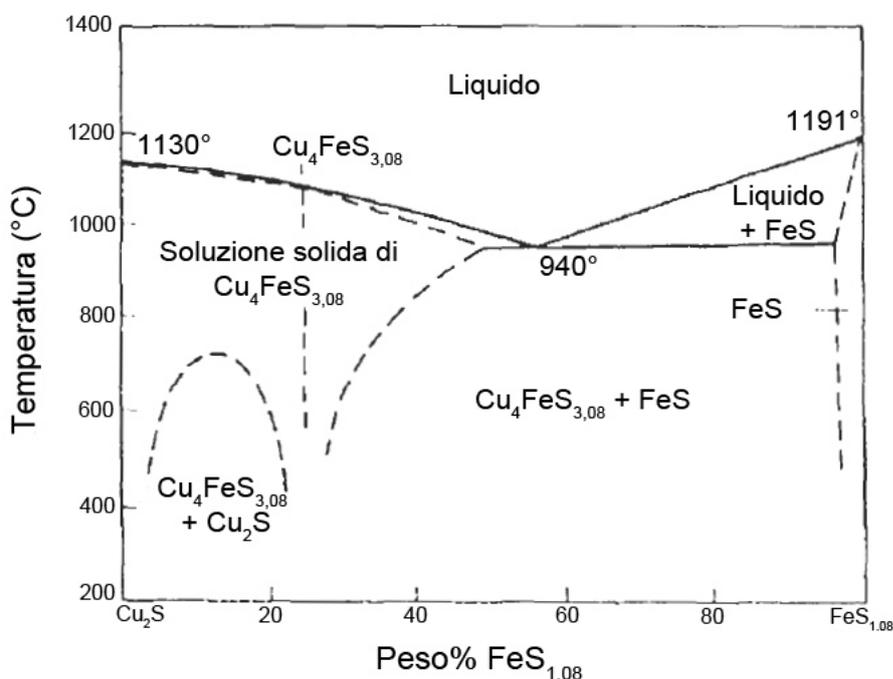


Figura 23. Diagramma Cu_2S (calcocite)- $\text{FeS}_{1,08}$ (pirrotina) modificato da Davenport *et al.* (2002). Le temperature di liquidus sono in realtà più basse di quelle riportate per via di impurità nella metallina (Davenport *et al.* 2002).

I solfuri che costituiscono le masse di metallina originariamente fusa sono prevalentemente anedrali e rotondeggianti; talvolta si osservano cristalli scheletrici e frequenti concrescimenti simpletitici (**Figure 25, 26**). I primi, come già riportato in precedenza, indicano un basso rapporto tra tasso di diffusione delle componenti chimiche e tasso di crescita dei cristalli, tipico di elevate velocità di raffreddamento (o elevato grado di sottoraffreddamento). I secondi invece si formano quando le fasi coinvolte non sono in grado di imporre la propria forma le une sulle altre; i probabili meccanismi alla base di questo fenomeno sono tassi di nucleazione e di diffusione molto bassi e alti tassi di crescita, con migrazione delle componenti chimiche lungo i limiti granulari (Vernon, 2004). Analogamente a quanto accade nei metalli, nei solfuri le simpletiti si possono generare per solidificazione di una fase fusa o per smescolamento di una soluzione solida: nel primo caso si parla di strutture “eutettiche”, nel secondo di “eutettoidi” (Vernon, 2004; Scott, 1991). Per ragioni

di semplificazione i solfuri delle scorie sono stati chiamati con i nomi dei minerali con composizione chimica e comportamento ottico a loro più vicini.

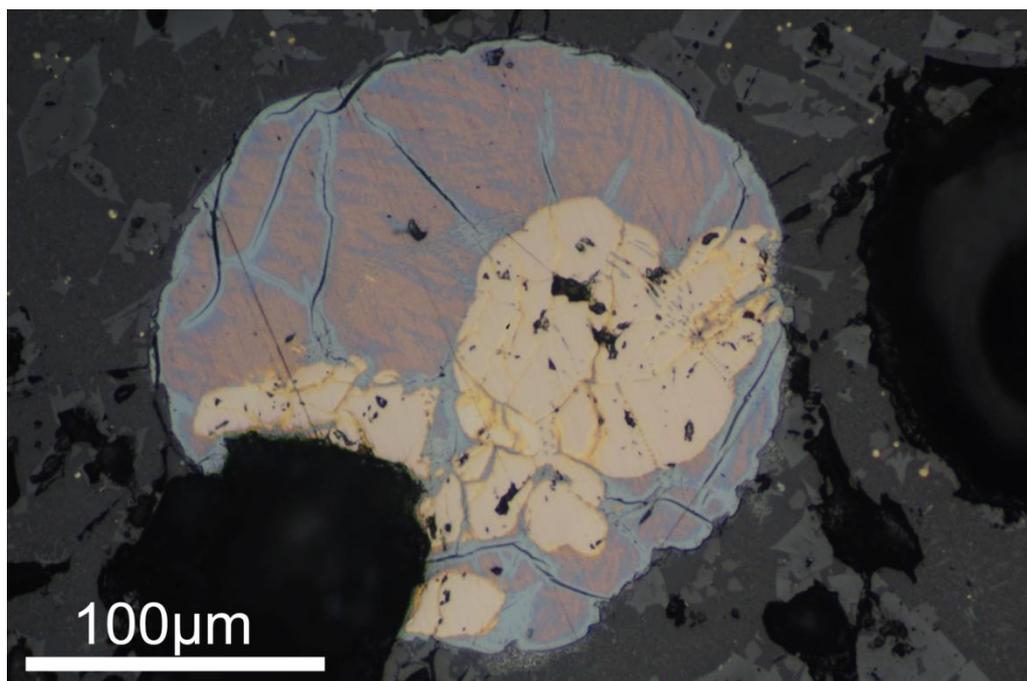


Figura 24. Goccia di metallina a pirrotina_{ss} (chiara) e bornite_{ss} (violacea). Si notino le essoluzioni a forma di foglia di oleandro di bornite color bronzo. Il minerale violetto che le separa è un termine vicino alla digenite. E' presente *iss* di colore giallo in corrispondenza delle fratture della pirrotina_{ss}. Presso le fratture della bornite_{ss} è incipiente l'alterazione in un aggregato molto fine di digenite e idrossidi di ferro. Foto scattata al microscopio ottico in luce polarizzata riflessa; nicol paralleli.

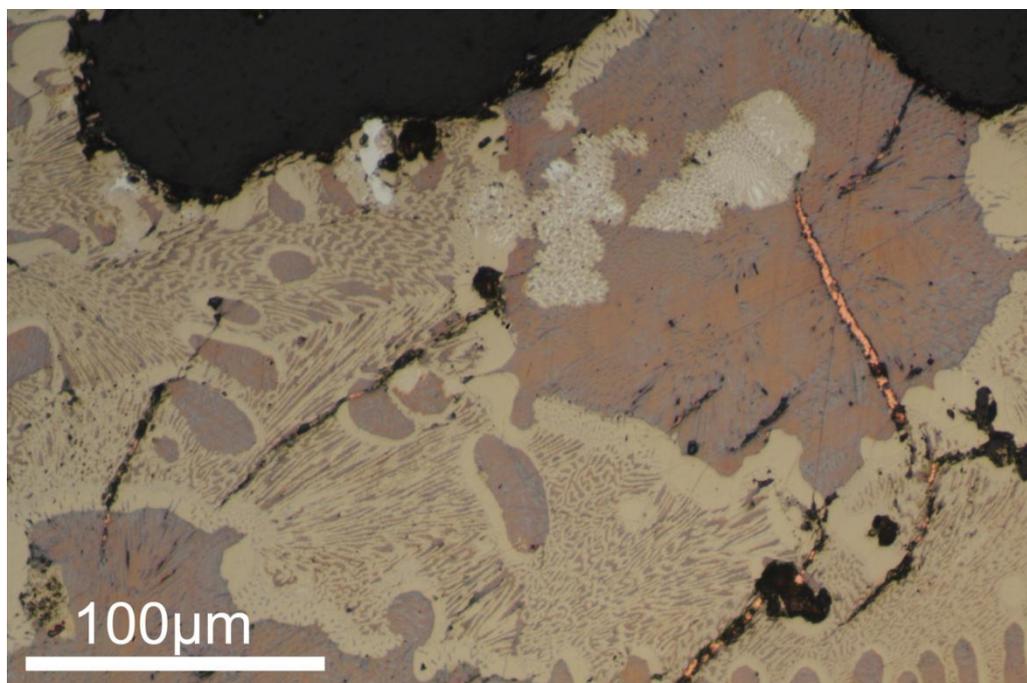


Figura 25. Simplettiti tra pirrotina_{ss} e bornite_{ss} e tra due diversi solfuri, uno più violaceo e di colore più aranciato, all'interno delle regioni a bornite_{ss}. La pirrotina inoltre "riveste" i cristalli di bornite. Si noti inoltre la presenza di Fe metallico bianco nella simplettite (parte alta della foto) e di Cu metallico a riempimento delle fratture a contatto con la bornite_{ss}. Foto scattata al microscopio ottico in luce polarizzata riflessa; nicol paralleli.

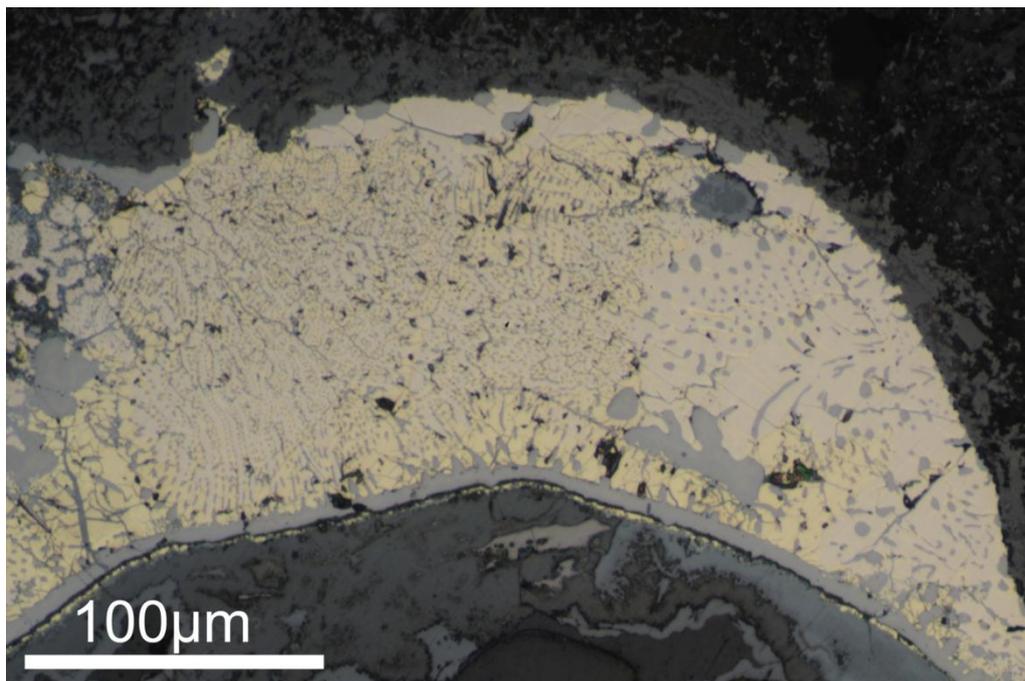


Figura 26. Plaga che mostra una simplettite tra pirrotina_{ss} color crema e *iss* di colore giallo. Il bordo inferiore grigio è dato da idrossidi di Fe colloformi. Foto scattata al microscopio ottico in luce polarizzata riflessa; nicol paralleli.

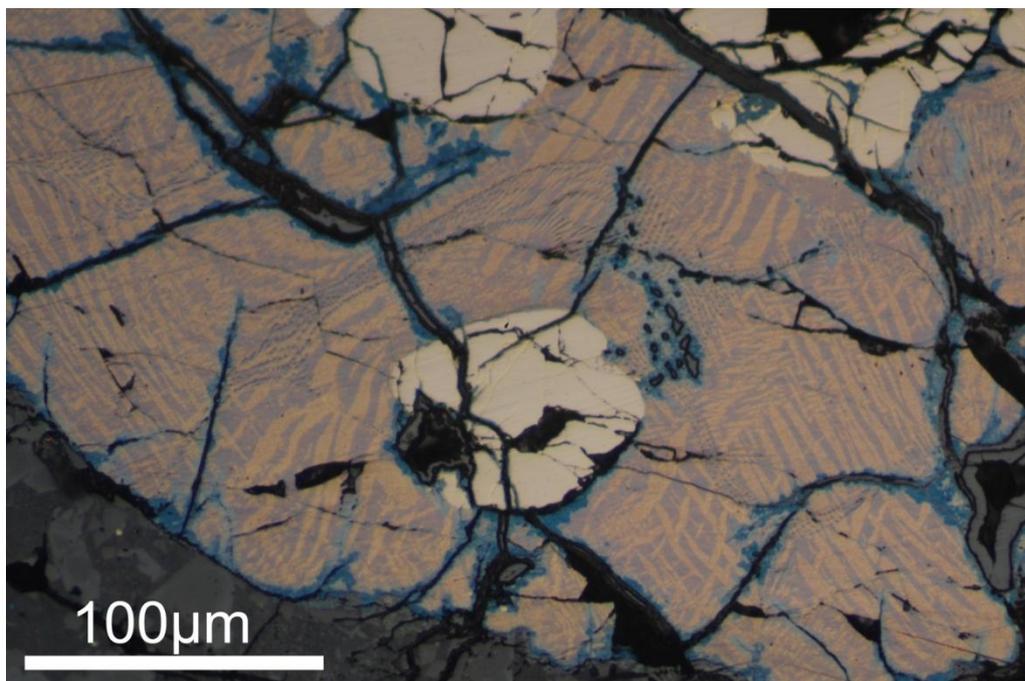


Figura 27. Cristallo di pirrotina tondeggiante circondato da bornite_{ss} con evidenti essoluzioni a “foglie di oleandro” che si dispongono lungo determinate direzioni cristallografiche. Il solfuro color bronzo ha composizione vicina al termine bornitico, mentre quello violaceo ha una composizione prossima alla digenite. E' evidente l'incipiente alterazione in un aggregato di colore blu di digenite e covellina. Foto scattata al microscopio ottico in luce polarizzata riflessa; nicol paralleli.

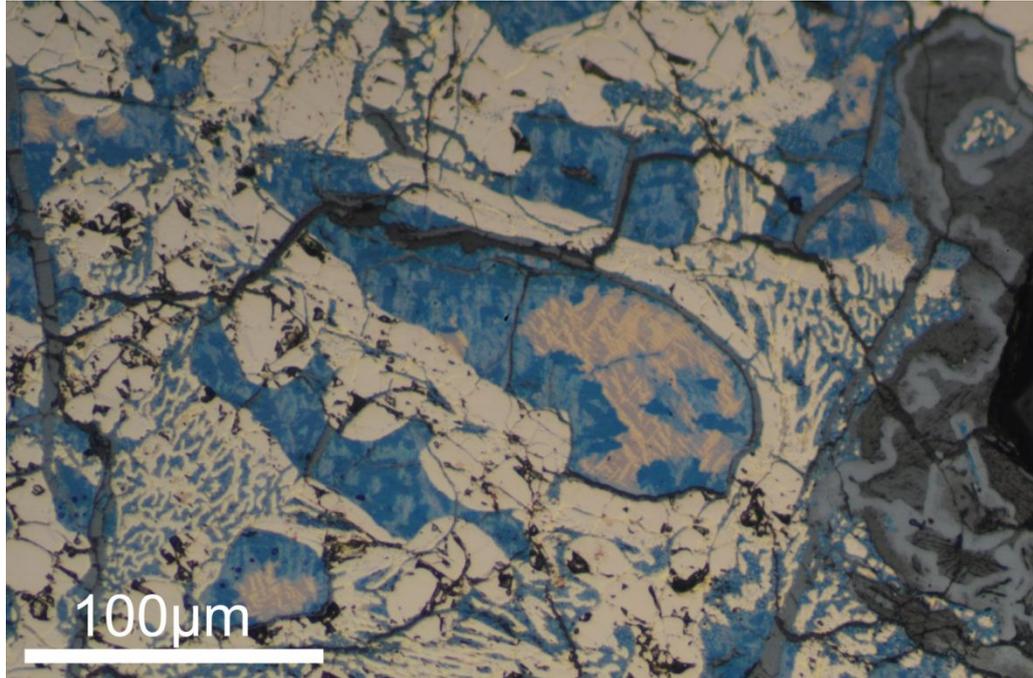


Figura 28. Bornite_{ss} (marrone chiaro con essoluzioni) che presenta un'avanzata alterazione in covellina e digenite (blu). La bornite_{ss} è associata a pirrotina_{ss} (color crema) che forma una simplettite con la bornite_{ss}, ora sostituita da digenite e covellina. Si notino anche gli idrossidi di Fe colloformi presso il margine destro dell'immagine. Foto scattata al microscopio ottico in luce polarizzata riflessa; nicol paralleli.

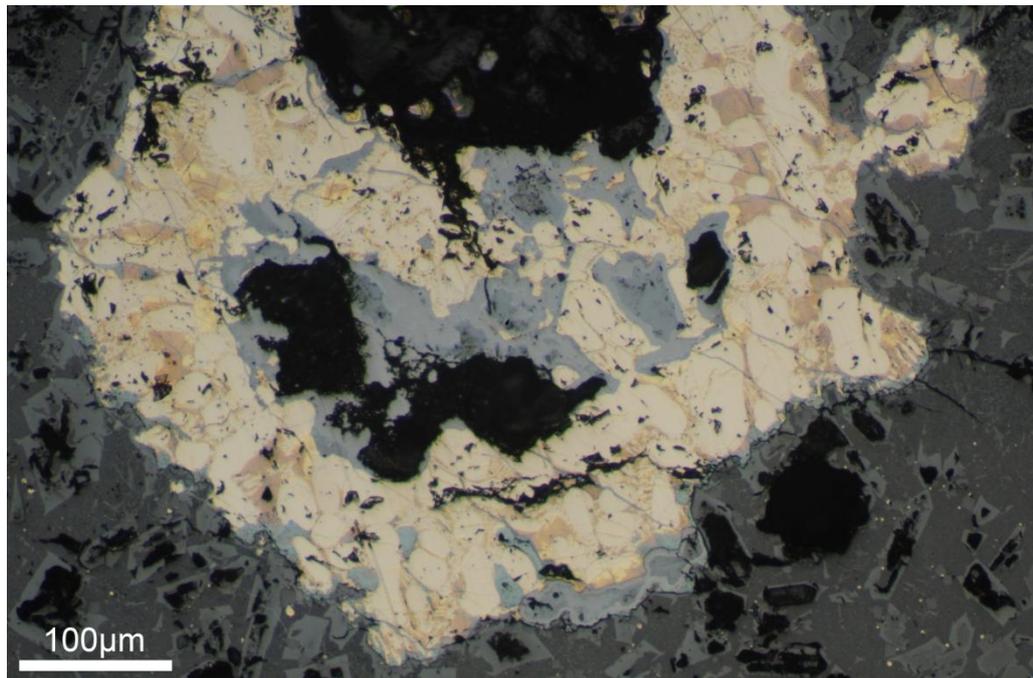


Figura 29. Plaga a dominante pirrotina (color crema chiaro) con bornite_{ss} (marrone violaceo) interstiziale e *iss* (gialla) associata. Si notino gli abbondanti idrossidi di Fe colloformi di colore grigio che riempiono cavità e fratture. Foto scattata al microscopio ottico in luce polarizzata riflessa; nicol paralleli.

Le associazioni a solfuri rinvenute all'interno delle scorie grossolane sono:

- Pirrotina_{ss} + bornite_{ss} ± *intermediate solid solution (iss)* ± digenite ± covellina (**Figura 24**). Quest'associazione è preponderante all'interno delle scorie grossolane e costituisce le plaghe di maggiori dimensioni. La pirrotina_{ss} si presenta generalmente in individui rotondeggianti, talora scheletrici, con colore giallo-crema anomalo rispetto alla pirrotina naturale con anisotropia debole ma ben visibile con nicol leggermente disincrociati (colore da grigio-verde salvia a bruno scuro). Le analisi chimiche EPMA confermano che si tratti di solfuro di Fe, ma è presente anche una certa quantità di Cu (al massimo 4,14% in peso). E' una pirrotina di alta temperatura (**Figura 31**). La presenza di pirrotina anziché di pirite, si spiega con il fatto che la pirite ha un limite massimo di stabilità di $742 \pm 1^\circ\text{C}$ a 1 atm (Vaughan, 2006)

La bornite_{ss} (si veda il campo composizionale in **Figura 30**) è allotriomorfa interstiziale rispetto alla pirrotina, tuttavia a volte si può presentare in individui rotondeggianti.

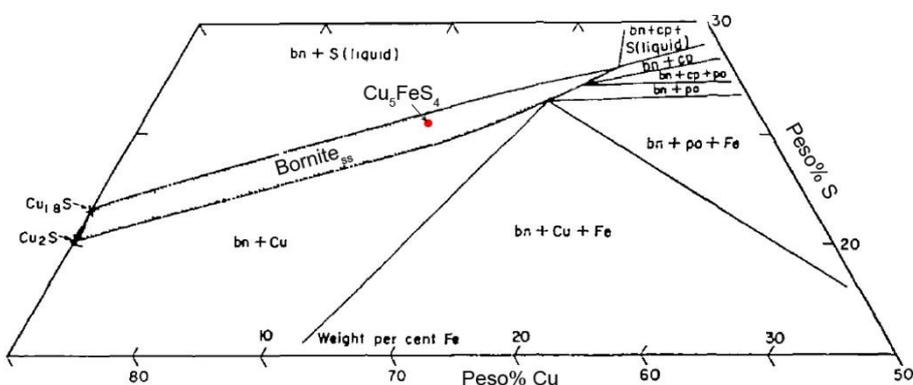


Figura 30. Porzione del diagramma ternario Cu-Fe-S a 700°C (Yund e Kullerud, 1966; modificato). Il campo composizionale delle bornite è indicato dall'etichetta "bornite_{ss}". Il composto stechiometrico è indicato dal punto rosso.

La bornite ha colore bronzeo, è isotropa e si presenta in individui lanceolati a forma di foglie di oleandro separati da un minerale di color violaceo isotropo (**Figura 27**). Si tratta di un solfuro di Fe-Cu con peso atomico medio maggiore (più ricco in Cu). Ad un'attenta osservazione in microscopia elettronica entrambe le fasi essolute, che apparivano otticamente omogenee, risultano in verità costituite da un fitto intreccio di lamelle di dimensioni ben al di sotto di quelle dell'area di analisi della

microsonda elettronica. La coppia di fasi essolute non è stata analizzata nelle scorie grossolane, ad ogni modo le composizioni di due fasi analoghe (la somiglianza è stata verificata sia sulla base del comportamento ottico sia per via del confronto delle analisi semi-quantitative ottenute tramite SEM-EDS) rinvenute nelle scorie massicce sono riportate in **Tabella 4**. Il solfuro con peso atomico medio maggiore ha composizione vicina a quella della digenite, mentre l'altro si avvicina ad un termine bornitico.

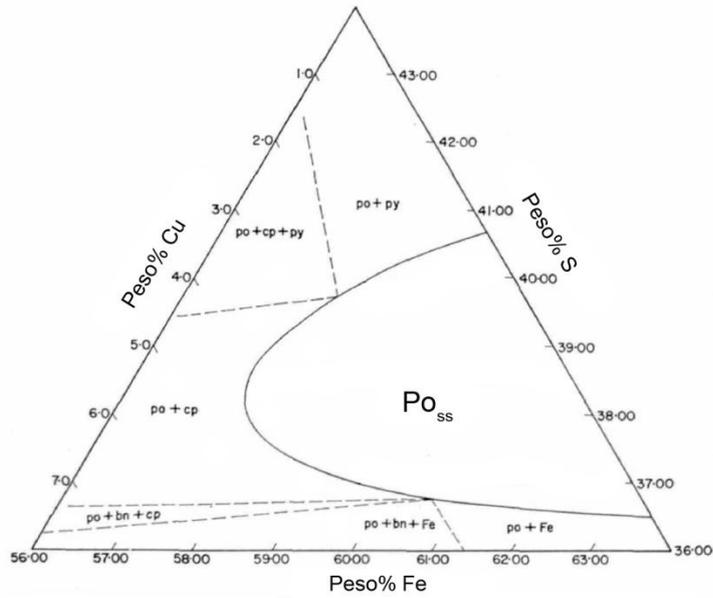


Figura 31. Porzione del diagramma ternario Cu-Fe-S a 700°C centrato sul campo composizionale della pirrotina, che può contenere fino a circa il 4,7 % in peso di Cu. (Yund e Kullerud, 1966; modificato).

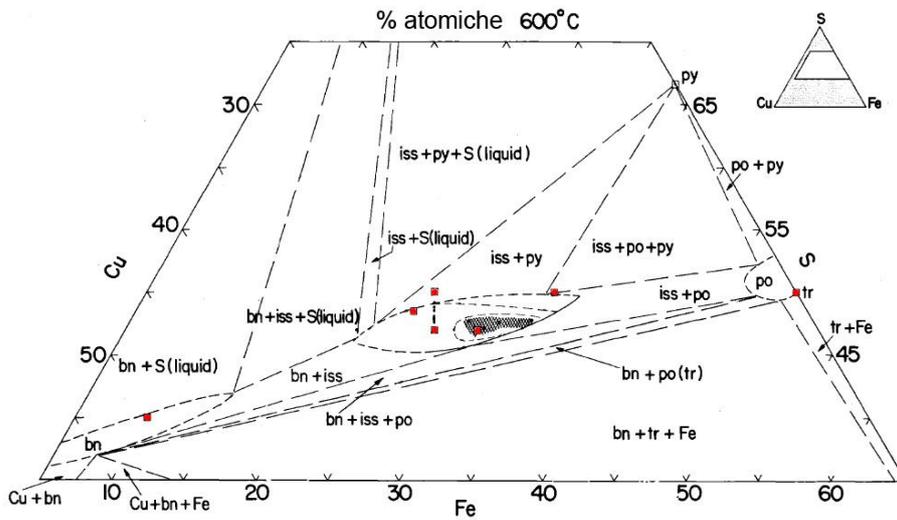


Figura 32. Porzione del diagramma ternario Cu-Fe-S a 600°C centrato sul campo composizionale dell'*intermediate solid solution* (Cabri, 1973; modificato). I punti rossi indicano da sinistra a destra i composti stechiometrici: bornite, talnakhite, calcopirite (fuori dal campo dell'*iss*), mooihoekite, haycockite, cubanite e troilite.

Al microscopio si può osservare che le essoluzioni di “bornite” si dispongono lungo precise orientazioni cristallografiche (cioè superfici di bassa energia; Vernon, 2004; **Figura 27**). La “bornite” è presente in proporzione nettamente maggiore alla “digenite”, sintomo che l’originaria soluzione solida aveva composizione chimica più vicina al termine bornitico. Bornite_{ss} e pirrotina tendono inoltre a generare concrescimenti simplettitici, in cui vi sono individui vermiformi che si dipartono da individui più grandi e di forma tondeggiante. Un solfuro di Fe-Cu di color giallo oro ed isotropo è stato notato a riempimento di alcune fratture della pirrotina e all’interno di alcune simplettiti. Si pensa si tratti di termine corrispondente ad una *intermediate solid solution* (**Figura 32**). La bornite_{ss} lungo le fratture e i limiti granulari altera di frequente in un aggregato di minuti cristalli di digenite blu isotropa e di covellina (CuS) blu e fortemente anisotropa (**Figura 27**; la cui composizione chimica è riportata in **Tabella 2**). La covellina analizzata mostra di contenere quasi il 2% in peso di Fe. Ciò può essere imputabile al fatto che anch’essa sia una soluzione solida, o oppure al fatto che sovente la covellina è intimamente associata a idrossidi di ferro. L’alterazione procede dall’esterno dei grani verso l’interno obliterando le strutture da essoluzione. Non di rado l’aggregato di covellina e digenite sostituisce completamente gli originari cristalli di bornite_{ss}, generando pseudomorfofosi (**Figura 28**). La sostituzione bornite → digenite + covellina rispecchia una progressiva ossidazione, tipica del *weathering* dei solfuri. Il ferro lisciviato dalla bornite va a costituire idrossidi colloformi (p.es. goethite; **Figure 28, 29**) che frequentemente si trovano nelle immediate vicinanze delle plaghe a solfuri e riempiono di spazi vuoti come fratture e bolle. Talora gli idrossidi di Fe cementano finissimi cristalli di digenite (difficilmente risolvibili al microscopio ottico) assumendo una colorazione grigio-blu piuttosto omogenea. L’alterazione superficiale dei solfuri è legata con buona probabilità a una seppur limitata circolazione di acque, possibile grazie alla presenza di numerose fratture e pori comunicanti.

- Pirrotina_{ss} + *iss* ± digenite ± covellina (**Figura 26**). La pirrotina_{ss} si presenta in individui rotondeggianti, ma più spesso forma una simplettite

con la *iss*. Quest'ultima è sempre allotriomorfa ed è di colore giallo-oro. Nelle zone in cui l'alterazione è incipiente, la *iss* vira verso toni più arancio e con il progredire dell'ossidazione si formano aggregati di digenite-covellina.

- Pirrotina_{ss} + *iss* + bornite_{ss} ± digenite ± covellite (**Figura 29**). Anche in questo caso la pirrotina_{ss} è anedrale e forma cristalli arrotondati. Sono frequenti i concrescimenti simplettitici tra pirrotina, *iss* e bornite_{ss}. Sia la *iss* che la bornite_{ss} sono allotriomorfe e in questo caso la bornite_{ss} presenta lamelle di essoluzione molto fitte, difficilmente distinguibili al massimo ingrandimento del microscopio ottico.

Nella sezione FE-G12B si osservano due gocce a solfuri con composizione e struttura peculiari. Nella prima si notano cristalli scheletrici lunghi fino a 800 µm di *iss* color giallo-arancio, “rivestiti” da pirrotina. Negli interstizi vi è una simplettite tra *iss* e pirrotina_{ss} e nelle porzioni più esterne della goccia vi è una bornite che essolve la stessa *iss* che costituisce i cristalli scheletrici. Infine è presente del rame metallico in corrispondenza di alcuni vuoti o fratture. Nella seconda goccia invece i cristalli scheletrici presentano un nucleo di bornite e un orlo sottile di *iss* giallo-oro. La bornite_{ss} a sua volta essolve un *iss* dal colore molto simile alla precedente. Una membrana di pirrotina_{ss} spessa fino a 5 µm riveste i cristalli di bornite_{ss}-*iss*. Negli interstizi tra i cristalli scheletrici vi è una simplettite tra pirrotina e *iss* giallo-oro. In tutti i casi sono presenti digenite, covellina e idrossidi di Fe come prodotto di alterazione di bornite_{ss} e *iss*.

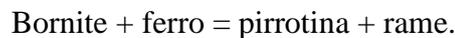
- Pirrotina_{ss} + bornite_{ss} + Cu + Fe (**Figura 25**). La pirrotina è color senape, anisotropa (a nicol leggermente disincrociati va da grigio chiaro a grigio scuro) e forma spesso individui tondeggianti. La bornite_{ss} ha colore violaceo, è solitamente interstiziale ed è otticamente eterogenea e si può presentare in simplettiti tra un minerale color bronzo e uno violaceo, probabilmente come visto prima si tratta di un solfuro vicino al termine bornitico e uno prossimo a quello digenitico; più spesso non presenta lamelle di essoluzione; frequentemente forma una simplettite con la pirrotina_{ss}. Il colore e la mancanza di lamelle di essoluzione visibili fanno immaginare che si tratti di una soluzione solida molto vicina al termine

digenitico. E' stato osservato un caso in cui la bornite_{ss} costituisce cristalli scheletrici a contorno tondeggianti rivestiti da uno strato di pirrotina_{ss} di circa 10 µm; una simplettite di pirrotina e bornite riempie gli interstizi.

Il ferro metallico appare bianco e isotropo e si presenta in individui anedrali tondeggianti, in genere molto piccoli e visibili nettamente solo al massimo ingrandimento del microscopio ottico (20x). In alcuni rari casi il ferro invece arriva a essere la fase più abbondante.

Il rame metallico si rinviene esclusivamente a contatto con la bornite e forma protuberanze che si protendono verso l'interno di cavità quali pori e fratture, causandone talora il riempimento.

L'associazione a pirrotina_{ss}, bornite e ferro metallico è stabile a temperature maggiori o uguali a 500°C (Yund e Kullerud, 1966). Yund e Kullerud (1966) hanno dimostrato sperimentalmente che, raffreddando il sistema Cu-Fe-S dopo averlo mantenuto a 700°C per un definito periodo di tempo, ad una temperatura di $475 \pm 5^\circ\text{C}$ avviene la reazione di *tie-line flip*:



Quindi l'associazione che comprende le quattro fasi potrebbe essere il risultato del "congelamento" della reazione conseguente al rapido raffreddamento della scoria. Tuttavia il contesto di formazione del rame metallico sopra descritto suggerisce una differente interpretazione: ricordando che ad alte temperature la bornite non ha una stechiometria definita ma abbraccia un campo di composizioni (**Figura 30**), per via del rapido raffreddamento può smescolare il rame, come già osservato da Cabri (1973).

Nella scoria LU1 la metallina è essenzialmente composta da plaghe di pirrotina e *iss* interstiziali rispetto ai cristalli di olivina e di spinello_{ss}. Più rare sono le aree a pirrotina_{ss} + bornite_{ss} + Cu metallico, in cui quest'ultimo smescola dalla bornite come visto precedentemente. Peculiari del campione LU1 sono le plaghe (con dimensioni massime di 1 mm) a rame metallico prevalente con associata bornite in individui tondeggianti. Tali zone sono caratterizzate da elevata porosità e da

numerose inclusioni di magnetite. Non è chiaro se la scoria LU1 sia stata prodotta con una tecnologia diversa da quella delle altre scorie provenienti dallo scavo, o se sia il risultato di una differente fase del processo di produzione del rame. In quest'ultimo caso si tratterebbe della fase di conversione, nella quale può essere prodotto rame nero o *blister*, poroso e ricco di impurità come nel caso del campione in esame.

Le composizioni chimiche dei solfuri rinvenuti nelle scorie grossolane sono riportate nella **Tabella 2**

Tabella 2. Composizione chimica ottenuta tramite EMPA dei solfuri rinvenuti nella scoria grossolana FE-G10 (sezione sottile E). Ogni composizione corrisponde ad un punto di analisi. I solfuri sono in ordine crescente rispetto alla percentuale in peso di S. Nessuna di queste fasi costituisce un composto stechiometrico, perciò è stato loro assegnato il nome della fase naturale con composizione più simile.

Bornite ss								
% in peso degli elementi								
S	22.38	23.29	24.24	24.33	24.69	24.70	25.31	26.41
Fe	11.49	14.62	10.67	16.74	17.96	12.03	12.51	16.76
Cu	66.74	62.51	66.42	60.31	58.47	64.23	64.39	57.44
Cr	0.00	0	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
Ni	0.01	0	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Totale	100.62	100.42	101.42	101.39	101.12	100.97	102.22	100.63
	"covellina"	"idaite"	iss	Pirrotina ss				
% in peso degli elementi								
S	29.55	29.71	32.82	34.35	34.50	34.68	34.82	35.23
Fe	1.82	11.88	41.99	63.31	61.27	63.51	62.75	62.81
Cu	68.02	57.65	25.11	1.20	4.14	0.67	1.22	1.03
Cr	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.03	0.01	0.01	0.09	0.02	0.13	0.04
Totale	99.39	99.30	99.93	98.87	100.01	98.88	98.92	99.11

4. 4. Le scorie massicce

A differenza delle scorie grossolane, quelle massicce sono esternamente lisce e poco porose. Le dimensioni vanno da 1-2 cm a circa 15 cm; talvolta però aggregati di scorie massicce parzialmente fuse possono raggiungere anche 30 cm. Sono stati tagliati alcuni dei campioni di maggiori dimensioni e si è riscontrata una generale omogeneità della struttura interna: elevata cristallinità, data da abbondanti fenocristalli di olivina anche millimetrici, bassa porosità, con pori di maggiori dimensioni concentrati perlopiù su superfici preferenziali (p.es. vicino a quella che originariamente era l'interfaccia tra il fuso e l'aria), e gocce di metallina di grosse dimensioni (fino a circa 1 cm). Si è scelto dunque un solo campione rappresentativo della categoria, FE-G3, dal quale sono state ricavate tre sezioni sottili lucide.

4. 4. 1. La fase ossido-silicatica

Le scorie massicce hanno struttura afanitica microcristallina ma possono essere riconosciuti a occhio nudo alcuni esili cristalli di olivina a bastoncino lunghi alcuni millimetri. Al microscopio si nota come i cristalli siano raramente in contatto tra loro perché separati da un vetro ricco di microliti. Le fasi mineralogiche riscontrate sono in ordine di abbondanza: olivine, minerali del gruppo degli spinelli, ilmenite. Le olivine hanno principalmente forma poliedrica (euedrale) o di transizione con la morfologia scheletrica e presentano zonatura concentrica (**Figura 33**), data da un bordo più ricco in componente fayalitica. Le dimensioni sono mediamente di 100-200 μm . Meno frequenti sono le olivine dendritiche, che ciononostante possono essere localmente abbondanti. I cristalli di spinello_{ss} con molecola ercinitica prevalente (**Tabella 3**) sono euedrali, di piccole dimensioni (al massimo 80 μm) e possono formare aggregati. Cristalli singoli sovente si rinvengono inclusi nelle olivine, anche vicino al loro nucleo. I cristalli più grandi sono zonati in maniera concentrica, con bordo ancora più ricco nella componente ercinitica (**Tabella 3**). Vi è inoltre uno spinello *lato sensu* con composizione prossima all'ulvöspinello (**Figura 34, Tabella 3**) che forma individui scheletrici e dendritici di piccole dimensioni (al massimo 20 μm), sicuramente tardivi rispetto all'olivina e all'ercinite. La massa di fondo oltre al vetro è costituita da abbondanti microliti di olivina lamellare dendritica e

da cristalli di ilmenite lamellare scheletrica (talora lunghi più di 100 μm). La morfologia dei cristalli di olivina e di “ercinite” indica il mantenimento per un certo periodo di tempo di un basso grado di sottoraffreddamento con crescita all’equilibrio di “ercinite” e di olivina poliedrica, seguito da un aumento di ΔT che ha indotto lo sviluppo di morfologie scheletriche dapprima nell’olivina e successivamente nell’ulvöspinello. Tardivamente si sono cristallizzate le olivine tabulari e le ilmeniti lamellari scheletriche.

Infine sono stati individuati dei grani di materiale i cui bordi hanno reagito con l’originario fuso ossido-silicatico. Si tratta di aggregati di ossidi e idrossidi di Fe e rame metallico (**Figura 35**), di idrossidi di Fe solfuri e cristalli di spinello_{ss} (magnetite, ercinite e ulvöspinello in proporzioni variabili), e di soli cristalli di spinello_{ss}. La tessitura di questi aggregati è differente rispetto a quella della scoria. Si tratta probabilmente di materiale proveniente da lavorazioni precedenti, miscelato alla carica a solfuri.

Nelle scorie massicce non sono stati individuati relitti di quarzo.

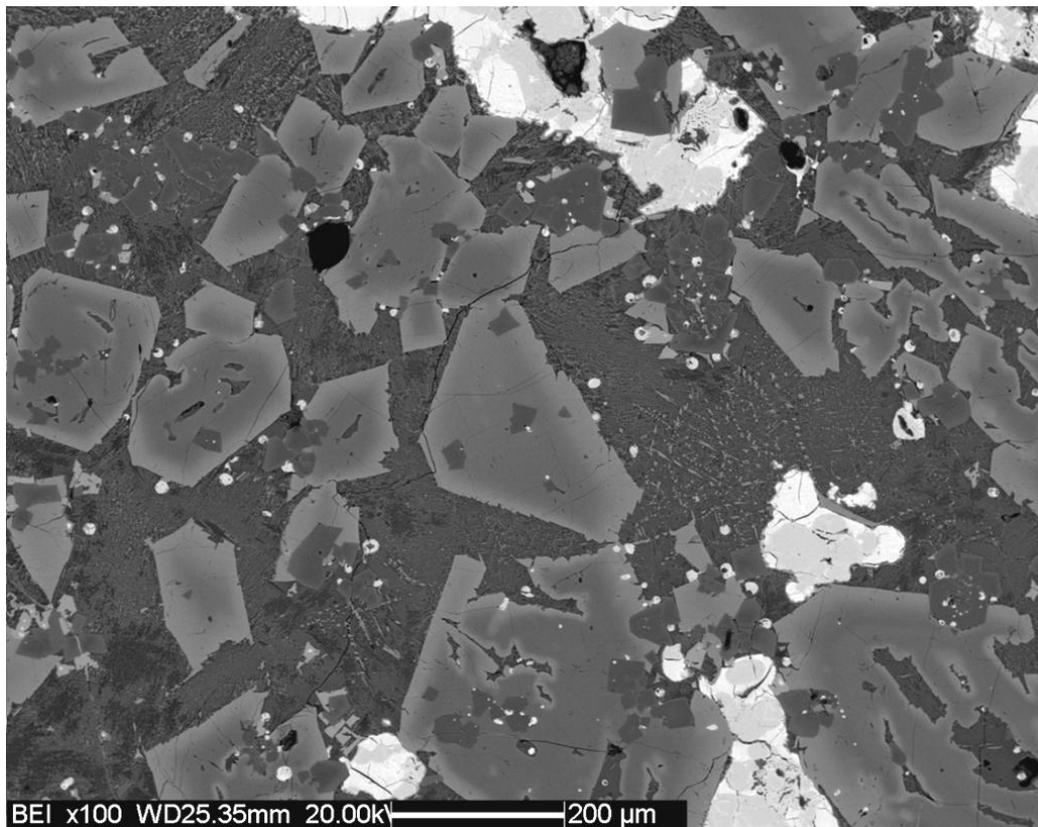


Figura 33. Olivine euedrali e scheletriche. Entrambe sono zonate e includono cristalli di spinello_{ss} (per le composizioni si veda la **Tabella 3**). Le plaghe chiare sono solfuri. Immagine SEM-BSE.

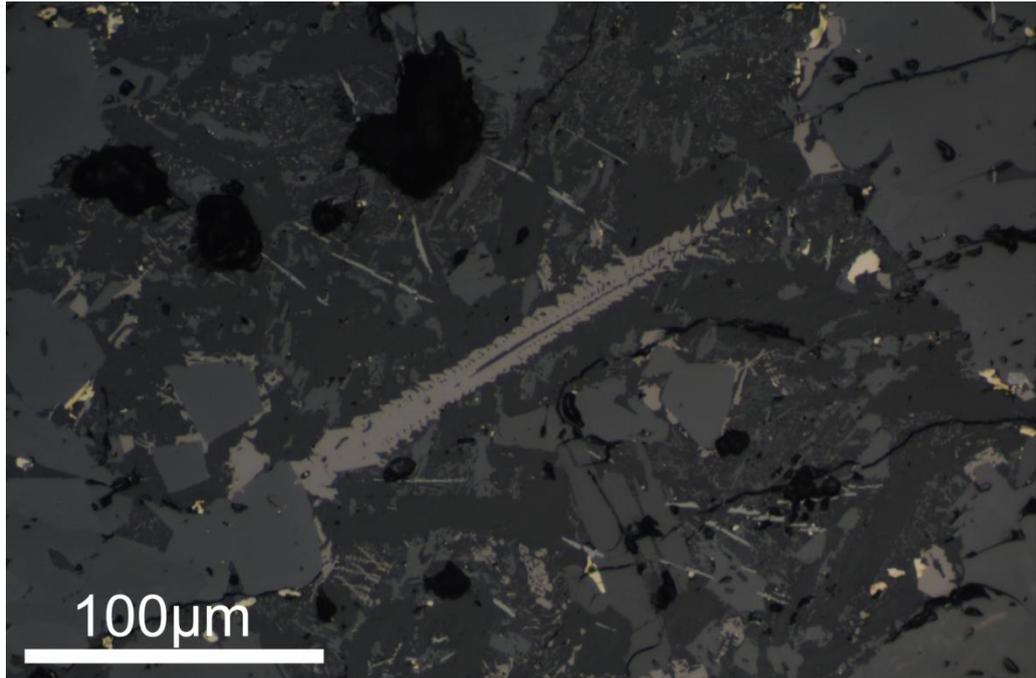


Figura 34. Individuo scheletrico di ulvöspinello che nuclea su un cristallo di olivina. I cristalli aghiformi (in realtà sono lamelle) di colore grigio chiaro immersi nella pasta di fondo sono ilmeniti. Foto scattata al microscopio ottico in luce polarizzata riflessa; nicol paralleli.

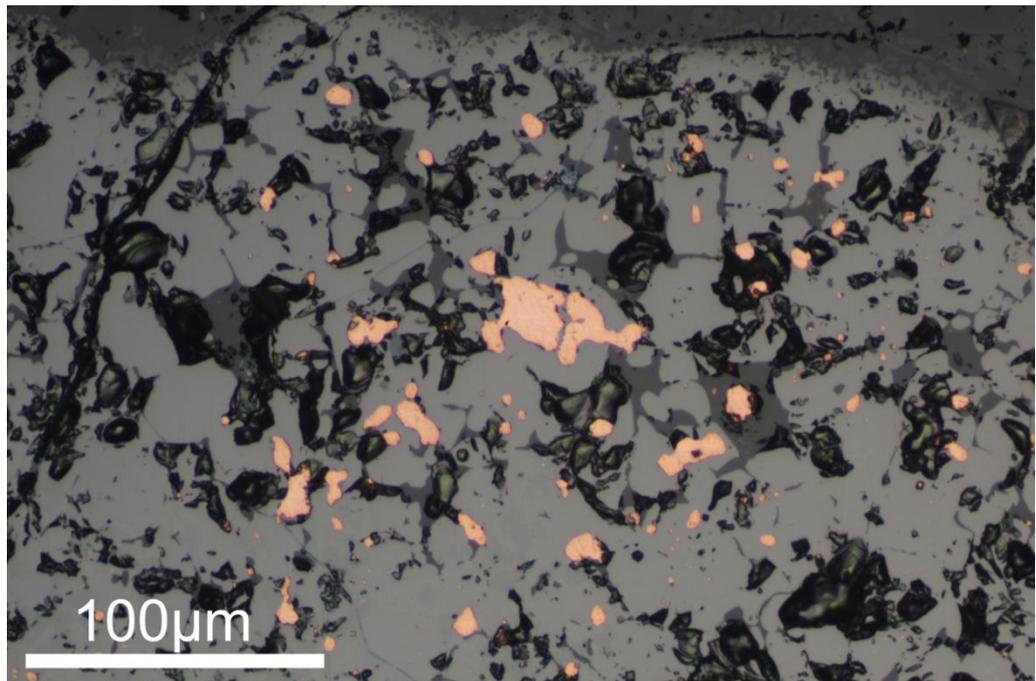


Figura 35. Plaghe di rame metallico entro un relitto costituito da un aggregato di ossidi e idrossidi di Fe. Foto scattata al microscopio ottico in luce polarizzata riflessa; nicol paralleli

Tabella 3. Composizioni chimiche di spinello_{ss} e olivina ottenute tramite EMPA. Gli spinelli_{ss} non zonati sono tutti inclusi vicino al nucleo di olivine euedrali zonate. La composizione chimica è data dalla media di 5 punti di analisi e dalla sua successiva normalizzazione. Un solo spinello_{ss} euedrale zonato è stato analizzato. La composizione dell'ulvöspinello deriva dalla media di due analisi e dalla sua successiva normalizzazione. Entrambi gli individui di ulvöspinello sono scheletrici e non presentano zonature. Le composizioni delle olivine derivano dalla media di 5 punti di analisi per il bordo e di 5 punti per il nucleo. Le olivine analizzate sono tutte euedrali. Le formule riportate nella sezione inferiore della tabella sono calcolate sulla base di 4 ossigeni (sia per le olivine che per gli spinelli).

FE-G3	Spinello _{ss}	Spinello _{ss}		Ulvospinello	Olivina	
		Nucleo	Bordo		Nucleo	Bordo
Peso % in ossidi normalizzato						
SiO ₂	0.13	0.15	0.16	0.12	35.62	0.13
TiO ₂	0.64	0.51	1.64	28.16	0.06	0.64
Al ₂ O ₃	57.95	55.55	55.24	7.80	0.13	57.95
Cr ₂ O ₃	0.66	2.71	0.01	0.00	0.02	0.66
Fe ₂ O ₃	3.37	4.27	1.18	4.93	0.00	3.40
FeO	26.60	24.07	36.48	57.56	41.97	26.57
MnO	0.07	0.08	0.14	0.16	0.23	0.07
MgO	9.81	10.96	3.46	0.58	23.87	9.81
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.14
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
SO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Totale	99.22	98.30	98.30	99.31	101.99	99.40
Atomi per unità di formula (a. f. u.)						
Si	0.003	0.004	0.005	0.004	0.999	1.013
Ti	0.013	0.011	0.036	0.762	0.001	0.004
Al	1.882	1.820	1.893	0.331	0.004	0.002
Cr	0.014	0.060	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ³⁺	0.070	0.089	0.026	0.134	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.613	0.560	0.887	1.733	0.985	1.506
Mn	0.002	0.002	0.003	0.005	0.005	0.008
Mg	0.403	0.454	0.150	0.031	0.998	0.441
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.006
Totale	3.000	3.000	3.000	3.000	2.997	2.981

4. 4. 2. La metallina

Nelle scorie massicce le zone a metallina si presentano principalmente come gocce circolari o ellittiche e più raramente come aree a forma irregolare. Nel primo caso l'associazione a solfuri è data sempre da bornite_{ss}, pirrotina_{ss}, *iss* e da subordinate covellina e digenite. Nel secondo caso si tratta di pirrotina e *iss*. Di seguito è riportata una descrizione delle due associazioni:

- Bornite_{ss} + pirrotina_{ss} + *iss* ± digenite ± covellina (**Figure 36, 38, 39**). La bornite_{ss} si presenta in individui tondeggianti, spesso scheletrici con cristalli lunghi fino a 1,5 mm, e mostra sempre smescolamenti tra bornite color bronzo e “digenite” di color violaceo, in maniera del tutto analoga a quanto già visto in precedenza nelle scorie grossolane. La pirrotina_{ss} può dare cristalli anedrali arrotondati o “strati” che rivestono gli individui di bornite_{ss}. Sono frequenti le simplettiti tra pirrotina e bornite_{ss}. L'*iss* di colore giallo oro si rinviene nelle simplettiti, nelle fratture della pirrotina e negli individui a bornite_{ss} prevalente. E' frequente l'alterazione dei solfuri di ferro-rame in digenite, covellina e idrossidi di ferro. In una sola goccia di metallina è stato osservato del rame metallico all'interno di un vuoto.
- Pirrotina_{ss} + *iss* ± bornite_{ss}. Tale associazione si rinviene all'interno di plaghe a spinello_{ss} prevalente (**Figura 37**). Tutti i solfuri sono anedrali e riempiono gli interstizi tra i cristalli di spinello_{ss}. La pirrotina_{ss} è sempre presente in proporzione maggiore rispetto agli altri due solfuri e mostra individui di forma arrotondata. La *iss* è di colore giallo oro, è chiaramente interstiziale e spesso riempie le fratture che attraversano i cristalli di pirrotina. Le analisi alla microsonda sono riportate in **Tabella 5**.

Numerose gocce di solfuri con diametro compreso tra 10 e 30 µm sono disseminate nella scoria ossido-silicatica. Sono essenzialmente costituite da pirrotina_{ss} e bornite_{ss} con minore *iss*. Spesso i due solfuri di ferro-rame sono sostituiti da digenite e covellina.

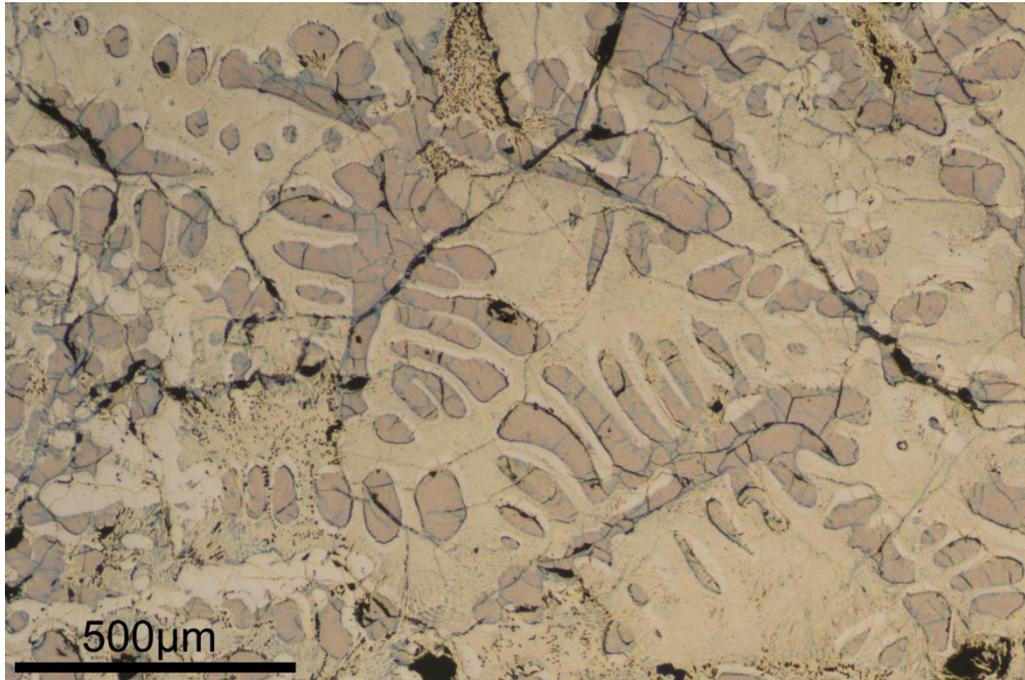


Figura 36. Cristalli scheletrici di bornite_{ss} parzialmente rivestiti da pirrotina_{ss}. I due solfuri formano fitti concrescimenti simplititici. Le composizioni di questi solfuri sono riportati in **Tabella 4**. E' visibile un'alterazione incipiente della bornite_{ss} lungo le fratture: si tratta di digenite e idrossidi di Fe con minore covellina. Foto scattata al microscopio ottico in luce polarizzata riflessa; nicol paralleli.

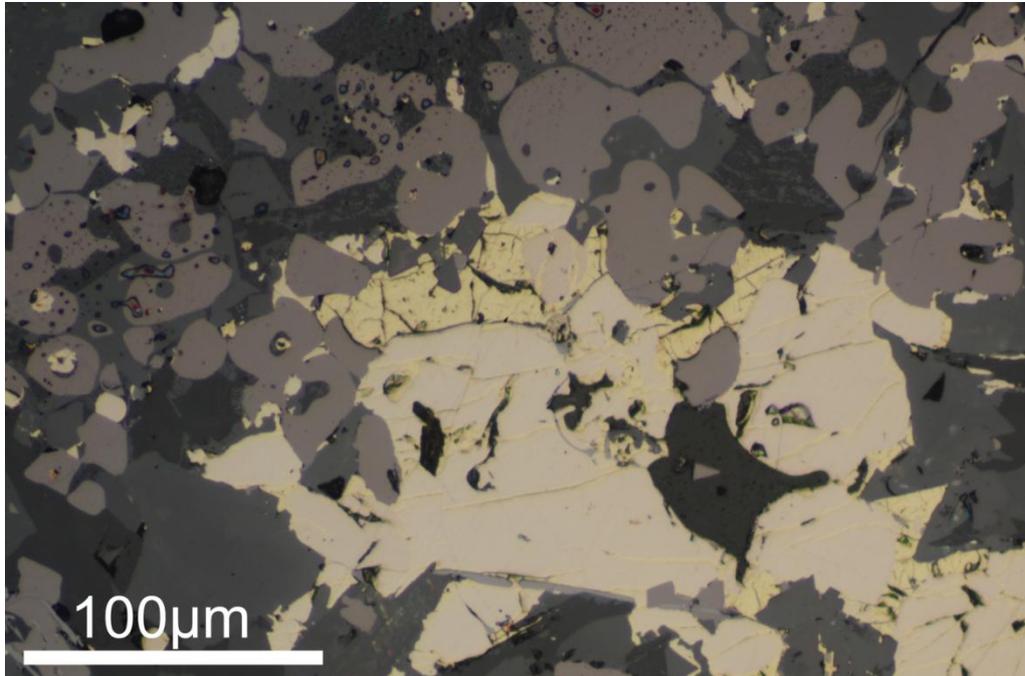


Figura 37. Plaga a pirrotina_{ss} e ulvöspinello anedrale (color bruno) prevalenti, con *iss* color giallo oro allotriomorfa. La composizione delle due fasi a solfuri è riportata in **Tabella 5** e nelle **Figure 45, 46** con il nome di "relitto FE-G3B". Foto scattata al microscopio ottico in luce polarizzata riflessa; nicol paralleli.

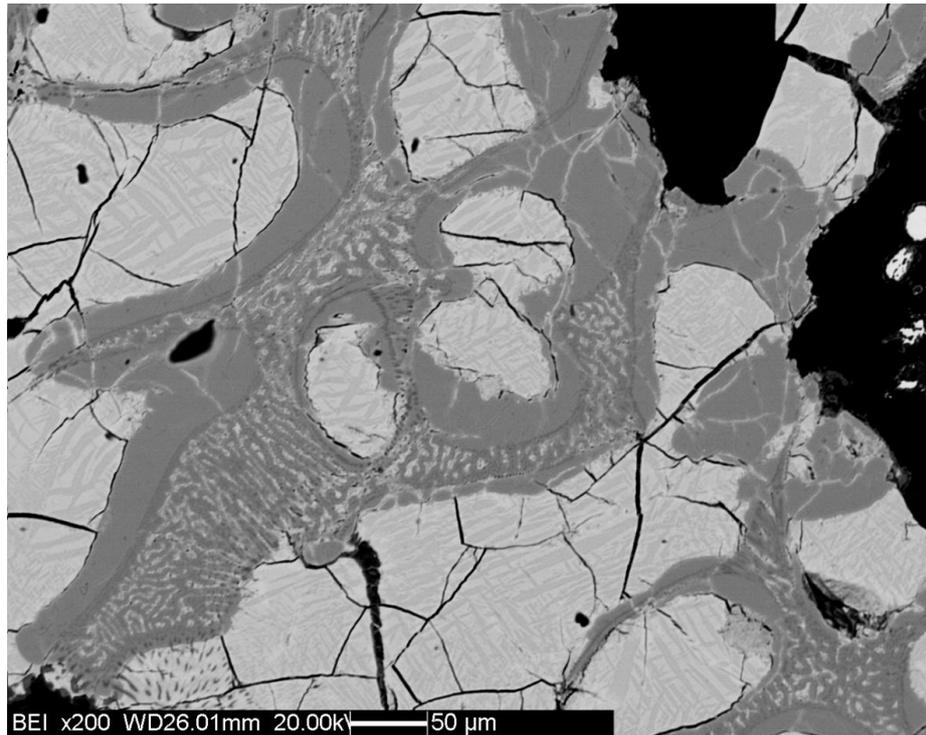


Figura 38. Bornite_{ss} (chiara) e pirrotina_{ss} (scura) che “riveste” gli individui di bornite_{ss}. Si notino le essoluzioni nella bornite_{ss} e la simpletite tra pirrotina_{ss} e bornite_{ss}. Le analisi chimiche dei solfuri sono riportate in **Tabella 4**. Immagine SEM-BSE.

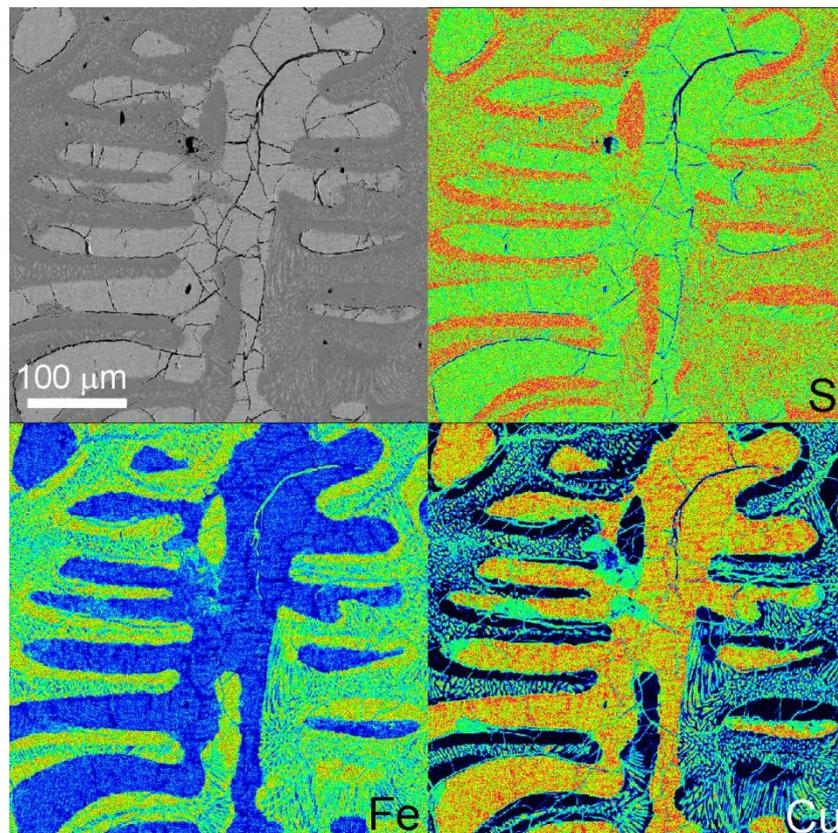


Figura 39. Mappe chimiche ottenute tramite EPMA di una porzione della regione a solfuri illustrata in **Figura 36**. I colori per ogni elemento vanno dal nero per basse concentrazioni a rosso per le concentrazioni più elevate. Si noti come la pirrotina_{ss} (ricca in Cu e in Fe) “rivesta” il cristallo di bornite_{ss} scheletrica e formi una simpletite con essa. La bornite_{ss} essolve due solfuri con diverso rapporto Cu/Fe.

Tabella 4. Analisi in microsonda elettronica dei solfuri che si osservano nelle **Figure 36 e 38**. La fase essolta nella bornite_{ss} con peso atomico medio maggiore e di colore violaceo è vicina alla composizione della digenite, mentre quella con peso atomico medio minore e di colore bronzeeo è più vicina ad un termine bornitico. Nella simplettite vi è una fase di composizione analoga al termine più bornitico della bornite_{ss}, mentre l'altra fase può essere interpretata come una pirrotina_{ss}. Poiché le simplettite risultano costituite da un aggregato finissimo di cristalli di dimensioni minori rispetto al fascio elettronico della microsonda, le due composizioni devono essere considerate come composizioni medie dei due aggregati.

	Orlo di Po _{ss} su Bn _{ss}	Bornite _{ss}		Simplettite	
		fasi essolte			
% in peso degli elementi					
S	34.27	23.39	26.68	25.77	34.25
Fe	63.53	4.75	18.63	19.63	64.57
Cu	1.07	73.03	54.56	55.13	2.73
Cr	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01
Ni	0.15	0.00	0.00	0.00	0.10
Totale	99.02	101.19	99.87	100.53	101.67

Tabella 5. Composizioni chimiche EPMA ottenute per i solfuri illustrati in **Figura 37**. Il minerale più ricco in Cu di colore giallo oro è un *iss*, mentre quello color crema chiaro è una pirrotina_{ss}.

	Pirrotina _{ss}		iss	
	% in peso degli elementi			
S	34.34	34.66	31.81	32.10
Fe	63.62	63.31	32.20	32.42
Cu	0.73	0.82	35.17	35.18
Cr	0.00	0.00	0.00	0.02
Ni	0.00	0.03	0.01	0.00
Totale	98.69	98.81	99.19	99.72

Tabella 6. Analisi chimiche di solfuri ottenute tramite microsonda elettronica. Le composizioni si riferiscono a singoli punti di analisi provenienti da diverse regioni della scoria FE-G3 (sezione sottile B). Le composizioni sono state riportate in ordine crescente in base al peso percentuale dello zolfo. Le varie fasi sono state raggruppate quindi nella soluzione solida della bornite e in quella della pirrotina.

	FE-G3B							
	Bornite _{ss}				Pirrotina _{ss}			
	% in peso degli elementi							
S	23.97	24.06	24.20	24.42	34.34	34.53	34.53	34.44
Fe	10.17	11.71	10.93	11.78	63.54	62.88	63.25	63.42
Cu	67.35	65.16	66.00	64.58	1.39	0.83	0.92	1.30
Cr	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00
Ni	0.09	0.02	0.00	0.00	0.00	0.09	0.18	0.08
Totale	101.58	100.96	101.13	100.78	99.29	98.36	98.88	99.24

4. 5. Le scorie piatte

Le scorie piatte presentano uno spessore medio di un paio di centimetri, sono poco porose e presentano pori disposti secondo superfici definite. Le due superfici maggiori possono essere alternativamente una liscia e l'altra irregolare o una irregolare e l'altra rugosa con strutture "a corda", che indicano la direzione e il verso del flusso. In quest'ultimo caso la scoria è riconducibile con buona probabilità alla fase di spillaggio (si veda paragrafo 3. 2. 2.).

Anche le scorie piatte sono omogenee dal punto di vista tessiturale e strutturale, pertanto si è scelto di preparare in sezione sottile lucida un solo esemplare proveniente dallo scavo (FE-P5). È stato studiato inoltre per confronto un campione di scoria piatta prelevato dall'accumulo rimaneggiato (LU2).

4. 5. 1. La fase ossido-silicatica

Le scorie piatte hanno struttura afanitica. L'osservazione al microscopio di sezioni perpendicolari al piano di maggior sviluppo rivela una peculiare distribuzione delle morfologie dei cristalli di olivina: perlopiù dendritici a bastoncino verso quella che in origine era l'interfaccia scoria-aria; piccoli (al massimo 100 μm) e euedrali progressivamente più abbondanti verso il fondo della scoria. Non sono rari i cristalli di olivina transizionali tra le forme poliedriche e quelle dendritiche (**Figura 40**). Le olivine di maggiori dimensioni (anche quelle dendritiche) mostrano zonatura concentrica per via della presenza di un orlo più ferrifero. Le forme dell'olivina sono compatibili con quanto ci si aspetta da una scoria che è stata spillata: un iniziale grado di sottoraffreddamento basso riconducibile al periodo in cui la scoria permaneva nel forno e un successivo rapido raffreddamento conseguente allo spillaggio, con ΔT tanto più alto quanto più ci si avvicina all'interfaccia scoria-aria.

Come nelle altre tipologie di scorie sono comuni i cristalli di spinello_{ss} con prevalente composizione intermedia tra ercinite e spinello *stricto sensu*, euedrali, spesso inclusi nelle olivine. I più grandi non superano i 50 μm e presentano una zonatura data da un orlo netto spesso circa 1 μm più ricco in ferro. Cristalli di magnetite alluminifera isotropa (**Tabella 7**) e di colore grigio chiaro nucleano sugli individui di spinello e talora formano vere e proprie corone spesse al massimo un paio di micron. Il fatto che la magnetite non sia presente su quelle

facce dello spinello_{ss} che sono incluse nell'olivina, ne indica una cristallizzazione tardiva. La magnetite forma principalmente cristalli scheletrici o dendritici. E' stata notata la presenza di uno strato continuo di cristalli di magnetite appena al di sotto dell'originaria interfaccia aria-scoria fusa e parallelo ad essa (**Figura 41**). La massa di fondo è vetrosa ma è disseminata di numerosi cristalliti di olivina lamellare-scheletrica o dendritica.

I relitti di quarzo sono decisamente rari. Sono stati osservati inoltre altrettanto sporadici aggregati costituiti da cromite anedrale, olivina allotriomorfa, ferro e rame metallici. L'origine di tali agglomerati non è chiara, ma non è da escludere che sia possa trattare di fasi mineralogiche prodotte in momenti distinti del processo di produzione del rame. Il ferro metallico, in particolare, potrebbe provenire dalla decomposizione di fayalite preesistente. La fayalite infatti fonde incongruentemente a 1205°C a 1 atm producendo ferro metallico e liquido (Deer *et al.*, 1992).

La scoria piatta LU2 mostra fondamentalmente le stesse fasi mineralogiche e le medesime caratteristiche tessiturali, con la differenza che al suo interno i cristalli di magnetite alluminifera sono più sviluppati.

Tabella 7. Composizioni chimiche delle principali fasi rinvenute nella scoria piatta FE-P5 (sezione sottile A) ottenute tramite EPMA. Le composizioni sia dello spinello_{ss} sia dell'olivina sono medie di 7 punti di analisi su cristalli euedrali. I cristalli di spinello_{ss} non sono zonati e sono inclusi nell'olivina. La composizione della magnetite è quella di un cristallo scheletrico vicino all'originaria interfaccia aria-scoria fusa.

FE-P5A	Spinello _{ss}	Olivina		Magnetite
		Nucleo	Bordo	
Peso % in ossidi normalizzato				
SiO ₂	0.37	35.82	33.06	0.95
TiO ₂	0.50	0.09	0.20	3.40
Al ₂ O ₃	60.48	0.25	0.17	13.77
Cr ₂ O ₃	0.50	0.01	0.03	0.00
Fe ₂ O ₃	1.66	0.00	0.00	46.45
FeO	23.09	39.78	55.58	30.46
MnO	0.08	0.21	0.29	0.15
MgO	12.46	25.09	12.08	4.70
CaO	0.00	0.10	0.14	0.00
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.00	0.00	0.04	0.00
SO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00
Totale	99.14	101.35	101.57	99.88
Atomi per unità di formula (a. f. u.)				
Si	0.010	1.001	1.005	0.033
Ti	0.010	0.002	0.004	0.088
Al	1.916	0.008	0.006	0.558
Cr	0.011	0.000	0.001	0.000
Fe ³⁺	0.034	0.000	0.000	1.201
Fe ²⁺	0.519	0.929	1.413	0.875
Mn	0.002	0.005	0.007	0.004
Mg	0.499	1.045	0.547	0.241
Ca	0.000	0.003	0.005	0.000
Totale	3.000	2.993	2.988	3.000

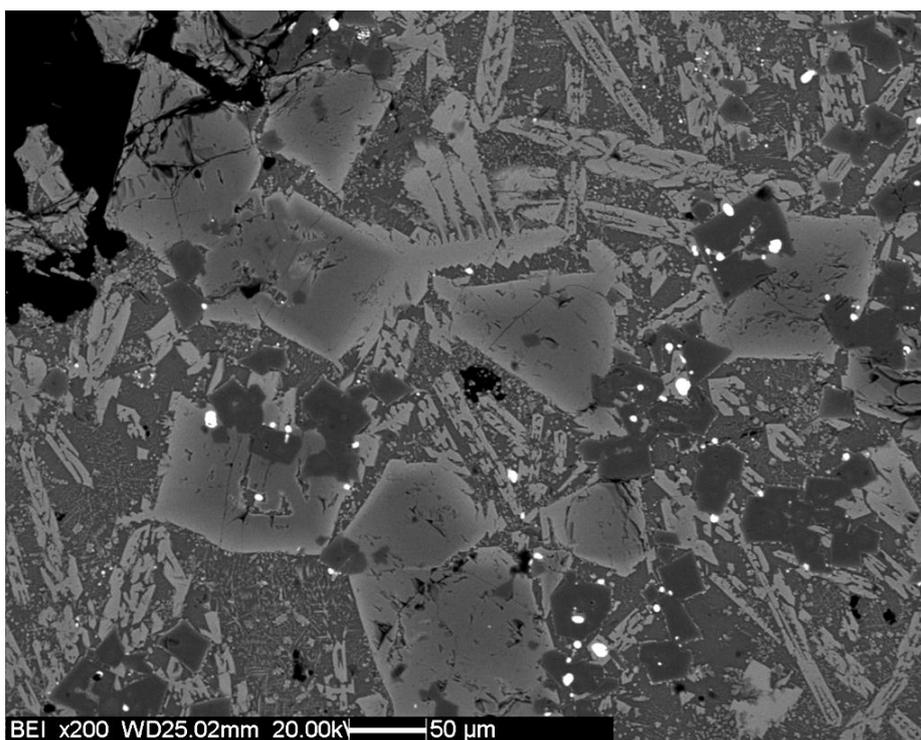


Figura 40. Cristalli di olivina di forma transizionale tra quella poliedrica e quella dendritica. I cristalli euedrali grigio molto scuro con bordo più chiaro sono spinello_{ss}. Le gocce bianche sono solfuri. Immagine SEM-BSE.

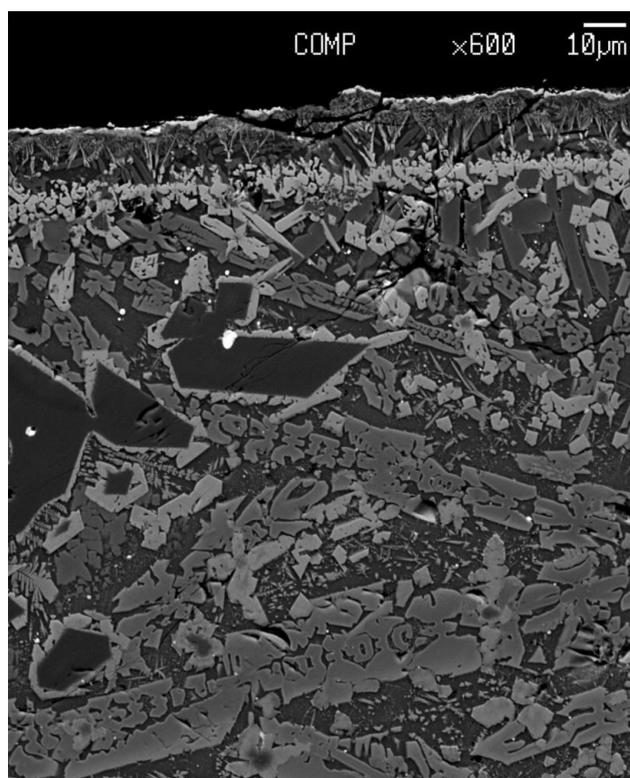


Figura 41. L'originaria interfaccia aria-scoria fusa (in alto) sottolineata dalla presenza di uno strato continuo di magnetite alluminifera scheletrica di colore grigio chiaro. La stessa fase forma una corona su cristalli di spinello_{ss} euedrali (neri). Si notino inoltre i cristalli dendritici di olivina (grigio medio) zonati. I punti bianchi sono solfuri. Immagine in elettroni retrodiffusi.

4. 5. 2. La metallina

Nella scoria FE-P5 la metallina si presenta sempre in forma di gocce con diametro minore o uguale a 10 μm . In rari casi le dimensioni sono maggiori e raggiungono 230 μm . Le gocce più grandi sono tutte composte da bornite_{ss}, alla quale possono essere associati rame e ferro metallici (**Figura 42**). La bornite_{ss} mostra lamelle di essoluzione più o meno fitte, in cui però il termine digenitico è prevalente rispetto alla “bornite” (**Figura 43**), contrariamente a quanto osservato nelle altre due categorie di scorie. Il rame metallico si presenta in vene o grani inclusi nella bornite_{ss} e talvolta include del ferro metallico. In questo caso non si tratta di un’essoluzione, quanto piuttosto di un sistema di alta temperatura “congelato”: il raffreddamento molto rapido delle scorie piatte, compatibile con la fase di spillaggio, ha permesso di conservare l’associazione bornite_{ss} + rame + ferro stabile a temperature maggiori o uguali a 500°C (Yund e Kullerud, 1966). Le gocce di più piccole dimensioni sono costituite da sola bornite_{ss} o da bornite_{ss} e minore pirrotina_{ss}. Le composizioni chimiche dei solfuri analizzati tramite EPMA sono riportate in **Tabella 8**.

Nella scoria LU2 la distribuzione delle dimensioni delle zone a solfuri è la stessa della scoria FE-P5, tuttavia sono frequenti le plaghe di forma irregolare e interstiziali rispetto a cristalli di olivina e spinello_{ss}. Inoltre le associazioni a solfuri sono più varie e non si ha la presenza di ferro metallico associato al rame. Le associazioni a solfuri sono le seguenti:

- Pirrotina_{ss} + bornite_{ss} ± rame. Quest’associazione è la più frequente. La pirrotina si presenta in individui tondeggianti e la bornite_{ss} è allotriomorfa. Alcune plaghe di bornite_{ss} mostrano un’alterazione incipiente in digenite e idrossidi di Fe. Il contesto di formazione del rame è lo stesso già visto per le scorie grossolane, quindi anche in questo caso si può assumere che sia essolto dalla bornite_{ss}.
- Pirrotina_{ss} + *iss*. La pirrotina_{ss} è anedrale e forma cristalli arrotondati. L’*iss* è allotriomorfa isotropa e di un colore giallo-oro.

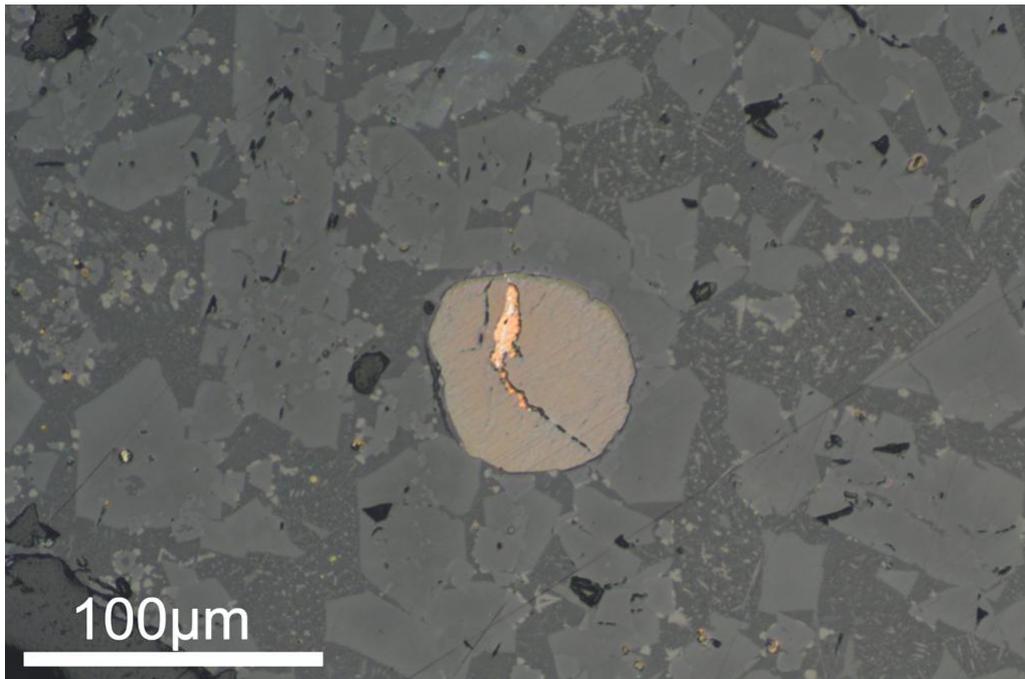


Figura 42. Goccia di bornite_{ss} in cui vi è una vena di rame metallico (arancione) contenuta al nucleo del ferro metallico (bianco). La bornite_{ss} mostra esili lamelle di essoluzione. Nel fondo: cristalli euedrali di olivina, spinello_{ss} (indistinguibili in luce riflessa) e magnetite (piccoli cristalli grigio chiaro) che nuclea sugli individui di spinello_{ss}. Fotografia scattata al microscopio ottico in luce polarizzata riflessa; nicol paralleli.

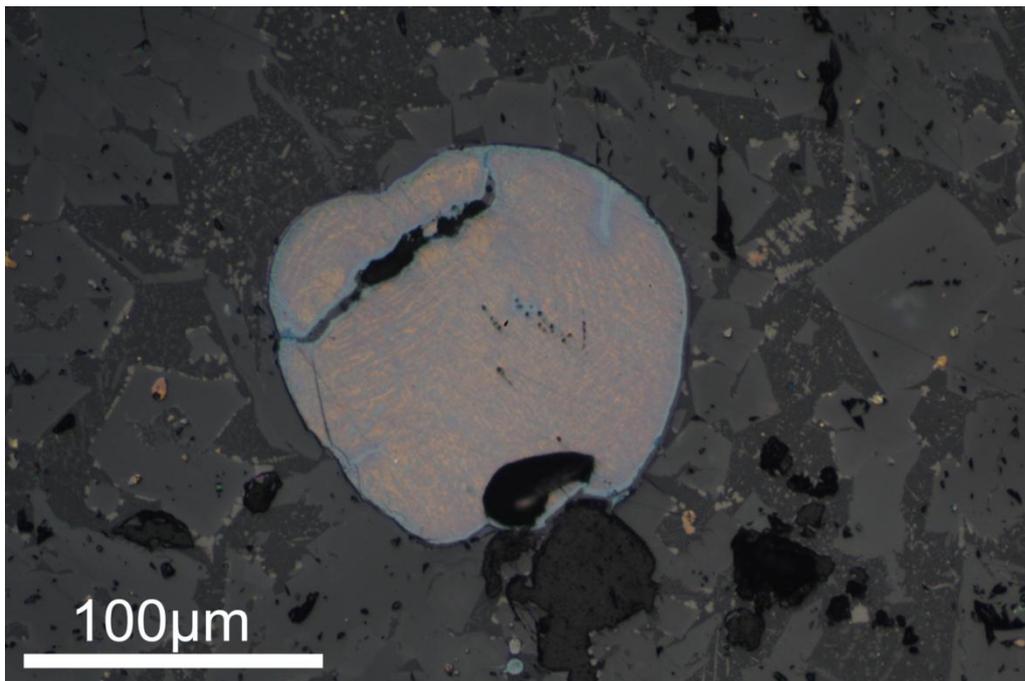


Figura 43. Goccia di bornite_{ss} con colore più violaceo rispetto a quella in **Figura 42**. Probabilmente il contenuto in Cu è maggiore. Si noti tuttavia la presenza di lamelle di essoluzione di colore bronzeo. E' inoltre evidente un'incipiente alterazione in digenite e idrossidi di Fe intimamente associati e a grana finissima (non visibile dalla foto) di colore grigio-blu. Nel fondo: cristalli di olivina e spinello_{ss} euedrali. Gli ultimi sono distinguibili dai primi perché sui loro margini crescono dendriti di magnetite di colore grigio più chiaro. Fotografia scattata al microscopio ottico in luce polarizzata riflessa; nicol paralleli.

Tabella 8. Composizioni chimiche dei solfuri della scoria piatta FE-P5 (sezione A) ottenute tramite analisi in microsonda elettronica. Ogni composizione corrisponde ad un punto di analisi preso sulla fase più abbondante di 11 gocce di metallina. La prima composizione è un termine della soluzione solida prossimo alla digenite.

FE-P5A					
Bornite ss					
% in peso degli elementi					
S	23.39	23.92	25.68	25.80	25.89
Fe	7.89	9.43	12.72	13.20	15.65
Cu	70.56	68.09	62.28	61.87	57.44
Cr	0.0034	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.0243	0.06	0.07	0.01	0.02
Totale	101.8677	101.50	100.75	100.88	99.00
Bornite ss					
% in peso degli elementi					
S	26.83	26.95	27.25	27.28	28.11
Fe	15.52	14.97	15.70	17.27	18.43
Cu	58.39	59.04	57.91	54.75	53.56
Cr	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00
Ni	0.11	0.00	0.09	0.11	0.06
Totale	100.86	100.97	100.95	99.43	100.16

4. 6. Discussione dei dati chimico-mineralogici

Nella **Tabella 9** sono elencate le composizioni chimiche totali di sei campioni di scorie, di cui due scorie grossolane (FE-G10 e FE-G12), due massicce (FE-C1 e FE-G3) e due piatte (FE-P5 e FE-P6). Le analisi sono state ottenute tramite fluorescenza a raggi X (XRF). Le composizioni sono poi riportate nel diagramma ternario SiO₂-FeO-Al₂O₃ (**Figura 44**, Levin *et al.*, 1964). Al fine di poter confrontare i risultati ottenuti sulle scorie con i dati sperimentali per il sistema semplice, si sono seguite le indicazioni fornite da Tumiati *et al.* (2005), che prevedono di ricalcolare Al e Fe nella maniera seguente: $Al^* = Al_2O_3 + TiO_2 + Cr_2O_3$ e $Fe^* = FeO + MgO + MnO + CaO (+ Na_2O + K_2O)$. Un'ulteriore approssimazione necessaria per poter utilizzare il diagramma, consiste nel considerare tutto il ferro come se fosse unicamente nel suo stato di ossidazione bivalente: la percentuale in peso di Fe₂O₃ fornita dall'analisi XRF è perciò moltiplicata per un fattore di conversione pari a 0.9 (2 · massa molare FeO/massa molare Fe₂O₃).

Tabella 9. Composizioni chimiche totali ottenute tramite analisi XRF per sei campioni di scorie. Le righe relative a S, Co e Cu sono evidenziate in giallo poiché le quantità di tali elementi sono molto al di fuori del contenuto massimo degli standard impiegati, perciò tali dati sono affetti da un'ulteriore incertezza rispetto a quella riportata nel paragrafo 4. 2. I limiti di rilevabilità per S, Co e Cu sono rispettivamente di 1950, 210 e 380 ppm.

Campioni	Scorie					
	massicce		grossolane		piatte	
	FE-C1	FE-G3	FE-G10	FE-G12	FE-P5	FE-P6
% in peso degli ossidi						
SiO ₂	36.62	34.93	34.08	36.27	30.31	25.45
TiO ₂	1.61	1.62	1.69	1.79	1.51	0.98
Al ₂ O ₃	11.93	12.37	11.46	12.55	13.36	9.16
Fe ₂ O ₃	38.22	38.86	41.01	37.27	42.85	54.70
MnO	0.17	0.17	0.17	0.19	0.20	0.16
MgO	5.60	5.94	4.97	5.64	7.89	4.13
CaO	2.75	2.63	2.61	2.80	1.78	2.55
Na ₂ O	0.36	0.28	0.21	0.23	0.18	0.40
K ₂ O	0.24	0.26	0.35	0.46	0.11	0.16
P ₂ O ₅	0.15	0.16	0.17	0.17	0.22	0.09
Tot	97.65	97.22	96.72	97.37	98.41	97.78
ppm						
S	10637	11483	15677	10999	4883	10577
V	193	216	216	243	185	143
Cr	237	248	240	284	254	187
Co	765	859	944	595	819	1801
Ni	<3	<3	<3	<3	<3	<3
Cu	9984	13360	14035	12276	8654	6373
Zn	1593	1331	1317	1620	1014	3126
Ga	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Rb	7	7	12	17	4	<3
Sr	29	27	30	36	24	25
Y	37	40	42	43	33	26
Zr	157	167	178	194	141	85
Nb	7	7	8	9	7	3
Ba	<10	<10	17	34	<10	<10
La	<10	<10	<10	<10	10	<10
Ce	10	<10	10	12	<10	<10
Nd	16	14	25	19	20	13
Pb	<5	<5	28	28	<5	<5
Th	4	<3	<3	<3	<3	4
U	<3	3	5	6	4	6

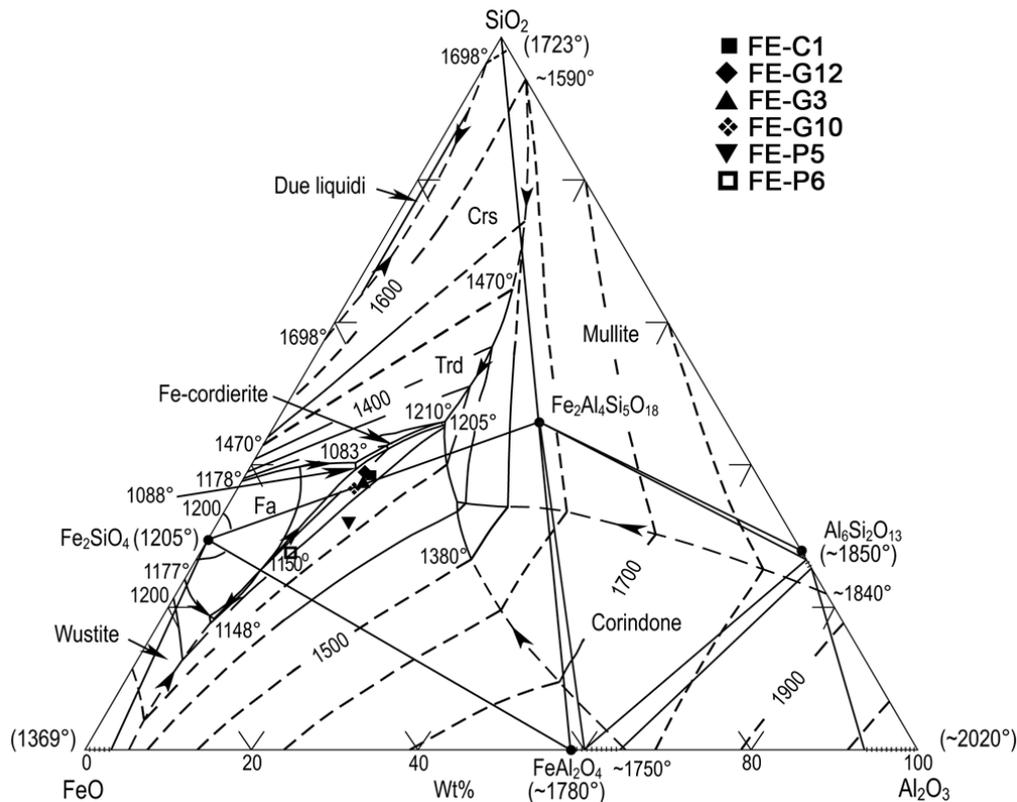


Figura 44. Diagramma ternario $\text{SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$ (da Levin *et al.*, 1964; modificato). Sono riportate le composizioni chimiche totali delle scorie calcolate secondo il metodo descritto nel testo.

Nel diagramma in **Figura 44** si nota che le scorie grossolane e quelle massicce hanno composizione simile, mentre le scorie piatte sono quelle che più si discostano dal gruppo, avendo un minore contenuto in silice e una più alta percentuale in peso di ossido di ferro. Il fatto che nelle scorie grossolane vi siano frequenti frammenti di quarzo non reagito può spiegare in parte il differente contenuto in silice. Nelle scorie piatte la fase a solfuri è meno abbondante rispetto alle scorie grossolane o a quelle massicce, quindi in questo caso la porzione ossido-silicatica sarà più ricca in ferro rispetto alle altre tipologie di scorie. Poiché uno degli scopi della metallurgia estrattiva del rame dai solfuri è proprio quello di privare il minerale di partenza del ferro concentrandolo nel fuso ossido-silicatico, la scoria piatta può essere interpretata come un materiale più maturo, prodotto in una fase avanzata o del processo di fusione di concentrazione o di quello di conversione.

Dalla **Figura 44** si osserva inoltre che le composizioni di tutte le scorie cadono nel campo divariante ercinite (FeAl_2O_4) + liquido. Pertanto quando il liquido ossido-silicatico si raffredda, la prima fase a cristallizzare è l'ercinite. Con il procedere della cristallizzazione il liquido residuo può incontrare la cotettica

ercinite-fayalite o la peritettica ercinite-Fe-cordierite ($\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), a seconda della composizione totale del sistema. Ricordando tuttavia che nelle scorie grossolane vi è una certa quantità di quarzo non reagito, la composizione della scoria totale sovrastima l'effettivo contenuto di SiO_2 del fuso. Tenendo conto di ciò, le composizioni chimiche totali si dovrebbero allontanare dal vertice della silice venendo di conseguenza a cadere nel sub-triangolo fayalite-ercinite-Fe-cordierite. Dunque le rette passanti per le composizioni totali delle scorie e per il punto corrispondente all'ercinite intersecano sempre la cotettica ercinite-fayalite. A 1088°C il liquido raggiunge il punto eutettico, in cui alle due fasi precedenti si aggiunge la Fe-cordierite. Il diagramma ben rappresenta quanto osservato in sezione sottile, tuttavia la Fe-cordierite non è stata rinvenuta, probabilmente perché il rapido raffreddamento delle scorie ne ha impedito la formazione. Si ricorda inoltre che i tre minerali citati poc'anzi sono delle soluzioni solide e il Fe può essere sostituito da Mg, presente in percentuali significative nelle scorie. La presenza di Mg sicuramente sposta le temperature di cristallizzazione a valori più elevati. Il diagramma utilizzato inoltre non tiene conto del contenuto altrettanto rilevante di Ca, che però appare confinato alla matrice vetrosa delle scorie. La composizione del vetro non è stata determinata per via della presenza di abbondanti microliti; tramite mappe composizionali ottenute in microsonda elettronica si è potuto comunque valutare la presenza dei seguenti elementi in ordine di abbondanza: Si, Ca, Al, Fe.

Per quanto riguarda i solfuri, le composizioni chimiche, ottenute tramite analisi puntuale in microsonda elettronica, sono state riportate in due differenti sezioni isoterme del sistema ternario Cu-Fe-S. La sezione a 1000°C (Barton e Skinner, 1979) rappresenta la condizione del sistema più vicina a quella che si dovrebbe essere verificata nel forno (**Figura 45**). Tale sezione mostra come la composizione di gran parte dei solfuri analizzati cada all'interno o in prossimità delle soluzioni solide bornite e pirrotina. La sezione a 700°C (Yund e Kullerud, 1966) invece è stata impiegata per indicare la prima fase di raffreddamento, in cui diventa stabile l'*iss* (**Figura 46**). Sulla base dei due diagrammi ternari e delle osservazioni fatte nei paragrafi precedenti, si può notare come tutti i solfuri contenuti nelle scorie possano essere fondamentalmente raggruppati in tre soluzioni solide: bornite_{ss}, pirrotina_{ss} e *iss*. Ricordando che la metallina non costituisce un sistema chiuso e che il processo di estrazione del rame richiede

che essa si arricchisca in Cu (capitolo 3) e perda gran parte dello zolfo, è possibile collocare le associazioni a solfuri individuate in stadi differenti di un processo di evoluzione del minerale di partenza: l'originaria carica a pirite e calcopirite forma dapprima l'associazione a pirrotina e *iss*, rinvenuta sia nelle scorie grossolane che in quelle massicce; quindi una successiva interazione tra la metallina e la fase ossido-silicatica (si veda per esempio la reazione (4) al paragrafo 3. 2. 2.) permette di aumentare il rapporto Cu/Fe nell'*iss*, producendo bornite_{ss}. Dai due diagrammi (**Figure 45, 46**) si può notare come i solfuri delle scorie grossolane e di quelle massicce abbiano composizioni simili, mentre le scorie piatte mostrano solfuri più arricchiti in Cu.

Quindi sulla base delle caratteristiche morfologiche, tessiturali e strutturali delle scorie, delle loro composizioni chimiche totali e delle composizioni dei solfuri in esse contenuti, si pensa che le scorie grossolane e quelle massicce costituiscano porzioni differenti di un'unica scoria contenuta all'interno del forno, mentre le scorie piatte rappresentino un prodotto di un processo metallurgico più avanzato che prevedeva lo spillaggio della scoria. Inoltre le scorie grossolane, data l'abbondanza di frammenti di materiale poco denso quale quarzo e carbone, potrebbero rappresentare la porzione più superficiale della scoria interna al forno.

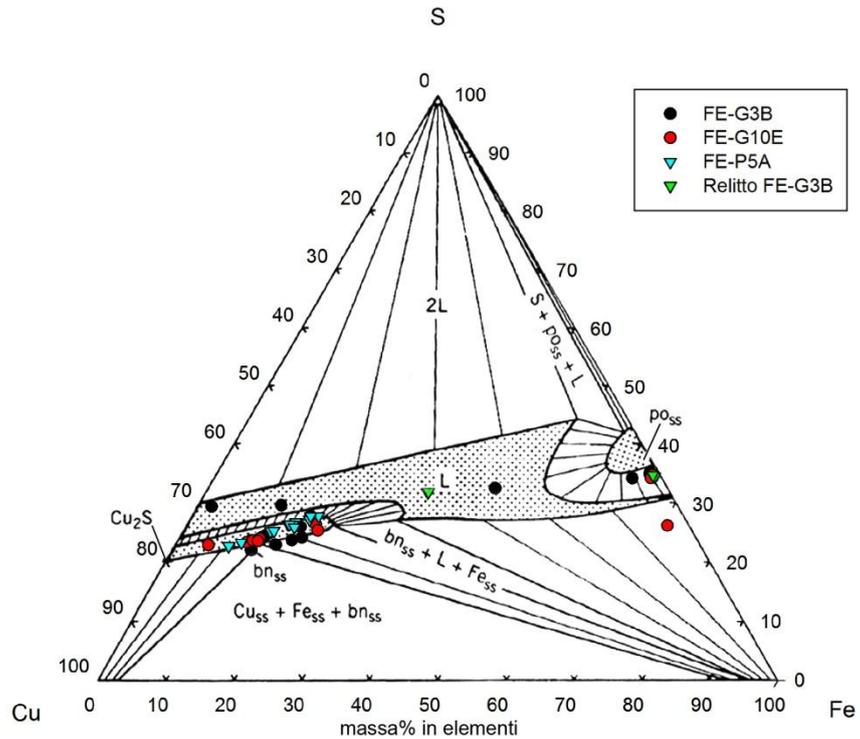


Figura 45. Diagramma ternario Cu-Fe-S a 1000°C (Barton e Skinner, 1979). Si notino l'esteso campo del liquido e la variabilità composizionale della bornite_{ss}. I punti rappresentano le composizioni dei solfuri delle varie tipologie di scorie analizzati tramite EPMA.

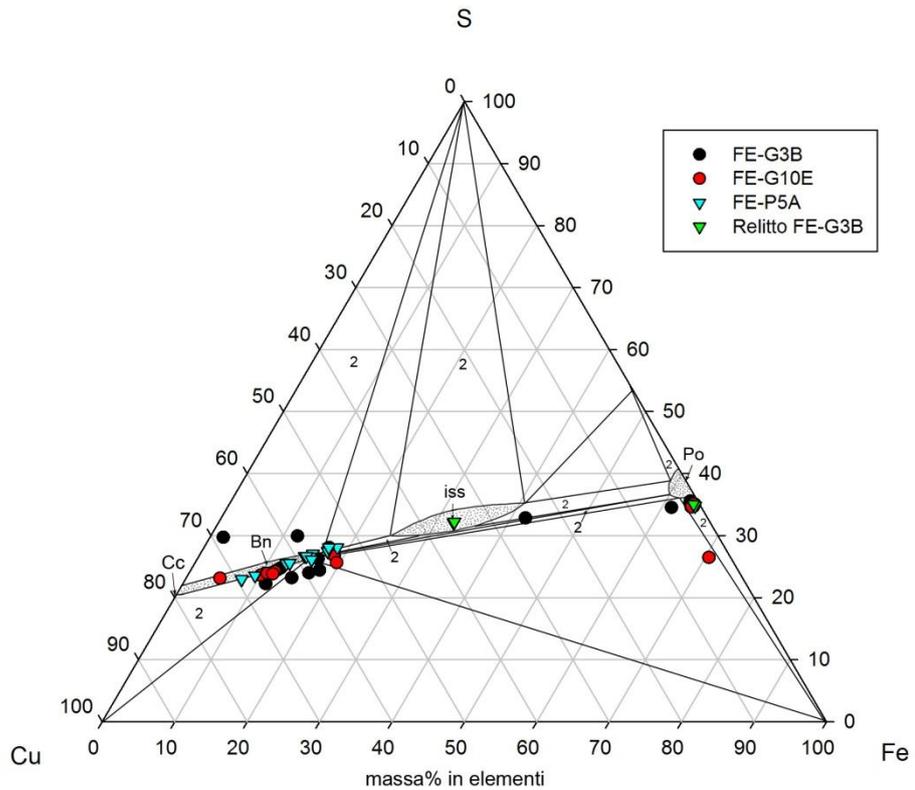


Figura 46. Diagramma ternario Cu-Fe-S a 700°C (Yund e Kullerud, 1966). Si noti la presenza del campo composizionale della iss e l'assenza di liquido. Inoltre i campi della bornite_{ss} e della pirrotina_{ss} sono più ristretti rispetto al diagramma precedente. I punti sono gli stessi di quelli riportati in **Figura 45**.

Capitolo 5

Geotermometria delle scorie

5. 1. Geotermometria

La geotermobarometria è la branca della petrologia che si occupa del calcolo delle temperature e delle pressioni di equilibrio a partire dalla misura della distribuzione di alcuni elementi chimici tra fasi mineralogiche coesistenti. Per quanto concerne le scorie, una delle due variabili, la pressione, è nota (pressione atmosferica, 0,1 MPa).

Lavori precedenti (Tumiati, 2005; Addis, 2013) hanno ottenuto stime delle temperature di cristallizzazione dell'olivina nelle scorie tramite l'impiego del diagramma di Bowen e Schairer (1935) per la soluzione solida fayalite-forsterite. Data la presenza di fondenti (p. es. SiO_2) nelle scorie tali temperature di cristallizzazione sono da considerarsi come stime massime.

Nel caso specifico delle scorie di Misérègne, la quasi totalità delle fasi rinvenute all'interno della scoria *stricto sensu*, come visto nelle sezioni precedenti, è rappresentata da minerali appartenenti al gruppo delle olivine e a quello degli spinelli. Entrambi i gruppi sono soluzioni solide e sono adatti per effettuare calcoli geotermometrici. Infatti spinelli piccoli (10-20 μm) e euedrali sono frequentemente inclusi vicino o presso il nucleo di olivine zonate. Un esempio è riportato in **Figura 47**. Le mappe chimiche di Fe e Mg mostrano come vi sia un limite netto tra olivina e spinello ospite, indicazione che non vi è stata una riequilibrio marcata tra le due fasi. Ciò è potenzialmente in accordo con un rapido raffreddamento, come già ipotizzato dallo studio delle morfologie dell'olivina (paragrafi 4. 3. 1., 4. 4. 1., 4. 5. 1.).

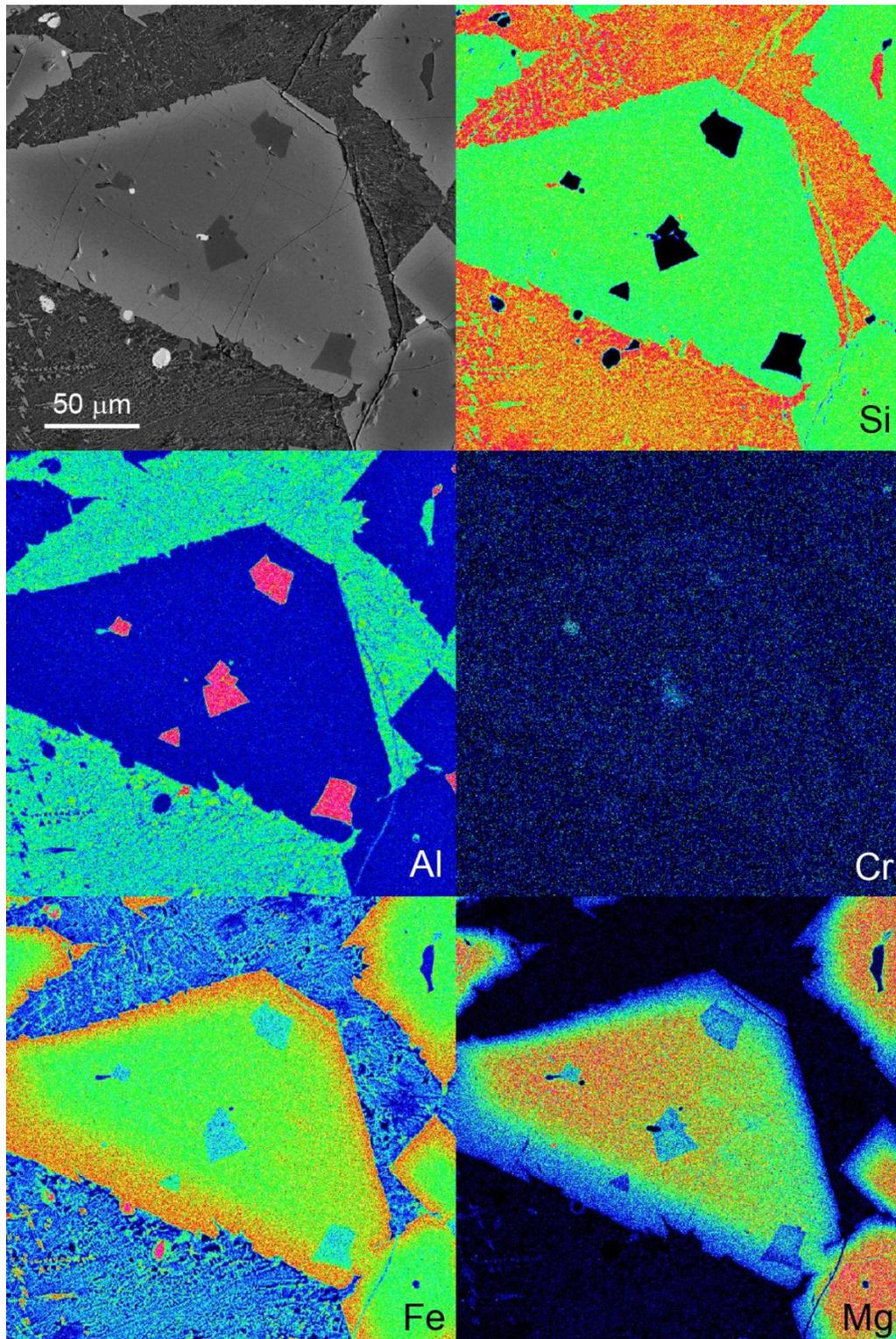


Figura 47. Mappe chimiche ottenute tramite EPMA di un'olivina eudrale che include cristalli di spinello_{ss}. Si tratta di una scoria massiccia. Con riferimento alle mappe di Fe e Mg, si noti la zonatura nell'olivina e il limite netto tra spinello_{ss} e olivina. Lo spinello centrale tuttavia non è situato presso il nucleo dell'olivina, pertanto tale coppia di minerali non è stata impiegata per la geotermometria.

Un geotermometro basato sullo scambio di Fe^{2+} e Mg^{2+} tra olivina e spinello è stato ideato da Irvine (1965). La ripartizione di Fe^{2+} e Mg^{2+} tra spinello olivina è stata espressa dall'autore nel modo seguente:

$$\ln K_D^{\text{Mg-Fe}^{2+}_{\text{Ol-Sp}}} = \ln K_1 + \ln K_2 Y_{\text{Cr}}^{\text{Sp}} + \ln K_3 Y_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Sp}}$$

dove $K_D^{\text{Mg-Fe}^{2+}_{\text{Ol-Sp}}} = \left(\frac{X_{\text{Mg}}}{X_{\text{Fe}^{2+}}} \right)^{\text{Ol}} \left(\frac{X_{\text{Fe}^{2+}}}{X_{\text{Mg}}} \right)^{\text{Sp}}$ (X è la frazione molare di un dato ione)

assumendo un comportamento ideale, Y_i^{Sp} è la frazione molare del catione trivalente i (i = Cr, Fe^{3+}) nello spinello e K_1 , K_2 e K_3 sono le costanti di equilibrio delle seguenti reazioni:

1. $\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 = \frac{1}{2} \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (fayalite + spinello = forsterite + ercinite);
2. $\text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{FeAl}_2\text{O}_4 = \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (magnesiocromite + ercinite = cromite + spinello);
3. $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MgFe}_2\text{O}_4 = \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ (ercinite + magnesioferrite = spinello + magnetite).

Jackson (1969) ha ottenuto la prima calibrazione del geotermometro olivina-spinello. Negli anni seguenti, con la disponibilità di nuovi e migliori dati per i vari parametri termodinamici coinvolti, sono state proposte altre formulazioni per tale geotermometro (Roeder *et al.*, 1979; Ballhaus *et al.*, 1991; Jianping *et al.*, 1995). Si è scelto di impiegare il geotermometro proposto da Ballhaus *et al.* (1991) perché esso tiene conto della presenza di Ti^{4+} nello spinello, perché è stato calibrato nell'intervallo di temperature 1040-1300°C, in cui dovrebbero essere comprese quelle di esercizio dei forni (Bachmann, 1982; Tylecote, 1992) e perché, secondo gli autori, le temperature ottenute sono indipendenti dalla frazione molare di Cr^{3+} nello spinello. Bisogna però tenere presente che l'ampio intervallo di pressioni (0.3-2.7 GPa) in cui è stato calibrato il geotermometro non include la pressione atmosferica e che gli spinelli studiati da Ballhaus *et al.* (1991) contengono una percentuale in peso di Mg maggiore di quella di Fe^{2+} , mentre quelli analizzati in questo lavoro presentano la situazione opposta. La formulazione del geotermometro olivina-spinello di Ballhaus *et al.* (1991) è la seguente:

$$T (^{\circ}\text{C}) = (6530 + 280 P + (7000 + 108 P) \cdot (1 - 2X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{Ol}}) - 1960 \cdot (X_{\text{Mg}}^{\text{Sp}} - X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{Sp}}) + 16150 \\ \cdot X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}} + 25150 \cdot (X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Sp}} + \text{Ti}^{\text{Sp}})) / (R \ln K_{\text{D}}^{\text{Mg-Fe}^{2+}\text{-ol-sp}} + 4,705) - 273,15$$

dove P è la pressione in Gpa, $X_{\text{Mg}}^{\text{Sp}}$, $X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{Sp}}$ e $X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{Ol}}$ sono le frazioni molari di magnesio e ferro nello spinello e nell'olivina (p. es. $X_{\text{Mg}}^{\text{Sp}} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$), $X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}}$ è il rapporto $\text{Cr}/\sum \text{R}^{3+}$ ($\sum \text{R}^{3+}$ è il contenuto totale di cationi trivalenti) nello spinello, $X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Sp}}$ è il rapporto $\text{Fe}^{3+}/\sum \text{Fe}$ nello spinello, Ti^{Sp} è il numero di cationi di Ti nello spinello rapportati a quattro ossigeni, R è la costante dei gas ($R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e $K_{\text{D}}^{\text{Mg-Fe}^{2+}\text{-ol-sp}}$ come sopra. Gli autori non riportano l'incertezza associata alle temperature calcolate con il geotermometro. Tuttavia, essendo quella di Ballhaus *et al.* (1991) una calibrazione sperimentale, per ogni esperimento sono disponibili i valori di temperatura reali e le corrispondenti temperature calcolate. Utilizzando tali dati si è potuto calcolare l'errore standard della stima così formulato:

$$\sigma_{\text{est}} = \sqrt{\frac{\sum (x_{\text{calc}} - x_{\text{mis}})^2}{N}}$$

dove x_{calc} è la temperatura calcolata con il geotermometro e x_{mis} è la temperatura reale misurata. L'errore standard della stima è risultato essere di 66°C .

Per poter utilizzare il geotermometro devono essere calcolate le formule chimiche delle olivine e degli spinelli. Non è necessario conoscere la distribuzione dei cationi nei vari siti cristallografici.

Le analisi chimiche delle coppie olivina-spinello, ottenute tramite microsonda elettronica, sono espresse per convenzione in percentuali in peso degli ossidi dei vari elementi costituenti. Pertanto è necessario ricalcolare le percentuali in ossidi in atomi per unità di formula (a.f.u.). Il procedimento per il calcolo della formula chimica di un minerale è il seguente:

- a) Calcolare le moli dell'ossido dividendo la percentuale in peso per la massa molare:

$$\text{moli ossido} = \text{massa\% ossido} / \text{m.m. ossido}$$

- b) Determinare le moli percentuali dei cationi dei vari elementi e dell'ossigeno moltiplicando le moli percentuali di ossido rispettivamente

per il numero di cationi di un certo elemento nell'ossido e per il numero di atomi di ossigeno nell'ossido:

$$\text{moli cationi} = \text{moli\% ossido} \cdot n^{\circ} \text{ cationi nell'ossido}$$

$$\text{moli ossigeno} = \text{moli\% ossido} \cdot n^{\circ} \text{ atomi di ossigeno nell'ossido}$$

- c) Determinare il fattore di normalizzazione (K) dividendo il numero di atomi di ossigeno nella formula unitaria del minerale per la somma delle moli di ossigeno (calcolate al punto b):

$$K = n^{\circ} \text{ atomi di ossigeno (nel minerale)} / \Sigma \text{ moli ossigeno (nei vari ossidi)}$$

- d) Calcolare i cationi e gli anioni normalizzati moltiplicando le moli dei cationi e dell'ossigeno per il fattore di normalizzazione:

$$\text{Cationi normalizzati} = \text{moli cationi} \cdot K$$

$$\text{Anioni normalizzati} = \text{moli ossigeno} \cdot K$$

Sia nel caso dell'olivina sia in quello dello spinello il numero di atomi di ossigeno nell'unità di formula è uguale a 4.

Inoltre le analisi in microsonda riportano il ferro come $\text{FeO}_{\text{totale}}$. Però negli spinelli il ferro nel suo stato di ossidazione 3+ può essere addirittura prevalente, come nel caso della magnetite, $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$, e della magnesioferrite, $\text{Fe}^{3+}(\text{MgFe}^{3+})\text{O}_4$. Nelle olivine le quantità di Fe^{3+} sono in genere trascurabili (Deer *et al.*, 1992). Il contenuto in Fe^{3+} di alcuni minerali, tra cui gli spinelli e le olivine, può essere calcolato a partire dalla percentuale in peso di FeO_{tot} tenendo conto della stechiometria del minerale e del bilanciamento delle cariche elettriche.

Per ottenere le formule chimiche delle olivine e degli spinelli a partire dalle composizioni in ossidi è stato impiegato un foglio elettronico, utilizzando come base il file ExcelTM "normalization.v15" liberamente scaricabile dal sito del progetto SERC del Carleton College^f. Il file permette anche di calcolare gli a.f.u. di Fe^{3+} tramite il metodo elaborato da Droop (1987), adatto al calcolo delle formule chimiche degli spinelli. Il procedimento per il calcolo del Fe^{3+} è il seguente:

- Calcolo della sommatoria dei cationi normalizzati (S);

^f Brady, J. e Perkins, D. (2012), Mineral formulae recalculation. Recuperato il 30 agosto 2013 da: http://serc.carleton.edu/research_education/equilibria/mineralformulaerecalculation.html

- Se S è maggiore del numero di cationi teorico nella formula del minerale (T, T = 3 negli spinelli), allora si può calcolare il Fe³⁺ (F) tramite la formula: $F = 2X \cdot (1 - T/S)$, dove X è il numero di ossigeni teorico nella formula del minerale (X = 4 negli spinelli);
- Normalizzazione dei cationi moltiplicando per T/S;
- Calcolo degli a.f.u. di Fe²⁺ dalla differenza tra i cationi normalizzati di Fe²⁺ e gli a.f.u. di Fe³⁺ calcolati in precedenza (F).

Si può quindi ricalcolare la composizione in ossidi del minerale tenendo conto del ferro trivalente:

- $\text{massa\% Fe}_2\text{O}_{3\text{ricolcata}} = 1.111344 \cdot \text{massa\% FeO}_{\text{misurata}} \cdot \text{a.f.u. Fe}^{3+} / (\text{a.f.u. Fe}^{2+} + \text{a.f.u. Fe}^{3+})$;
- $\text{massa\% FeO}_{\text{ricolcata}} = \text{massa\% FeO}_{\text{misurata}} \cdot \text{a.f.u. Fe}^{2+} / (\text{a.f.u. Fe}^{2+} + \text{a.f.u. Fe}^{3+})$.

I valori ottenuti possono dunque essere utilizzati per il calcolo delle temperature con il metodo di Ballhaus *et al.* (1991).

Per la geotermometria sono stati selezionati tre campioni di scorie, uno per tipologia (FE-G10E, FE-G3B, FE-P5A, rispettivamente scoria grossolana, massiccia e piatta). Al fine di ottenere dei risultati confrontabili si sono cercate olivine euedrali zonate che includessero spinelli euedrali non zonati in prossimità o presso il nucleo. Tale condizione però non era soddisfatta dalle scorie grossolane, in quanto gli spinelli inclusi nelle olivine euedrali erano troppo piccoli ed era possibile una contaminazione delle analisi da parte dell'olivina inglobante. Dunque per questa tipologia di scorie sono state impiegate olivine scheletriche di grandi dimensioni con nucleo privo di inclusioni vetrose.

I punti di analisi sono stati scelti presso il nucleo dello spinello e presso il nucleo dell'olivina ad alcuni micron di distanza dal cristallo di spinello, per evitare contaminazioni. Per ogni campione di scoria è stata effettuata poi una media tra tutte le composizioni dei nuclei di spinello e un'altra media relativa a tutte le composizioni dei nuclei delle olivine. Per il campione di scoria grossolana sono state effettuate 7 coppie di punti di analisi (7 punti per gli spinelli e 7 punti per le olivine che li inglobano), per quello di scoria massiccia 5 coppie di punti e per la scoria piatta 5 coppie di punti. La composizione chimica media per ciascuna

coppia olivina-spinello_{ss} è riportata in **Tabella 10**. Le medie così ottenute sono dunque state impiegate per il calcolo dei coefficienti necessari al geotermometro di Ballhaus *et al.* (1991).

Per confronto le temperature sono anche state calcolate con il geotermometro olivina-spinello online reperibile presso il sito del Computational Thermodynamics (CT) Server^g della società no-profit “OFM Research”, fondata nel 2005 da Richard Sack e Mark Ghiorso. Il geotermometro utilizza i modelli termodinamici sviluppati da Sack e Ghiorso (1989; 1991a; 1991b; 1994a; 1994b; 1994c) e richiede come *input* i pesi percentuali in ossidi della coppia olivina-spinello. In questo caso sono state inserite le composizioni medie ricalcolate.

Tabella 10. Composizioni chimiche ottenute tramite microsonda elettronica per olivine e spinelli (medie di 7 punti di analisi per la scoria grossolana, 5 punti per la scoria massiccia e 5 punti per la scoria piatta). Le composizioni non sono normalizzate e tutto il ferro è espresso come Fe²⁺.

	Campioni					
	FE-G3B		FE-G10E		FE-P5A	
	Olivina	Spinello _{ss}	Olivina	Spinello _{ss}	Olivina	Spinello _{ss}
Peso % in ossidi						
Si	35.62	0.13	35.24	0.19	35.82	0.37
Ti	0.06	0.64	0.07	0.65	0.09	0.50
Al	0.13	57.95	0.13	57.10	0.25	60.48
Cr	0.02	0.66	0.03	1.30	0.01	0.50
Fe	41.97	29.63	43.94	30.35	39.78	24.59
Mn	0.23	0.07	0.21	0.07	0.21	0.08
Mg	23.87	9.81	21.89	9.36	25.09	12.46
Ca	0.09	0.01	0.11	0.01	0.10	0.01
Na	0.03	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Totale	102.02	98.93	101.64	99.07	101.36	99.01

^g http://ctserver.ofm-research.org/Olv_Spn_Opx/index.php

Tabella 11. Formule chimiche dello spinello_{ss} calcolate sulla base delle composizioni medie riportate in **Tabella 10**. I cationi sono rapportati a 4 ossigeni.

	Campioni					
	FE-G3B	FE-G10E	FE-P5A	FE-G3B	FE-G10B	FE-P5A
	Spinello _{ss}			Olivina		
Atomi per unità di formula (a.f.u.)						
Si	0.003	0.005	0.010	0.999	1.003	1.001
Ti	0.013	0.014	0.010	0.001	0.001	0.002
Al	1.882	1.863	1.916	0.004	0.004	0.008
Cr	0.014	0.028	0.011	0.000	0.001	0.000
Fe ³⁺	0.070	0.071	0.034	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.613	0.632	0.519	0.985	1.046	0.929
Mn	0.002	0.002	0.002	0.005	0.005	0.005
Mg	0.403	0.386	0.499	0.998	0.929	1.045
Ca	0	0	0	0.003	0.003	0.003
Totale	3.000	3.000	3.000	2.997	2.993	2.993

Tabella 12. Frazione molare della componente fayalitica nell'olivina, coefficiente di distribuzione di Fe²⁺ e Mg tra olivina e spinello_{ss} e temperature calcolate con due formulazioni differenti del geotermometro olivina-spinello. Si rimanda al testo per una spiegazione dettagliata.

Campione	X _{Fe^{Ol}}	K _D ^{Mg-Fe_{Ol-Sp}}	T _{calc} (°C) ^a	T _{calc} (°C) ^b
FE-G3B	0.497	1.542	932	964
FE-G10E	0.530	1.453	968	1037
FE-P5	0.471	1.169	1202	1239

^a Ballhaus et al. (1991)

^b http://ctserver.ofm-research.org/Olv_Spn_Opx/index.php

5. 2. Discussione dei dati geotermometrici

Le temperature ottenute sono riportate in **Tabella 12**. Si noti come il geotermometro olivina-spinello online di Sack e Ghiorso (si veda nota g, pg. 85) restituisca temperature sistematicamente più elevate (di 32-69°C) di quelle stimate con il geotermometro di Ballhaus *et al.* (1991).

Le temperature stimate sono abbastanza simili tra le scorie grossolane ($T = 932-964^{\circ}\text{C}$) e quelle massicce ($T = 968-1037^{\circ}\text{C}$), mentre sono più alte per quanto riguarda le scorie piatte ($T = 1202-1239^{\circ}\text{C}$). Le stime ottenute possono essere indicative dell'effettiva temperatura del forno, ma potrebbero anche rappresentare una diversa temperatura di chiusura del sistema olivina-spinello dovuta ad un raffreddamento più o meno rapido. Per quanto riguarda le scorie piatte, che mostrano evidenze tessiturali di iniziale equilibrio e successivo rapido raffreddamento (si vedano le morfologie delle olivine), la temperatura registrata potrebbe essere effettivamente prossima a quella raggiunta all'interno del forno. Infatti lo spillaggio della scoria potrebbe aver "congelato" le composizioni di equilibrio di alta temperatura di spinelli e olivine. Una situazione opposta invece avrebbe potuto verificarsi per una scoria lasciata raffreddare dentro il forno, quale potrebbe essere quella massiccia. In tal caso la temperatura registrata corrisponderebbe a quella di chiusura del sistema olivina-spinello durante il raffreddamento. Anche la temperatura registrata dalle scorie grossolane potrebbe indicare la temperatura di esercizio del forno, infatti la forma delle olivine testimonia un elevato grado di sottoraffreddamento. Comunque si ricorda che nelle scorie grossolane gli spinelli sono inclusi entro olivine scheletriche, che potrebbero non essere in completo equilibrio, il che pone dubbi sull'effettivo significato delle stime termometriche. Inoltre la scoria grossolana risultava includere frammenti di altre scorie, di non sempre ovvia individuazione in sezione. Le stime termometriche ottenute su tale campione potrebbero quindi non essere rappresentative.

Pur tenendo conto di queste limitazioni, entrambi i geotermometri restituiscono valori di temperatura plausibili, considerando che odiernamente le fornaci per la fusione di concentrazione hanno una temperatura di esercizio di circa 1250°C (Davenport *et al.*, 2002). Pertanto, sebbene i geotermometri siano stati calibrati in un intervallo composizionale con Fe relativamente basso, che non comprende

le composizioni di spinelli e olivine analizzate nelle scorie, essi forniscono comunque risultati promettenti, che potrebbero eventualmente essere migliorati sviluppando modelli termodinamici più appropriati.

Conclusioni

Le uniche tracce dell'antica attività metallurgica presso il sito di Misérègne sono gli enormi depositi di scorie. Ad ora non è stato possibile attribuire al minerale ivi lavorato una precisa provenienza, data l'omogeneità paragenetica e litologica delle mineralizzazioni cuprifere della zona. Lo studio mineralogico e petrologico delle scorie può però individuare i processi metallurgici che le hanno prodotte. L'analisi delle scorie deve quindi essere effettuata a tutto campo, rivolgendo l'attenzione sia alla scoria in senso stretto sia alle fasi a solfuri in esse contenute. Il tipo di "paragenesi" a solfuri infatti può indicare lo stato di avanzamento del processo di estrazione del metallo e fornire un'indicazione di massima delle temperature raggiunte, per esempio riscontrando la presenza di soluzioni solide stabili ad alte temperature e conservate perché rapidamente raffreddate. Ulteriori informazioni possono derivare dalla tessitura della scoria, dalle morfologie delle fasi che la compongono, tra cui l'olivina, e dalla composizione delle fasi coesistenti. In questo lavoro è stata inoltre valutata la possibilità di applicare alle scorie il geotermometro olivina-spinello. Il tentativo ha dato risultati promettenti ma si auspica che possa essere ricalibrato su una base sperimentale più ampia che copra gli intervalli di composizioni chimiche tipici delle olivine e degli spinelli delle scorie.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare *in primis* la Dott.ssa Anna Addis in quanto mi ha fornito le indicazioni (e il supporto) necessario per approntare e condurre questo lavoro.

Ringrazio il Dott. Luca Peruzzo per la disponibilità dimostrata nel seguirmi durante l'importante fase dello studio delle scorie tramite il SEM.

Ringrazio il Dott. Andrea Risplendente (Laboratorio di Analisi in Microsonda Elettronica dell'Università di Milano) e il Dott. Simone Tumiati (Università di Milano) per la loro disponibilità, e per avermi fornito un aiuto di fondamentale importanza ai fini di questa tesi.

Un ringraziamento va a Battista Pieiller per la sua gentilezza e disponibilità.

Infine il ringraziamento più grande va a Giulia e ai miei genitori che mi hanno costantemente sostenuto e incoraggiato.

Bibliografia

- Addis, A. (2013) Late Bronze Age metallurgy in the Italian Eastern Alps: copper smelting slags and mine exploitation, Tesi di dottorato, Dipartimento di Geoscienze, Università degli Studi di Padova, 222 p.
- Agricola [Bauer G.], 1556, *De Re Metallica*, ed. 1950 by Hoover H. C. and Hoover L. H., Dover Publications, New York, book V, 118-121.
- Bachmann, H. G. (1982) The identification of slags from archaeological sites. *Institute of Archaeology Occasional Publications*, 6, 36 p.
- Ballhaus, C., Berry, R. F., & Green, D. H. (1991) High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 107(1), 27-40.
- Barton Jr, P. B., & Skinner, B. J. (1979) Sulfide mineral stabilities. *In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2, 278-403.
- Bottino, G., Mastrangelo, F., Natale, P., Zucchetti, S. (1975) *Memoria Illustrativa della Carta Mineraria d'Italia a scala 1/1.000.000. 1 - Alpi Occidentali*, Roma 1-37.
- Bowen, N. L., & Schairer, J. F. (1935) The system MgO-FeO-SiO₂. *American Journal of Science*, 5(170), 151.
- Cabri, L. J. (1973) New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. *Economic Geology*, 68(4), 443-454.
- Castello, P. (1981) Inventario delle mineralizzazioni a magnetite, ferro-rame e manganese del complesso piemontese dei calcescisti con pietre verdi in Valle d'Aosta. *Ofioliti* 6, pp. 5-46.

Castello, P. (1995) Inventario dei minerali e delle mineralizzazioni del parco naturale del Monte Avic. N. C47, p. 44 e tav. 5.

Castello, P. (2000) Geologia e miniere, in: *Fénis. Une communauté au fil de l'histoire*, Musumeci Editore, 575 p. [pp. 9-29].

Dal Piaz, G.V. (1992) Le Alpi dal M. Bianco al lago Maggiore. Guide geologiche regionali, Società Geologica Italiana, 2, 211 p.

Dal Piaz, G.V., Di Battistini, G., Kienast, J.-R., Venturelli, G. (1979) Manganiferous quartzitic schists of the Piedmont Ophiolite nappe in the Valsesia-Valtournanche area. Mem. Sci. Geol. [Padova] 32, 24 p.

Dal Piaz, G.V., Cortiana, G., Del Moro, A., Martin, S., Pennacchioni, G., Tartarotti, P. (2001) Tertiary age and paleostructural inferences of the eclogitic imprint in the Austroalpine outliers and Zermatt-Saas ophiolite, western Alps. *International Journal of Earth Sciences*, 90, 668-684.

Dal Piaz, G.V., Gianotti, F., Monopoli, B., Pennacchioni, G., Tartarotti, P., Schiavo, A.- con contributi di Carraro, F., Bistacchi, A., Massironi, M., Martin, S., Ratto, S (2010) Note illustrative del Foglio 91, "Châtillon", della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000. Con carta geologica alla scala 1:50.000. ISPRA - Servizio Geologico d'Italia.

Dal Piaz, G.V., Omenetto, P. (1978) Brevi note su alcune mineralizzazioni della Falda Piemontese in Valle d'Aosta. *Ofioliti* 3, 161-176.

Davenport, W. G., King, M., Schlesinger, M., Biswas, A. K. (2002) *Extractive Metallurgy of Copper*, 4th edition. Pergamon Press, Oxford, 432 p.

Debenedetti, A. (1965) Il complesso radiolariti-giacimenti di manganese-giacimenti piritoso-cupriferi-rocce a fuchsite, come rappresentante del Malm

nella Formazione dei Calcescisti. Osservazioni nelle Alpi Piemontesi e della Valle d'Aosta. Bollettino della Società Geologica italiana, 84, pp. 131-163.

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussmann, J. (1992) An Introduction to the Rock-Forming Minerals, Longman Scientific & Technical. 696 p.

Di Gangi, G. (1999) L'attività estrattiva e metallurgica nell'arco alpino occidentale tra medioevo ed età moderna. La Valle d'Aosta: note e documenti, Att. Conv. Miniere fucine e metallurgia nel Piemonte medievale e moderno, Rocca de' Baldi (CN), 12 dicembre 1999, 103-123.

Donaldson, C. H. (1976) An experimental investigation of olivine morphology. Contributions to Mineralogy and Petrology, 57(2), 187-213.

Droop, G. T. R. (1987) A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. Mineralogical magazine, 51(361), 431-435.

Elter, G. (1987) Carte géologique de la Vallée d'Aoste [1: 100 000]. C.N.R., Soc. Elab. Carte, Florence, Italia.

Faure, F., Trolliard, G., Nicollet, C., Montel, J. M. (2003). A developmental model of olivine morphology as a function of the cooling rate and the degree of undercooling. Contributions to Mineralogy and Petrology, 145(2), 251-263.

Faure, F., Schiano, P., Trolliard, G., Nicollet, C., Soulestin, B. (2007) Textural evolution of polyhedral olivine experiencing rapid cooling rates. Contributions to Mineralogy and Petrology, 153(4), 405-416.

Gerbore, E. E. (2000) Miniere e forni di fusione, in: Fénis. Une communauté au fil de l'histoire, Musumeci Editore, 575 p. [pp. 287-299].

Huttenlocher, H. F. (1934) Die Erzlagerstättenzonen der Westalpen. Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 14, 22-149.

Irvine, T. N. (1965) Chromian spinel as a petrogenetic indicator: Part 1. Theory. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 2(6), 648-672.

Jackson, E. D. (1969) Chemical variation in coexisting chromite and olivine in chromitite zones of the Stillwater Complex. *Economic Geology*, 4, 41-71.

Jianping, L., Kornprobst, J., Vielzeuf, D., Fabriès, J. (1995) An improved experimental calibration of the olivine-spinel geothermometer. *Chinese Journal of Geochemistry*, 14(1), 68-77.

Krutow-Mozgawa, A. (1988) Métamorphisme dans les sédiments riches en fer ou magnésium de la couverture des ophiolites piémontaises (mine de Servette, Val d'Aoste). Thèse de 3^{ème} cycle, Université P. et M. Curie, Paris VI.

Levin, E. M., Robbins, C. R., McMurdie, H. F. (1964) Phase diagrams for ceramists. The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio, 601 p.

Li, H., Rankin, W. J. (1994) Thermodynamics and phase relations of the Fe-O-S-SiO₂(sat) system at 1200 °C and the effect of copper. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 25 (1), 79-89.

Lorenzini, C. (1995) Le antiche miniere della Valle d'Aosta, Musumeci Editore Quart, 165 p.

Martin, S., Meggiolaro, V., Tartarotti, P. (1990) Sulphide and oxide phases in the eclogitic mineralized lithologies of the lower St. Marcel valley (Italy). *Plinius* 2, 67-68.

Martin, S., Godard, G., Rebay, G. (2004) B02 Field Trip Guidebook for International geological meeting, Florence.

Martin, S., Rebay, G., Kienast, J.-R., Mével, C. (2008) An eclogitised oceanic palaeo-hydrothermal field from the St. Marcel valley (Italian Western Alps), *Ofioliti*, 33 (1), 49-63.

Natale, P. (1969) Recrystallization and remobilisation in some pyrite deposits of the Western Alps. In: "Convegno sulla rimobilizzazione dei minerali metallici e non metallici", Cagliari, p. 23.

Nicco, R. (1987) L'industrializzazione in Val d'Aosta - Studi e documenti, Quaderni dell'Istituto Storico della Resistenza in Valle d'Aosta, I, II, III, 89 p.

Piccoli, G. C., Maletto, G., Bosio, P., Lombardo B. (2007) Minerali del Piemonte e della Valle d'Aosta, l'Artigiana, Alba, xv-607 p.

Robilant (Nicolis de), E.-B. (1786) Essai géographique suivi d'une topographie souterraine, minéralogique & d'une docimasia des Etats de S. M. [Sa Majesté] terre ferme, Mémoires de l'Académie royale des Sciences, Turin, I, 191-304.

Robilant (Nicolis de), E.-B. (1788) Description particulière du Duché d'Aoste, suivie d'un essai sur deux minières des Anciens Romains et d'un supplément à la théorie des montagnes et des mines, Mémoires de l'Académie royale des Sciences, Turin, III, 254-274 + pl. vii-ix.

Roeder, P. L., Campbell, I. H., Jamieson, H. E. (1979) A re-evaluation of the olivine-spinel geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 68(3), 325-334.

Sack, R. O., Ghiorso, M. S. (1989) Importance of considerations of mixing properties in establishing an internally consistent database: Thermochemistry of minerals in the system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 - SiO_2 . *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102, 41-68.

Sack, R. O., Ghiorso, M. S. (1994) Thermodynamics of multicomponent pyroxenes: I. Formulation of a general model. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 116, 277-286.

Sack, R. O., Ghiorso, M. S. (1994) Thermodynamics of multicomponent pyroxenes: II. Phase relations in the quadrilateral. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 116, 287-300.

Sack, R. O., Ghiorso, M. S. (1994) Thermodynamics of multicomponent pyroxenes: III. Calibration of $\text{Fe}^{2+}(\text{Mg})$ -1, $\text{TiAl}(\text{MgSi})$ -1, $\text{TiFe}^{3+}(\text{MgSi})$ -1, $\text{AlFe}^{3+}(\text{MgSi})$ -1, $\text{NaAl}(\text{CaMg})$ -1, $\text{Al}_2(\text{MgSi})$ -1 and $\text{Ca}(\text{Mg})$ -1 exchange reactions between pyroxenes and silicate melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 118, 271-296.

Sack, R. O., Ghiorso, M. S. (1991) An internally consistent model for the thermodynamic properties of Fe-Mg-titanomagnetite-aluminate spinels. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 106, 474-505.

Sack, R. O., Ghiorso, M. S. (1991) Chromian spinels as petrogenetic indicators: thermodynamics and petrological applications. *American Mineralogist*, 76, 827-847.

Sáez, R., Nocete, F., Nieto, J. M., Capitán, M. Á., & Rovira, S. (2003) The extractive metallurgy of copper from Cabezo Juré, Huelva, Spain: chemical and mineralogical study of slags dated to the third millenium BC. *The Canadian Mineralogist*, 41(3), 627-638.

Scott, D. A. (1991) *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*. Getty Conservation Institute; J. Paul Getty Museum, in association with Archtype Books, 155 p.

Tartarotti, P. (1988) *Le ofioliti piemontesi nella media e bassa valle di St. Marcel (Aosta)*. Tesi di dottorato, Dipartimento di Geoscienze, Università di Padova, 167 p.

Toffolo, L., Martin, S., Gianotti, F., Godard, G., Rottoli, M., L'antica miniera di Lovignanz: un sito minerario pre-romano?, *Bulletin d'études préhistoriques alpines*, Aosta, in corso di stampa.

Tumiati, S., Casartelli, P., Mambretti, A., Martin, S. (2005) The ancient mine of Servette (Saint-Marcel, Val d'Aosta, Western Italian Alps): a mineralogical, metallurgical and charcoal analysis of furnace slags, *Archaeometry*, 47 (2), 317-340.

Tylecote, R. F. (1992) *A history of metallurgy*, 2nd edition. Institute of Materials, London, 205 p.

Vaughan, D. J. (Ed.) (2006) *Sulfide mineralogy and geochemistry* (Vol. 61). Mineralogical Society of America, 714 p.

Vernon, R. H. (2004) *A practical guide to rock microstructure*. Cambridge University Press, 606 p.

Wendlandt, R. F. (1982) Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressures and temperatures. *American Mineralogist*, 67, 877-885.

Winter, J. D. (2001) *An introduction to igneous and metamorphic petrology* (Vol. 697). New Jersey: Prentice Hall, 702 p.

Yund, A.R., Kullerud, G. (1966) Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system, *Journal of Petrology*, 7, 454-488.

Appendice

A 1. Le datazioni al radiocarbonio

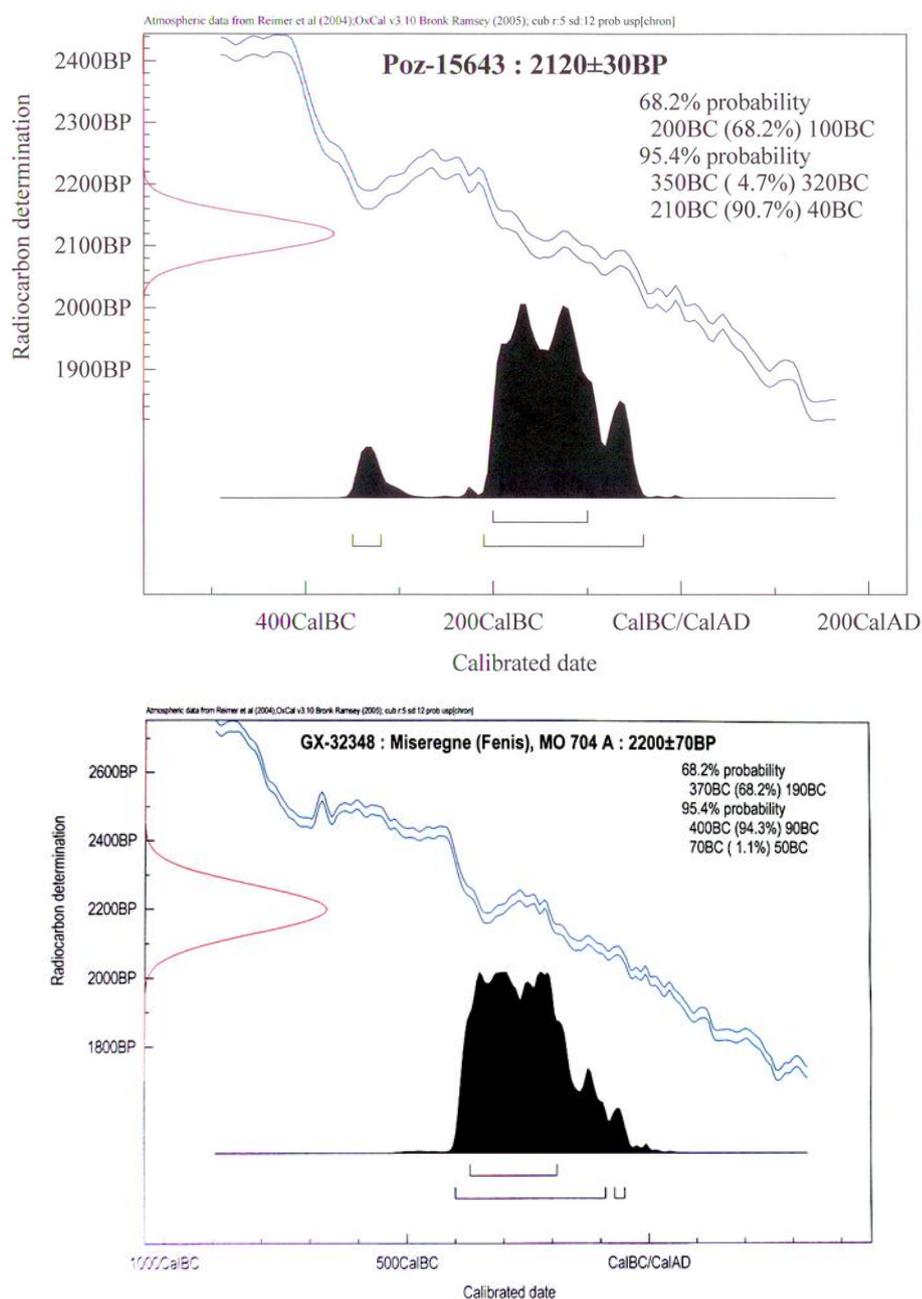


Figura 48. Dazioni effettuate su due distinti frammenti di carbone di legna provenienti da un paio di scorie campionate nel 2005 presso l'accumulo di scorie rimaneggiate di Misèrègne. La prima (in alto) fornisce l'età calibrata 200-100 a. C. La seconda (in basso) dà l'età calibrata 370-290 a. C.

A 2. I campioni di scorie

Elenco delle scorie campionate presso i depositi di Misérègne. I campioni il cui nome è in grassetto sono stati utilizzati per le varie analisi in questo lavoro.

Legenda:

- 1) Classificazione, dimensioni (larghezza x altezza x profondità) e descrizione della scoria.
- 2) Livello di mineralizzazione del carbone o del legno.
- 3) Altri materiali vegetali.
- 4) Rapporto carbone/superficie, dimensioni frammenti e loro descrizione.
- 5) Posizione dei frammenti di carbone.
- 6) Data e luogo di campionamento e posizione della scoria all'interno del deposito.
- 7) N° di campioni di legno/carbone prelevati.

FE-P1

- 1) 9x7,5x5 cm, scoria piatta porosa con grosse impronte di carbone (fino a 5 cm). La superficie inferiore appare terrosa e presenta strutture da colata. Vi sono tracce di ossidazione del Fe. Peso: 237g.
- 2) Carbone da poco a mediamente mineralizzato.
- 3) Non sembrano esserci resti vegetali di altra natura.
- 4) Rapporto carbone/superficie <10% poiché i frammenti più grossolani sono stati rimossi lasciando solo l'impronta nel vetro e piccoli frammenti residui; impronte piatte (tavola o elemento tagliato); i due frammenti più grandi hanno larghezza di 4,2 cm e di 4,0 cm, cui corrisponde un diametro del legno di circa 8 cm e 10 cm rispettivamente. Nell'impronta più grande si contano almeno 28 anelli.
- 5) Carboni inglobati nel vetro; ci sono frammenti di legno/carbone nelle cavità maggiori.
- 6) Scoria prelevata il 3/07/2011 presso il deposito di scorie di riporto di Misérègne ("cava alta"). Il campione era in superficie esposto agli agenti atmosferici.
- 7) Presi 3 campioni.

FE-P5

- 1) 10x6,5x2,5 cm, scoria piatta con grande frammento di carbone . Superficie inferiore porosa e ingloba alcuni clasti chiari, superficie superiore liscia. Presenta tracce di minerali di Cu incrostanti il carbone. Presenti tracce di ossidazione del Fe. Peso:233g.
- 2) Carbone poco mineralizzato molto vacuolare con superfici lucide.
- 3) Resti vegetali di altra natura assenti.
- 4) Rapporto carbone/superficie circa 50%. Il frammento misura 5, 5x3 cm (lunghezza x larghezza) ha 10 anelli, pezzatura grossa. Il frammento più grande è lungo 3,5 cm, largo 2,6 cm e spesso 1,6 cm.
- 5) Carbone parzialmente inglobato nel vetro.
- 6) Scoria prelevata il 3/07/2011 presso il deposito di scorie esposto presso lo scavo per la casa di Misérègne
- 7) Prelevati 2 campioni

FE-P6

- 1) 9,5x7x2 cm, scoria piatta mostrante una superficie inferiore liscia e una superiore con protuberanze e frammenti di scoria cementati in fase di fusione. Mostra delle bolle allungate di grosse dimensioni (fino a 4 cm). Vi sono tracce di minerali di ossidazione del Fe. Peso: 301g.
- 2) Carbone mediamente mineralizzato.
- 3) Presenti resti vegetali di altra natura.
- 4) Rapporto carbone/superficie <10%. Il frammento più grande misura 3x1,3 cm.
- 5) Frammenti parzialmente inglobati nel legno.
- 6) Campione raccolto il 3/07/ 2011 presso il deposito di scorie di riporto di Misérègne. Era in superficie e quindi esposto agli agenti atmosferici.
- 7) Preso 1 campione.

FE-G2

- 1) 8x6x3 cm, scoria grossolana porosa mostrante sulla faccia superiore strutture "a corda" e sul lato inferiore ingloba clasti e frammenti di carbone. Bolle di varie dimensioni. Presenti patine vistose di minerali di Cu e di ossidazione del Fe. Peso: 115g.
- 2) Carbone da poco a mediamente mineralizzato.
- 3) Non sembrano esserci resti vegetali di altra natura.

- 4) Rapporto legno/superficie <10%, pochi frammenti millimetrici e un frammento all'interno di una bolla raggiunge i 2 cm circa.
- 5) Carboni inglobati nel vetro o fuoriuscenti dalla superficie interna di bolle.
- 6) Scoria prelevata il 3/07/2011 alla base del deposito di scorie esposto presso lo scavo per la casa a Misérègne ad una profondità di circa 3 m. Il campione era esposto agli agenti atmosferici.
- 7) Preso 1 campione.

FE-G3

- 1) 15x11x10 cm, scoria grossolana porosa per via di piccole bolle (millimetriche). Solo alcune bolle arrivano a circa 1 cm. Il campione è vistosamente ricoperto da minerali di Cu e da patine di ossidazione del Fe. Peso: 2178g.
- 2) Carbone poco mineralizzato.
- 3) Non sembrano esserci resti vegetali di altra natura.
- 4) Rapporto carbone/superficie <10%. Il frammento più grosso è di 3,5x2 cm (lunghezza x larghezza) ed è circondato da un orlo di bolle; altra impronta, molto discontinua, è larga 3,5 cm e lunga 3 cm, sembra osservarsi una curvatura non misurabile.
- 5) Carboni inglobati nel vetro.
- 6) Scoria prelevata il 3/07/2011 alla base del deposito di scorie esposto presso lo scavo per la casa a Misérègne ad una profondità di circa 3 m. Il campione era esposto agli agenti atmosferici.
- 7) Presi 2 campioni.

FE-G4

- 1) 20x14x13,5 cm, scoria grossolana porosa, con superficie inferiore liscia e superficie superiore ricca di protuberanze lisce. Presenta grandi impronte di carbone, patine di minerali di Cu e di ossidazione del Fe. Ingloba clasti rocciosi tra cui cloritoscisti. Bolle di varie dimensioni. Peso: 2848g.
- 2) Carbone da poco a molto mineralizzato.
- 3) Non sembrano esserci resti vegetali recenti, nonostante il campione fosse esposto agli agenti atmosferici prima della raccolta.
- 4) Rapporto carbone/superficie <10%. Vi sono delle grosse impronte di carbone contenenti dei resti di carbone. L'impronta più grossa misura 4,5x4,5 cm; legni erano tavolette o spacchi sottili con uno spessore di circa 1,5 cm; un frammento è lungo 7 cm e largo 3,5 cm; un altro è lungo 4 cm e largo 2,5 cm, si contano circa 30 anelli.

- 5) Carboni inglobati nel vetro o fuoriuscenti dalla superficie interna di bolle.
- 6) Scoria prelevata il 3/07/2011 presso la superficie del deposito di scorie di riporto Misérègne. Il campione era in superficie esposto agli agenti atmosferici.
- 7) Presi 2 campioni.

FE-G5

- 1) 25x18x13 cm, scoria grossolana porosa ricca di frammenti di carbone di cui uno di 6 cm. Bolle di varie dimensioni. Presenti tracce di minerali di Cu e di minerali di ossidazione del Fe.
- 2) Carbone da poco a molto mineralizzato.
- 3) Sono presenti resti vegetali recenti dovuti al fatto che il campione era esposto agli agenti atmosferici.
- 4) Rapporto carbone/superficie da <10% a 20% a seconda del lato. Frammenti da millimetrici a centimetrici; carboni abbastanza frantumati; grosso blocco di legno deformato largo 6 cm e forse lungo 9 cm (conifera, cellule mineralizzate internamente).
- 5) Carboni inglobati nel vetro o fuoriuscenti dalla superficie interna di bolle.
- 6) Scoria prelevata il 3/07/2011 presso la superficie del deposito di scorie di riporto Misérègne. Il campione era in superficie esposto agli agenti atmosferici.
- 7) Presi 3 campioni.

FE-G6

- 1) 14x12x11 cm, scoria grossolana molto porosa con bolle di varie dimensioni e con numerosi frammenti di carbone. Sono presenti tracce di minerali di Cu e tracce di ossidazione del Fe. Peso: 1208g.
- 2) Carbone da poco a molto mineralizzato.
- 3) Sono presenti resti vegetali recenti dovuti al fatto che la scoria si trovava presso la superficie del deposito esposta agli agenti atmosferici.
- 4) Rapporto carbone/superficie circa 20% su una faccia, sulle altre <10%. Frammenti perlopiù millimetrici, ma vi è un frammento molto mineralizzato che arriva 2 cm circa.
- 5) Carboni principalmente fuoriuscenti dalla superficie interna di bolle.
- 6) Scoria prelevata il 3/07/2011 presso la superficie del deposito di scorie di riporto Misérègne. Il campione era in superficie esposto agli agenti atmosferici.
- 7) Presi 3 campioni.

FE-G7

- 1) 13 x 12 x 9 cm, scoria grossolana porosa, con superficie inferiore mostrante molte piccole protuberanze e una cavità (2,5 x 2,5 cm) con all'interno un frammento di carbone largo circa 2 cm. La superficie inferiore mostra vetro rossiccio e una grossa area ad aspetto terroso di colore arancio. Visibili patine di minerali di Cu e di ossidazione del Fe. Peso: 2320g.
- 2) Carbone da poco a molto mineralizzato.
- 3) Tracce di resti vegetali di altra natura.
- 4) Rapporto carbone/superficie <10%. Visibile un frammento di carbone largo circa 2 cm all'interno di una cavità. Presenti 3 impronte con del carbone residuo larghe 2,2 cm, 1,8 cm e 3 cm. Il carbone si sfalda lungo gli anelli.
- 5) Carbone inglobato nel vetro o fuoriuscente dalla superficie interna di bolle. La curvatura delle impronte fornisce un diametro di 8 cm.
- 6) Scoria prelevata il 3/07/2011 presso il deposito di scorie di riporto di Misérègne. Il campione era in superficie perciò è stato esposto agli agenti atmosferici.
- 7) Presi 4 campioni.

FE-G10

- 1) 17x12x11 cm, scoria grossolana porosa con faccia superiore presentante segni di colata e faccia inferiore di aspetto terroso con clasti chiari e resti vegetali (forse al momento della formazione era contatto con il suolo). Bolle di dimensioni molto variabili. Visibili tracce di minerali di Cu e patine di ossidazione del Fe. Peso: 1870g.
- 2) Carbone poco o nulla mineralizzato (superficie del carbone poco riflettente).
- 3) Resti di legno/carbone di piccole dimensioni (fino a 0,5 cm) sul lato inferiore.
- 4) Rapporto carbone/superficie <10% relativamente alle facce laterali. Frammenti di carbone fino a 3 cm; carbone molto deformato presente sul bordo laterale; frammento deformato è largo 3 cm, il legno si sfalda secondo gli anelli (probabilmente per l'effetto della mineralizzazione, vi è un nodo nel legno).
- 5) Frammenti di carbone all'interno di bolle o inclusi nel vetro.
- 6) Scoria prelevata il 6/08/2011 presso lo scavo della casa ad una profondità compresa tra 40 cm e 1 m.
- 7) Presi 2 campioni.

FE-G11

- 1) 10x8x7 cm, scoria grossolana porosa presentante segni di colata sulla faccia superiore e con faccia inferiore di aspetto terroso e inglobante clasti chiari, clasti

chiari-rugginosi e resti vegetali in forma di carbone. Bolle di dimensioni molto variabili. Visibili tracce di minerali di Cu e patine di ossidazione del Fe. Peso: 334g.

2) Carbone da poco a mediamente mineralizzato (la superficie di alcuni frammenti appare lucida e riflettente).

3) La faccia inferiore può contenere resti vegetali estranei ma non distinguibili dal carbone di scoria.

4) Rapporto carbone/superficie <10%. Frammenti di carbone fino a 1,5 cm; rametto con diametro di 2-4 cm, è legno di quercia caducifoglie (*quercus sez. robur*).

5) Frammenti di carbone all'interno di bolle (di cui alcune comunicavano con l'esterno, esponendo all'aria il carbone) o inclusi nel vetro.

6) Scoria prelevata il 6/08/2011 presso lo scavo della casa ad una profondità compresa tra 40 cm e 1 m.

7) Prelevati 2 campioni

FE-G12

1) 17x8x9 cm, scoria grossolana porosa con faccia superiore liscia senza segni di colata. Faccia inferiore di aspetto terroso e inglobante alcuni clasti ma soprattutto resti vegetali di varia natura. Presenti vistose patine di minerali di Cu e tracce di ossidazione del Fe. Peso: 782g.

2) Carbone da poco a molto mineralizzato.

3) Resti vegetali/carbone di piccole dimensioni (da 1 mm a 1 cm) presenti sulla faccia inferiore; controllare i legni.

4) Rapporto carbone/superficie <10% sulle facce laterali, probabilmente più elevato sulla faccia inferiore. Frammenti di carbone fino a 1 cm.

5) Frammenti di carbone emergenti dalla superficie interna di bolle o inclusi nel vetro.

6) Scoria prelevata il 6/08/2011 alla base del deposito di scorie presso lo scavo della casa ad una profondità di circa 3 m.

7) Preso 1 campione di legno di latifoglie tipo quercia.

FE-G13

1) 6,5x6x7,5 cm, scoria grossolana porosa con faccia superiore lucida e faccia inferiore di aspetto terroso. Bolle di dimensioni molto variabili. Presenti patine di minerali di Cu e tracce di ossidazione del Fe. Peso: 152g

2) Carbone mediamente mineralizzato (carbone con aspetto lucido e mediamente riflettente).

3) Sulla faccia inferiore vi sono resti vegetali forse estranei ma non distinguibili dal carbone di scoria.

4) Rapporto carbone/superficie <10% (6% circa sulla faccia che presenta il frammento più grande). Dimensioni massime dei frammenti di carbone: 2x1 cm appartenente ad un ramo o a frammento tagliato piccolo.

5) Frammenti di carbone inclusi nel vetro (di alcuni frammenti rimangono solo le impronte sul vetro).

6) Scoria prelevata il 6/08/2011 alla base del deposito di scorie presso lo scavo della casa ad una profondità di circa 3 m.

7) Preso 1 campione.

FE-C1

1) 8,5x7x5 cm, scoria compatta (massiccia). Bolle scarse e di piccole dimensioni (diametro fino a 3 mm). La scoria è completamente ricoperta da una pellicola di materiale argilloso-limoso. Mostra tracce di ossidazione del Fe. Peso: 424g.

2) Carbone visibile solo su una faccia, ma il cui grado di mineralizzazione non è determinabile, data la copertura argilloso-limoso.

3) Resti vegetali di altra natura assenti.

4) Rapporto carbone/superficie <<10%. Le dimensioni dell'unico frammento di carbone visibile sono: 0,8x0,4 cm.

5) Carbone parzialmente inglobato nel vetro.

6) Scoria prelevata il 6/08/2011 nel deposito colluviale alla sommità del deposito di scorie presso lo scavo della casa ad una profondità di circa 20 cm.

FE-C2

1) 16x12x9 cm, scoria compatta (massiccia)-porosa con superficie superiore presentante grosse bolle e lato inferiore poroso con bolle fino a 1,5 cm. Bolle di dimensioni molto variabili (da meno di 1 mm ad alcuni centimetri). Mostra tracce di ossidazione del Fe. Peso: 2238g

2) Non si riesce a determinare il grado di mineralizzazione dei carboni esposti poiché profondamente intaccati dagli agenti atmosferici.

3) La faccia inferiore è stata esposta all'aria per lungo tempo, quindi presenta licheni, muschi e resti vegetali recenti.

4) Rapporto carbone/superficie <10% sulla faccia inferiore (esposta all'aria). Tracce di carbone e impronte di frammenti di dimensioni fino a 0,6 cm.

5) Carboni inglobati nel vetro ma quelli visibili sono stati pressoché rimossi dagli agenti atmosferici.

6) Scoria prelevata il 5/08/2012 al lato della strada che costeggia il deposito di scorie di riporto di Misérègne.