

Riassunto

Il lavoro qui svolto ha come scopo lo studio archeometrico, condotto su base interdisciplinare, di alcune lamine di bronzo provenienti dal Museo Atestino facenti parte di una piccola porzione di un'ampia gamma di reperti votivi rinvenuti a partire dal 1880 presso il "fondo Baratella" di Este.

I reperti sono riferibili al periodo che va da III al II sec. a.C. e costituiscono offerte che gli antichi Veneti insediati nella zona di Este offrivano a una divinità locale (la dea Reitia), il cui culto è testimoniato dalla presenza di una zona sacra attiva dal VI sec. a.C. fino al II-III sec. d.C. .

Le indagini archeologiche testimoniano che tali reperti afferiscono a uno dei più importanti luoghi di culto del Veneto preromano .

Nel corso di riti religiosi venivano offerti alla divinità vari materiali: vasi fittili, statuette metalliche, oggetti bronzei di ornamento-abbigliamento e laminette decorate a sbalzo o incisione che raffigurano animali, cavalieri, donne, processioni di figure umane e disegni geometrici.

Lo studio qui condotto su lamine votive con impresse figure di animali, ha la finalità di caratterizzare chimicamente e metallograficamente i reperti che, secondo approfonditi studi archeologici condotti su base stilistica, potrebbero essere relazionati ad altri siti culturali. Tale indagine analitica, suggerita dalla direzione del museo Archeologico di Este, è volta agli aspetti comparativi tra le lamine di Este e quelle di Villa di Villa, sito attivo fin dal IV- III sec.a.C.. In particolare si è voluto comprovare la presenza nel santuario atestino di lamine votive provenienti da Villa di Villa.

Ai fini comparativi si è proceduto all'analisi di una lamina antropomorfa raffigurante la testa e lo scudo di un armato, rinvenuta presso quest'ultimo luogo sacro.

Per garantire la più integrale conservazione dei reperti sono state utilizzate metodologie di studio microinvasive e prelevati dai reperti stessi, microcampioni di dimensioni usualmente comprese tra 1 e 3,5 mm.

I frammenti prelevati dai reperti bronzei sono stati preliminarmente visionati con uno stereomicroscopio ottico, successivamente osservati con il microscopio elettronico a scansione e analizzati con metodi spettroscopici ad emissione di raggi X quali la

microsonda elettronica, al fine di acquisire il maggior numero di dati morfologici e compositivi.

La struttura metallografica evidenziata con attacco acido a cloruro ferrico, ha fornito informazioni circa le tecniche metallurgiche usate per la realizzazione degli oggetti metallici. Per concludere il quadro informativo, alcuni campioni sono stati analizzati mediante diffrazione a raggi X per la definizione delle fasi mineralogiche di alterazione presenti sulle patine superficiali dei reperti.

La comparazione dei dati ottenuti ha evidenziato la presenza di tre gruppi compositivi, sulla base dei diversi rapporti tra stagno e rame.

I campioni provenienti dal santuario della dea Reitia, hanno generalmente un rapporto stagno rame pari a 1:11, indicativo di un bronzo con buone caratteristiche di lavorabilità.

In soli due reperti il tenore di rame ha raggiunto elevate concentrazioni (1:18- 1:20); tale composizione è particolarmente adatta alla lavorazione plastica e, in modo particolare, alla decorazione a punzone o stampiglia.

I frammenti tratti dalla lamina antropomorfa di Villa di Villa hanno un rapporto stagno rame di 1:14- 1:15 che li accomuna a un solo campione di Este.

Anche l'analisi metallografica dei frammenti evidenzia una certa uguaglianza nella tipologia di lavorazione dei reperti votivi: tutti i campioni sono prodotti attraverso processi di deformazione plastica e fasi successive di ricottura. Solo i frammenti di Villa di Villa, oltre a grani e linee di geminazione, presentano linee di incrudimento indicative di una fase finale di lavorazione meccanica che ha conferito alla lamina maggiore durezza ed elasticità.

In tutti i reperti le patine di alterazione sono riferibili al degrado della lega metallica e sono riconducibili a miscele complesse di cuprite, malachite e cassiterite.

Le affinità metallografiche e soprattutto compositive tra un reperto di Este e la lamina antropomorfa di Villa di Villa verrebbe a comprovare l'ipotesi, già avanzata su basi archeologiche, di scambi di oggetti votivi tra i due siti culturali. Per avvalorare questa ipotesi, nata dalle comparazioni stilistiche di lamine e suffragata da questo caso di analogia compositiva, sarebbe opportuno estendere le indagini qui intraprese, a una più articolata serie di reperti.

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Chi erano i Veneti

Questa tesi ha come obbiettivo l'analisi di alcune lamine votive di bronzo lavorate a sbalzo e punzonatura; rinvenute nel santuario della dea Reitia presso il fondo Baratella ad Este (Padova).

Sono reperti appartenuti ai Veneti preromani, antica civiltà situata nel territorio dell'Italia nord orientale che iniziò a delineare i propri caratteri etnico culturali solo verso la fine dell'età del bronzo e l'inizio dell'età del ferro; portando alla nascita di importanti centri urbani, con sviluppate attività economiche e sociali.

L'origine dei Veneti si perde tra miti e leggende: Omero, Plinio, Virgilio, Tito Livio, sono tutti scrittori antichi che fanno discendere tale popolo dalle genti che, assieme all'eroe troiano Antenore, si sarebbero stanziate in questo territorio fuggendo dalla distruzione greca di Troia. Sebbene le fonti archeologiche non attestino questo fatto, facile è comprendere come le leggenda si sia diffusa fin dai tempi più antichi, per creare pacifici rapporti commerciali tra popolazioni locali, genti attiche o comunque legate ad analoghe origini mitiche (Capuis, 1993).

I Veneti si diffusero in una zona caratterizzata, allora come oggi, da una grande varietà paesaggistica: ampie pianure solcate da fiumi che sfociano nel mare, zone lagunari, collinari e complessi montuosi.

I confini del popolamento sono facilmente individuabili: tra il Po a meridione e il crinale Alpino a settentrione; più sfumati e incerti sono i limiti occidentali e orientali, che lo storico Plinio colloca tra i fiumi Oglio ed Arsa (Capuis, 1993).

I Veneti edificarono importanti città un po' in tutto il territorio occupato: Este, Padova, Adria, Vicenza, Oderzo; tutte dislocate lungo corsi fluviali, vie naturali che facilitavano il commercio e le comunicazioni tra le genti dell'entroterra e i popoli provenienti dalle Alpi e dal mare.

1.2 Il centro preromano di Este

Nella tradizione degli studi e nella comune conoscenza, i grandi rinvenimenti archeologici preromani iniziati nella seconda metà dell'800, hanno portato a considerare Este uno degli epicentri degli antichi Veneti.

Tale centro urbano nasce intorno al IX sec.a.C per aggregazione di genti gravitanti attorno al basso corso dell'Adige. Nel nuovo insediamento vennero recuperati i fermenti culturali di quell'impero commerciale che Frattesina di Fratta Polesine aveva creato nel bronzo finale lungo il Po, e quell'eredità culturale che si era creata nel territorio tra Frattesina e Montagnana (Capuis, 1993).

Come tutti i centri veneti maggiori, Este sorge lungo le rive di un corso fluviale: l'Adige che fino al 589 d.C. attraverserà con un suo ramo la città. Il nome stesso della città romana *Ateste*, sembra derivare dal nome latino *Atesis*, con il quale era indicato nell'antichità il fiume.

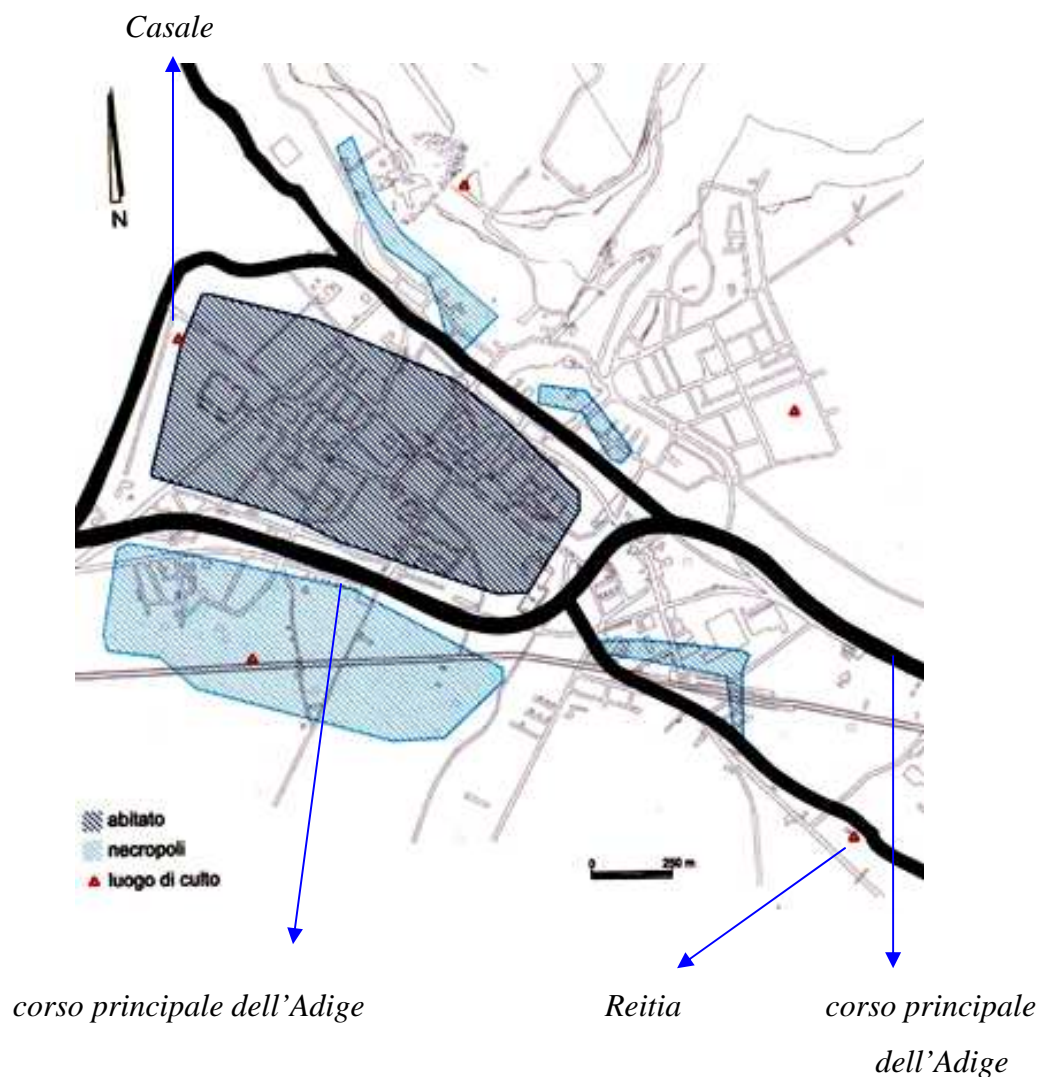
La stretta relazione che lega la cittadina a questo ramo fluviale è interpretabile osservando una ricostruzione della posizione dei percorsi paleoidrografici rispetto all'abitato, durante il VI –V sec.a.C.(*Fig.1*).

La zona residenziale si distribuiva a nord del corso principale dell'Adige, racchiusa nella parte settentrionale da una diramazione minore del fiume, che si ricollegava al ramo principale in direzione ovest-est, fluendo su di un percorso che ricalca quello dell'attuale strada Statale 10, in direzione di Monselice .

Poco prima dell'attuale cavalcavia ferroviario, un'altra diramazione del fiume si staccava dal ramo principale, allineandosi in direzione est sud-est a quella per Monselice (Balista - Rinaldi, 2002).

È importante conoscere l'antica posizione di questi corsi d'acqua, perché le strutture architettoniche che rappresentavano la vita sociale erano collocate seguendo uno schema influenzato dalle caratteristiche naturali dell'ambiente. Le necropoli occupavano spazi separati dall'abitato, tutte poste al di là dell'antico corso dell'Adige: a sud del ramo principale , a nord- est lungo le basi dei colli e a destra del ramo minore che prosegue parallelo all'attuale statale 10 .

Anche i 5 luoghi di culto rinvenuti, sembrano seguire questo principio, collocandosi a raggiera attorno all'abitato (*vedi Fig.1*).



(Fig.1) Tratta da Este Preromana una città e i suoi santuari, 2002
 rappresentazione dei percorsi paleoidrografici dell'Adige rispetto all'abitato durante il VI-V sec.a.C.

Le ipotesi supposte dalle fonti suggeriscono che queste aree di culto assumano per Este la funzione di santuari, posti a protezione e delimitazione dell'area urbanizzata; non è quindi un caso se tali luoghi fanno la loro comparsa nel VII sec.a.C., quando cioè nel Veneto iniziarono a consolidarsi le più importanti strutture cittadine (Maggioni, 2002). Tra queste zone sacre due in particolare possono definirsi grandi centri culturali, disposti ai poli opposti della zona abitata .

A nord -ovest del centro cittadino, dove si immetteva l'antico corso dell'Adige, era situato il santuario di Casale, probabilmente attivo fin dalla metà del VI sec.a.C. mentre, a sud-est, nella zona di uscita del fiume dalla città, si individuava il santuario della dea Reitia, in località Deserto.

Quest'ultimo santuario può essere considerato il più importante non solo a livello cittadino ma "regionale", per il prolungato periodo di frequentazione e per il grande numero di informazioni e reperti che si sono recuperati tra i quali, le lamine votive oggetto di studio in questa tesi.

1.3 Il Santuario della dea Reitia ad Este

La scoperta di questo luogo di culto avvenne casualmente nel 1880 quando Domenico Baratella, compiendo dei lavori nel terreno di sua proprietà situato a sinistra della strada comunale che da Este conduce alla stazione di S. Elena, scoprì una statuetta e alcuni chiodi di bronzo. I recuperi iniziarono nel 1881 in maniera saltuaria fino al 1890 per opera dello stesso proprietario. Un programma di ricerche sistematiche prese avvio nel 1987 ad opera dell'Istituto per la Preistoria e Protostoria dell'Università di Monaco che promosse, insieme con il MNA gli scavi e la pubblicazione dei materiali (Capuis-Chieco Bianchi, 2002).

Il Santuario si collocava rispetto alla città preromana a sud-est, distando mezzo chilometro dalla necropoli e un chilometro e mezzo dal nucleo sud orientale dell'abitato, su un terrazzamento prossimo all'antico corso maggiore dell'Adige.

Questo sito occupa una posizione particolare non solo tra i santuari atestini ma tra quelli veneti. La sua attività dura circa novecento anni, dalla seconda metà del VII sec. a.C. al II sec.d.C.; e questo è testimoniato dal grande numero di oggetti ed "ex voto" che solo per i recuperi compiuti dal Baratella risultano essere circa 14.000.

Secondo le ipotesi fatte da Dämmer dell'Università di Monaco, il persistere del sito in questa località, è da ricercare nella favorevole posizione topografica. È situato all'uscita del nucleo abitato di Este, lungo il percorso fluviale che verso sud conduceva al Po o, attraverso zone lagunari, verso gli empori commerciali di Adria e Spina (Dämmer, 2002).

Provenendo da nord, lasciando la regione venetica, si raggiungeva questo sito attraversando i colli Euganei e ugualmente, arrivando da sud, dalla regione etrusca e dell'Italia centrale, l'Adige forniva il canale di passaggio per arrivare in questa zona e proseguire verso il Veneto e le zone Alpine.

Il Santuario era dedicato a una divinità femminile, questo è attestato dal ritrovamento di varie iscrizioni su oggetti votivi che citano: *Reitiai, Sainatei Reitiai, Sainatei Reitiai Porai, Sainatei Porai*.

Pora è ritenuto il nome della divinità originaria e viene collegato al latino *paro-pario* cioè partorire generare; o al greco *poros*: guado, passaggio. La dea era quindi “opifera”, “puerpera”, dea del guado, del passaggio, che insegna a cercare la vita.

L’epiteto *Sainate* sottolinea le capacità curanti attribuite alla divinità mentre, il termine *Reitia*, si trova in un primo momento come epiteto di *Pora* poi, assume il significato di teonimo primario. Le etimologie proposte *rekt-, rei*; gli assegnano un significato di diritto-giustizia, aiuto nel radriizzare-facilitare i parti; relativo allo scorrere dell’acqua e quindi al corso del fiume; infine è stato collegato alla parola *reito* che in venetico indica la scrittura (Capuis, 1993).



(Fig.2) *lamine votive dal santuario di Reitia*

*Tratta da Este Preromana una città e i suoi santuari**

Per il periodo più antico di frequentazione dell’area, non si rinvennero strutture templari, solo un muro lungo 12 metri con direzione ovest-est riconducibile all’antico *temenos* o recinto sacro, all’interno del quale venivano svolti i rituali religiosi e vicino al quale sono stati rinvenuti il maggior numero di ex-voto. Solo nella fase di avanzata romanizzazione si rinvennero i resti di un portico, se non di una vera struttura templare di cui rimangono pochi frammenti architettonici. Non è facile determinare come si potessero svolgere i riti religiosi e quale fosse la gestione del luogo di culto; le informazioni che possono venir ricavate derivano dall’analisi degli ex-voto ritrovati e dalla comparazione di questi con quelli provenienti da altri santuari veneti (Capuis-Chieco Bianchi, 2002).

Quasi sicuramente fin dai primi tempi di frequentazione, nel sito era svolta un’attività libatoria, testimoniata da coppe e vasi fittili, da lamine bronzee lavorate che raffigurano uomini e donne con brocche. La presenza di ossa animali indica l’usanza di sacrificare

* Este, santuario sud-orientale, lamine figurate

animali alla divinità e di compiere banchetti collettivi. Ben otto sono i roghi sacrificali ritrovati in questo luogo, e più di uno erano in uso contemporaneamente.

Dal V al III sec.a.C. il santuario raggiunge la massima floridezza e questo è ipotizzabile per la grande quantità di ex-voto presenti, generalmente lamine bronzee decorate a sbalzo o a punzonatura.

Tali ex-voto potevano essere rappresentazioni del devoto, con espressione del proprio status sociale, rango, età; donati per testimonianza di fede o venerazione. A questo tema si rifanno alcune lamine antiche con la figura di un guerriero, o figure femminili completamente avvolte da un mantello con dettagli che indicano un ricco abbigliamento (Capuis- Chieco Bianchi, 2002).

La preghiera e l'offerta sono testimoniate dalla presenza di statuette di devoti con le braccia allargate verso l'alto o accompagnati da scudo o lancia, e da donne completamente coperte da uno scialle con il volto rivolto verso l'alto.

Molte sono le lamine votive rappresentanti riti collettivi: processioni miste di uomini e donne, collegabili a riti di passaggio di età e di ruolo nella vita dei giovani: i ragazzi raggiungevano lo stato di guerriero ed esibivano lo scudo mentre le ragazze, diventando *nubendae*, indossavano un ricco abbigliamento con acconciatura a cono.

Le capacità sananti attribuite alla divinità sono individuabili per la presenza di ex-voto anatomici, raffiguranti parti del corpo sia in lamine che in bronzetti.

Alla protezione di Reitia erano affidati anche gli allevamenti. Una cinquantina sono le lamine con mandrie di animali (*fig.2*), si tratta per lo più di cavalli e buoi che confermano la nota attività di allevatori attribuite ai Veneti.

Il riferimento all'attività della tessitura è presente nel sito soprattutto in epoca romana, dove compaiono numerosi pesi piramidali in terracotta, interpretabili come offerte di tessitrici alla divinità o dovuti alla graduale fusione del culto di Reitia con quello romano di Minerva, testimoniato dalla presenza di due bronzetti della dea (Capuis-Chieco Bianchi, 2002).

In questo luogo venivano praticate anche altre attività indirettamente connesse con il culto della divinità: la lavorazione di materiali metallici e la scrittura.

Il recupero di lamine bronzee, pezzi di situle, oggetti metallici non più utilizzabili serviva forse per un'attività di lavorazione e probabilmente di fusione al fine di realizzare oggetti votivi mentre, l'attività di insegnamento, apprendimento e diffusione

della scrittura è qui testimoniato da lamine bronzee scritte in venetico e da numerosi stili scrittori (Capuis- Chieco Bianchi, 2002).

Le lamine analizzate in questa tesi provengono da questo luogo sacro.

I campioni in studio sono piccoli frammenti di lamina bronzea lavorati per punzonatura che si rifanno al gruppo di ex voto donati alla divinità per protezione dei raccolti e degli allevamenti. Tra il gruppo di lamine presentate alcune raffigurano animali: asini o buoi, che gli allevatori realizzavano con piccoli punzoni e donavano alla divinità.

I dati ottenuti da questi reperti sono stati confrontati con materiali votivi provenienti da un altro luogo di culto veneto: la stipe di Villa di Villa; dal momento che le lamine atestine sono tipologicamente affini al gruppo con raffigurazioni di animai e mandrie presente in quest'ultimo luogo di culto.

1.4 La Stipe di Villa di Villa

Nel 1976 durante dei lavori per la sistemazione e l'ampliamento della via di accesso ad una cava, in località di Villa di Villa sulle pendici del Monte Castelir a Cordignano di Vittorio Veneto (Treviso), vennero alla luce numerosi reperti archeologici subito identificati con materiali appartenenti ad una stipe votiva (Maioli,1992).

Per stipe si intende un'insieme di oggetti votivi la cui deposizione può o no essere unitaria (Pascucci, 1990).

Fin dalle prime ricerche gli scavi si rivelarono piuttosto difficoltosi: il luogo era situato su un' altura a mezza costa e i reperti votivi si erano incanalati a seguito di una frana in un canalone a forte pendenza senza la possibilità di ottenere indicazioni stratigrafiche.

La frana si era staccata da un piccolo pianoro in pendenza dove si è accertata la presenza di una struttura e di altri materiali votivi.

La zona nella quale è situata la stipe era sicuramente attiva anche in periodi anteriori alla fioritura del luogo di culto, lo dimostrano i reperti rinvenuti nei dintorni e databili dalla tarda età del bronzo, al bronzo finale a un momento iniziale della prima età del ferro (X-VIII sec.a.C.) e, dopo una fase di stasi nella frequentazione dell'area, ad una fase piena dell'età del ferro (VI-IV sec.a.C.) (Leonardi,1992).

Il materiale proveniente dalla stipe consiste in vari bronzetti maschili nudi e stilizzati, delle laminette stampigliate con impresse figure di animali e uomini, fibule ed elementi metallici diversi. Numerosi sono gli oggetti in ferro per lo più chiodi piegati e coltelli; i materiali fittili comprendono frammenti di olle, biconici, piatti, coppe; al periodo romano si rifanno vari reperti in terracotta, vasi di vetro databili attorno al I sec.d.C. e varie monete di bronzo che coprono tutti i secoli dell'impero fino all'epoca tardo antica testimoniando con certezza la frequentazione del luogo, ma non la persistenza del culto (Maioli,1992).

La maggior parte degli oggetti di ferro ritrovati (chiodi piegati, lamine angolate, barre) possono essere riferiti ad un probabile edificio collocato sul pianoro; doveva trattarsi di una struttura in legno con fondazioni in sassi, di forma non precisabile. I muri, la struttura portante, il tetto, dovevano essere realizzati in legno e collegati con i chiodi o le barre in ferro precedentemente menzionati; i chiodi di dimensioni minori potevano invece servire per appendere le offerte agli alberi presenti sul pianoro o alle pareti della struttura.

Il culto, molto probabilmente, doveva svolgersi all'aperto con le offerte e gli ex voto esposti. La presenza di sacrifici con bollitura delle carni (ipotizzabile per il ritrovamento di vasi di forme particolari) doveva caratterizzare il periodo paleoveneto mentre lo stesso rito seguito però da libagioni (deducibili per la presenza di ossami di bovini e ovini) doveva caratterizzare anche l'epoca romana (Maioli,1992).

Capitolo 2

Bronzi e metodi di lavorazione

2.1 Leghe metalliche.

Una lega è un composto nel quale uno o più metalli (o anche un metallo e un non metallo) si legano intimamente dando origine a un composto che, a seconda del numero di elementi costitutivi può venir definito come: lega binaria, ternaria ecc..

I componenti basilari di una lega devono essere miscelabili allo stato fuso e nel momento della solidificazione non possono dare origine a fasi distinte; questo indica che non tutti i metalli presenti in natura possono essere utilizzati per realizzare delle leghe.

La natura di una lega dipende dalle proporzioni, dall'accordo e dalle proprietà dei suoi elementi costitutivi anche se talvolta l'aggiunta di un dato metallo fa assumere caratteristiche inaspettate al composto e non possedute dai metalli usati per la sua preparazione.

I metalli vengono raramente ricavati da minerali metallici ma generalmente da minerali non metallici: ossidi, solfuri, carbonati, che devono essere trattati chimicamente e termicamente per estrarre l'elemento metallico in essi contenuto. Solitamente i processi termici si basano sul riscaldamento del minerale metallifero all'interno di un crogiolo utilizzando come combustibile carbone di legna (elemento riducente e chimicamente reattivo nelle reazioni metallografiche).

Se il minerale metallifero è un solfuro o un carbonato, il processo descritto precedentemente non può essere applicato direttamente perché lo zolfo dei solfuri o la CO_2 dei carbonati, devono preliminarmente venir allontanati mediante una fase di "arrostimento" cioè riscaldando i minerali in ambiente ossidante (ricco di ossigeno) e trasformandoli così in ossidi.

Per classificare le diverse leghe è importante conoscere le concentrazioni degli elementi costitutivi, solitamente indicate in percentuali in peso.

Nelle leghe, l'intervallo di temperature a cui avviene il passaggio di fase solido - liquido dipende dalla composizione della lega e non dai metalli che la compongono, questo

avviene quando il calore raggiunto nel forno di fusione è abbastanza alto da scindere i legami intermolecolari che tengono uniti gli atomi nella struttura cristallina.

2.2 I bronzi.

Fin dall'antichità le leghe sono state preferite al metallo puro per la realizzazione di oggetti e utensili di vario genere, perché presentano maggiore durezza, resistenza e particolari caratteristiche di lavorazione.

Una delle prime leghe prodotte intenzionalmente dall'uomo è stato il bronzo. Tale composto venne ampiamente utilizzato fin dai primordi della sua comparsa (XVIII sec.a.C) perché gli elementi che lo compongono sono sempre stati facilmente reperibili e lavorabili (Tylecote, 1976).

A seconda delle concentrazioni dei suoi componenti un bronzo può venir classificato in:

- Bronzo non stannoso: è una lega a base di rame che non possiede nella sua composizione lo stagno. Tali "bronzi" possono contenere quantità variabili di arsenico o antimonio utilizzati per conferire maggiore resistenza e durezza agli oggetti. I bronzi arsenicali erano prodotti con tutta probabilità aggiungendo al rame cariche ricche in arsenico (5-8%) o orpimento; altre cariche usate per conferire maggiore durezza all'elemento erano nichel e antimonio.
- Bronzo stannoso: con questo termine è indicato un bronzo che contiene percentuali variabili di stagno, le concentrazioni più comuni variano dal 5 al 30%; nel passato invece le percentuali si aggiravano tra il 5 e l'11 %. Solitamente nei bronzi antichi il rapporto stagno rame è pari a 1: 9, questo dona alla lega buone caratteristiche di lavorabilità, resistenza alla rottura facilitando la fusione all'interno di stampi. Vi è comunque evidenza che il rapporto Sn/Cu può variare in un discreto margine al fine di conferire al prodotto specifiche proprietà.

L'aggiunta di stagno al rame provoca l'abbassamento del punto di fusione del rame, aumenta la fluidità della colata, migliora le caratteristiche di malleabilità e tenacità della lega. I bronzi migliori si ottengono quando la concentrazione dello stagno è prossima al 10% e la lega viene lavorata a freddo; queste condizioni permettono di ricavare oggetti

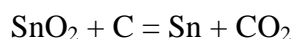
con elevate durezza tanto che nel passato questa era la tecnica più adatta per la realizzazione delle armi.

Se il tenore di stagno aumenta al 14%, il bronzo diviene fragile non adatto alla realizzazione di utensili; se infine i valori dell'elemento si aggirano attorno al 20-30% la lega assume colorazioni argentee e la lavorazione del bronzo non è più possibile (Giardino, 1998).

Spesso nel bronzo si trova del piombo; tale elemento forma piccole goccioline all'interno del metallo, essendo insolubile nella lega allo stato solido. Il piombo conferisce alle leghe bronzee una maggiore malleabilità e lavorabilità.

Il bronzo può essere ottenuto in vari modi: fusione di rame e stagno allo stato metallico nello stesso crogiolo; oppure per trattamento termico di "cariche" con minerali a stagno e rame opportunamente miscelati.

Lo stagno si estrae dalla cassiterite secondo la seguente reazione:

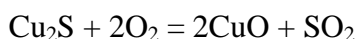


Un'altra possibilità prevede l'utilizzo di stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) arrostita in ambiente riducente in un crogiolo contenente rame fuso.

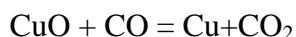
Concentrazioni variabili di ferro individuate nei bronzi, danno indicazioni relativamente alle modalità estrattive del metallo: concentrazioni alte dell'elemento sono indice di un ambiente riducente caratterizzato da alte temperature; tenori più bassi attorno allo 0.05%, sono rappresentativi di condizioni poco riducenti e basse temperature (Giardino, 1998).

2.3 Il rame.

I primi minerali utilizzati per l'estrazione del rame sono stati ossidi e carbonati anche se in natura i minerali di rame più abbondanti sono i solfuri. Questi ultimi prima di essere utilizzati per l'estrazione del metallo devono venire arrostiti all'aria e calcinati per allontanare lo zolfo, l'arsenico e l'antimonio presenti come impurità nel minerale, al fine di ottenere l'ossido di rame:



Successivamente l'ossido ottenuto, unito al carbone di legna, subisce una riduzione che porta alla liberazione del rame:



Altro metodo utilizzato nel passato per la fusione dei solfuri consiste nel sottoporre il minerale a lavaggio e poi a fusione in ambiente riducente, per separarlo dalla ganga. Con questo procedimento il solfuro non subisce alcun tipo di variazione, viene raccolto sul fondo del focolare e sottoposto ad un primo arrostitimento con il quale viene trasformato in ossido. Attraverso un secondo trattamento riducente con carbone di legna l'ossido ottenuto è ridotto in metallo contenente ancora una certa quantità di scoria che verrà estratta attraverso una successiva raffinatura o nel corso della fusione.

2.4 Il Piombo

Il piombo è un elemento estremamente raro allo stato nativo, ritrovabile più comunemente sottoforma di galena (PbS), o in minerali ossidati nel "cappello" dei giacimenti di galena (cerussite, anglesite).

Fin dai tempi più antichi il piombo è stato estratto dalla galena (generalmente quella argentifera), la quale veniva direttamente arrostita nella parte più ossidante del forno fusorio con successiva produzione di litargirio (PbO). A sua volta l'ossido di piombo reagendo con la galena e liberando anidride solforosa forniva piombo grezzo contenente quantità variabili di argento in relazione alle concentrazioni iniziali presenti nella galena (Giardino, 1998).

Nonostante l'estrazione del piombo dalla galena sia semplice (soprattutto per le basse temperature richieste) il rendimento è scarso perché il metallo prodotto possiede numerose inclusioni scoriacee che possono essere eliminate solo alzando la temperatura del forno fusorio a 1200°C.

2.5 Arricchimento del minerale

Il primo trattamento a cui un minerale metallifero viene sottoposto per liberare il metallo dalla ganga è l'arricchimento che non comporta alcun tipo di alterazione chimica del minerale ma solo una diminuzione del volume del materiale che verrà inserito nel forno fusorio (Giardino, 1998).

Nel passato i minerali venivano selezionati a mano valutando il loro colore e il peso; successivamente i pezzi scelti erano frantumati all'interno di mortai fino ad ottenere una polvere che veniva setacciata attraverso impianti di lavaggio (rinvenuti nei dintorni di vari siti) sfruttando la differenza di peso specifico tra lo sterile e il minerale metallico (Giardino 1988).

2.6. Tecniche di raffinatura

I metodi utilizzati per ricavare il metallo si possono divider in due categorie:

- metodi a caldo (fornace);
- procedimento a umido (amalgamazione) relativo alla lavorazione dei minerali auriferi.

Nel passato la tecnica più usata per la realizzazione di leghe metalliche come il bronzo si basava sull'utilizzo di fornaci (*Fig.3*) in cui, le temperature raggiunte e l'opportuno tiraggio d'aria, permettevano rispettivamente la fusione del metallo in ambiente riducente e la realizzazione di condizioni ossidative necessarie per eliminare le impurità presenti nel metallo (Giardino, 1998).

Le sostanze (carbonio, idrogeno, idrocarburi) utilizzate per la sottrazione dell'ossigeno presente nel minerale, provocano la combinazione del carbonio con l'ossigeno legato al metallo, producendo anidride carbonica che viene liberata sotto forma di gas (Giardino 1988).

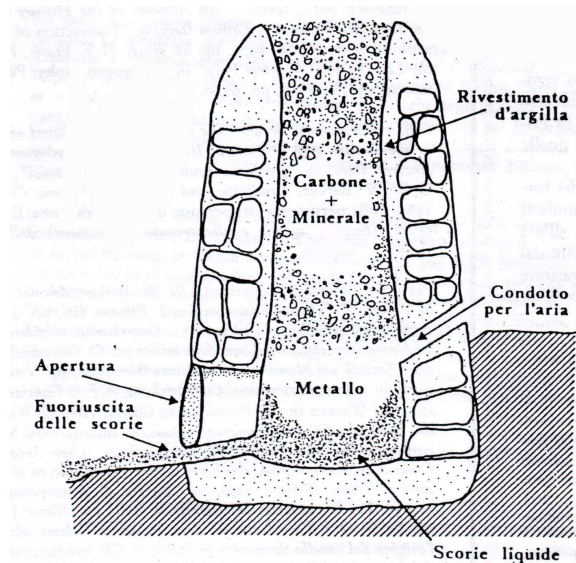
Nelle sue linee essenziali la reazione chimica che porta alla liberazione di elementi gassosi con produzione di metallo è la seguente:



Un problema che condizionava in modo notevole l'attività estrattiva era il rifornimento e la tipologia di combustibile perché ingenti erano le quantità richieste e non trascurabile la sua qualità. Nell'antichità il combustibile più utilizzato era il carbone di legna che produceva una quantità di calore doppia rispetto alla legna secca. Importante era anche il tipo di legno utilizzato a seconda del materiale da trattare. Gli autori antichi quali: Plinio, Strabone, Teofrasto, fanno riferimento al legno di pino per la lavorazione di minerali cupriferi e argentiferi, per il ferro si preferiva il legno di castagno dolce e di pino mentre, per lo stagno e il piombo, non veniva suggerito alcun legno in particolare (Tylecote, 1976).

2.7 Tipi di forno e metodi di lavorazione.

Scarse sono le testimonianze relative alle tipologie di forno utilizzate per la fusione dei metalli durante l'età del bronzo. Probabilmente la forma più diffusa era quella costituita da una camera fusoria cilindrica realizzata con l'utilizzo di pietra rivestita da argilla. Il metallo doveva essere inserito attraverso un'apertura presente nella parte alta del forno, disponendo minerale metallico e combustibile a strati (Fig.3) (Bartoloni, 2002)



(Fig3.) Esempio di forno utilizzato per l'estrazione del metallo
(Bartoloni,2002)

Se le temperature raggiunte durante l'estrazione del metallo erano sufficientemente elevate, il metallo fuoriusciva dal forno allo stato fuso (separato dalla scoria), utilizzabile direttamente per la realizzazione di oggetti (statue, armi, oggetti vari), attraverso il colaggio e la solidificazione all'interno di forme in materiale litico che riproducevano in negativo la forma dell'oggetto desiderato. Nel caso le temperature raggiunte nel forno fossero basse, il metallo veniva estratto sotto forma di un massello spugnoso che intrappolava al suo interno grandi quantità di scoria, necessitando di una fase successiva di lavorazione plastica che permetteva l'eliminazione dello sterile (Cavallini-Montanari, 2002).

Il metallo ottenuto poteva venire trattato meccanicamente e termicamente al fine di ottenere l'oggetto desiderato.

I trattamenti meccanici (martellatura, trafilatura, torsione) erano utilizzati per conferire all'oggetto la forma desiderata provocando anche un aumento della durezza e della fragilità del prodotto. I trattamenti termici erano alternati a fasi di deformazione plastica al fine di eliminare le tensioni strutturali che il metallo aveva accumulato durante la deformazione meccanica. In questo caso il metallo era sottoposto a ricottura cioè ad un adeguato riscaldamento che eliminava i difetti strutturali e permetteva di continuare a lavorare il metallo.

Si parla di *lavorazione a freddo* se il metallo ha subito lavorazione plastica senza fasi di ricottura, se invece i due processi si alternano (deformazione plastica-ricottura-deformazione plastica) si fa riferimento alla *lavorazione a caldo* (Cavallini-Montanari, 2002).

Tra le diverse lavorazioni che un metallo può subire, di notevole rilievo soprattutto nelle lamine antiche, è la *decorazione a sbalzo o a cesello*. In questo caso la lamina fissata su un piano girevole è lavorata mediante un cesello o un punzone sulla faccia interna producendo un motivo a rilievo sulla parte esterna del manufatto. Altra tecnica simile è lo *stampaggio di piccole figure su lamina*. Con un punzone recante il soggetto in negativo si batteva il metallo appoggiato su un piano cedevole e si realizza in positivo la decorazione (Tylecote, 1976).

2.8 Microstrutture dei manufatti metallici

Il tipo di lavorazione subita dagli oggetti metallici lascia segni microstrutturali indelebili riconoscibili attaccando chimicamente o elettroliticamente una sezione metallica.

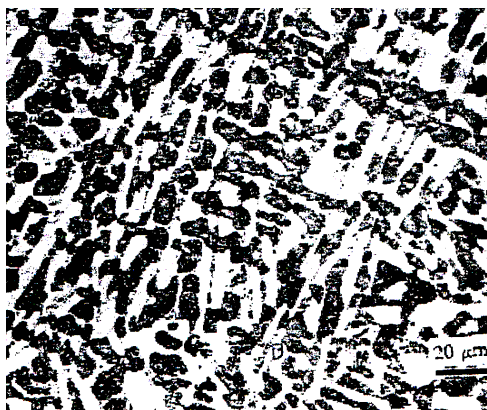
Se l'oggetto è stato prodotto attraverso un processo di fusione e colata, durante la fase di raffreddamento all'interno della massa liquida si formano dei microcristalli attorno ai quali, per accrescimento, si aggiungono altri atomi fino alla formazione di *grani* più grossi. La forma e le dimensioni di questi ultimi dipende dalle condizioni di raffreddamento e dalla presenza di impurità (Cavallini –Montanari, 2002).

Strutture caratteristiche degli oggetti ottenuti per fusione in uno stampo, sono le *dendriti*: (Fig.4) la presenza di più componenti con punti di fusione diversi genera delle forme di segregazione che provocano lo sviluppo ineguale dei cristalli i quali, seguendo un andamento arborescente, accrescono con rami principali e secondari in tutte le direzioni.

Se il manufatto viene lavorato meccanicamente le dendriti scompaiono perché la martellatura produce l'appiattimento delle microstrutture presenti nell'oggetto. I grani o le dendriti assumono una forma allungata tanto più accentuata quanto più intensa è stata la martellatura. Tra i grani iniziano ad apparire delle linee parallele di incrudimento che indicano i punti di scorrimento del cristallo sottoposto a deformazione (*vedi Fig.93*).

Se il metallo dopo deformazione plastica viene sottoposto a ricottura, si produce l'eliminazione delle tensioni strutturali interne e la formazione di nuovi grani di forma regolare(*vedi Fig.57*).

La ricristallizzazione che ha luogo con la ricottura del metallo lavorato a freddo porta alla formazione di “*geminati di ricottura*”, elementi caratteristici che appaiono come bande formate da linee parallele all'interno dei grani (*vedi Fig.57*).



(Fig.4) *Microstruttura di una moneta di ghisa della dinastia Sung. Struttura dendritica (zone scure)*
(Cavallini –Montanari, 2002).

2.9 Corrosione dei metalli

Leghe e metalli sono composti molto reattivi nei confronti degli agenti esterni, in modo particolare relativamente a: acqua, ossigeno, anidride carbonica e solforosa.

La corrosione è quel processo chimico per cui i componenti metallici si combinano con diversi reagenti producendo un graduale deterioramento del metallo, che viene generalmente trasformato in ossido o carbonato (Giardino, 1998).

Tra gli esempi più evidenti di corrosione può essere ricordata l'ossidazione che in determinante condizioni ambientali e cinetiche, tende a svilupparsi sempre più in profondità, fino a degradare completamente il metallo (es: la ruggine prodotta dall'acqua e dall'ossigeno sulle superfici di ferro), o il fenomeno di “pitting”, dovuto alla presenza di particolari ioni in soluzione (cloruri, ioduri, bromuri) che producono

un'alterazione localizzata che scava in profondità il metallo generando uno dei peggiori problemi archeometallurgici.

Non tutti i processi corrosivi producono patine di alterazione: all'interno di soluzioni acquose i metalli tendono a sviluppare delle correnti dette "di corrosione" che non generano patine.

In altri casi la presenza di patine di alterazione piuttosto "vistose" non indica necessariamente gravi situazioni di degrado. Alcune patine generano uno strato protettivo insolubile che impedisce l'avanzamento del degrado comportandosi da agenti passivanti (Giardino, 1998).

Un processo corrosivo può avere inizio anche in seguito al disseppellimento dei reperti metallici; a contatto con l'aria aperta viene a rompersi quell'equilibrio chimico – fisico determinato dalle caratteristiche del suolo rimasto immutato per secoli.

Il rame e le sue leghe producono spesso patine di alterazione colorate, dal verde all'azzurro, al rosso-bruno, che non danneggiano il metallo preservandolo da fenomeni ulteriori di degrado: i principali responsabili di queste patine sono: malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), azzurrite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) e cuprite (Cu_2O) rispettivamente.

Il bronzo presenta una resistenza maggiore alla corrosione rispetto al rame, specialmente quando la lega è omogenea e la struttura è serrata.

L'aggiunta del piombo alla lega oltre a migliorare la resistenza e ad aumentare la lavorabilità del metallo, ne aumenta la resistenza chimica.

Prodotti tipici della corrosione dei bronzi sono: Cuprite (Cu_2O), Malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), azzurrite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), litargirio (PbO), cerussite (PbCO_3), anglesite (PbSO_4).

Vari parametri entrano come variabili determinanti sulla corrosione dei bronzi:

- composizione originaria,
- accorgimenti protettivi adottati al momento della produzione (aggiunta di antimonio, arsenico, fosforo in percentuali dello 0,1% per rallentare i processi di degrado),
- variabilità legata agli agenti atmosferici,
- localizzazione ed esposizione,
- contatto con altri metalli,

- presenza di solfuri e cloruri nell'atmosfera.

L'indagine sulle patine di alterazione e sui processi degenerativi riveste particolare importanza per lo studio archeometrico, perché tale studio può condurre alla scoperta delle varie condizioni ambientali nelle quali il reperto si è conservato.

Capitolo 3

Materiali e metodi

3.1 Introduzione

Le lamine bronzee di epoca preromana analizzate in questa tesi, afferiscono a reperti votivi rinvenuti presso il fondo Baratella a Este e a una lamina antropomorfa ritrovata presso il sito di Villa di Villa a Cordignano di Vittorio Veneto (Treviso).

Lo studio di questi reperti metallici presenta spesso problemi dovuti alle dimensioni ridotte dei reperti e al fatto che gli oggetti si trovano nei musei e hanno un valore che deve essere tutelato ad ogni costo.

Questa realtà si scontra con la necessità di conoscere la storia del reperto e il dovere di trovare un compromesso tra le due esigenze.

Per adempiere a questi propositi si sono:

- Scelti i campioni;
- Prelevati i minori quantitativi di materiale possibile;
- Utilizzate strumentazioni che ottengono il maggior numero di informazioni con il minor quantitativo di materiale.

Per tutti i reperti lo studio ha seguito lo schema di seguito riportato:

- Selezione dei reperti, classificazione e microcampionamento;
- Studio morfologico dei microcampioni prelevati allo stereomicroscopio;
- Preparazione di sezioni sottili lucide dei campioni per le analisi strumentali;
- Analisi in microscopia elettronica, analisi elementari per spettrometria ad emissione di raggi X, analisi metallografiche e diffrattometriche delle polveri.

3.2 Selezione dei reperti, classificazione e campionamento.

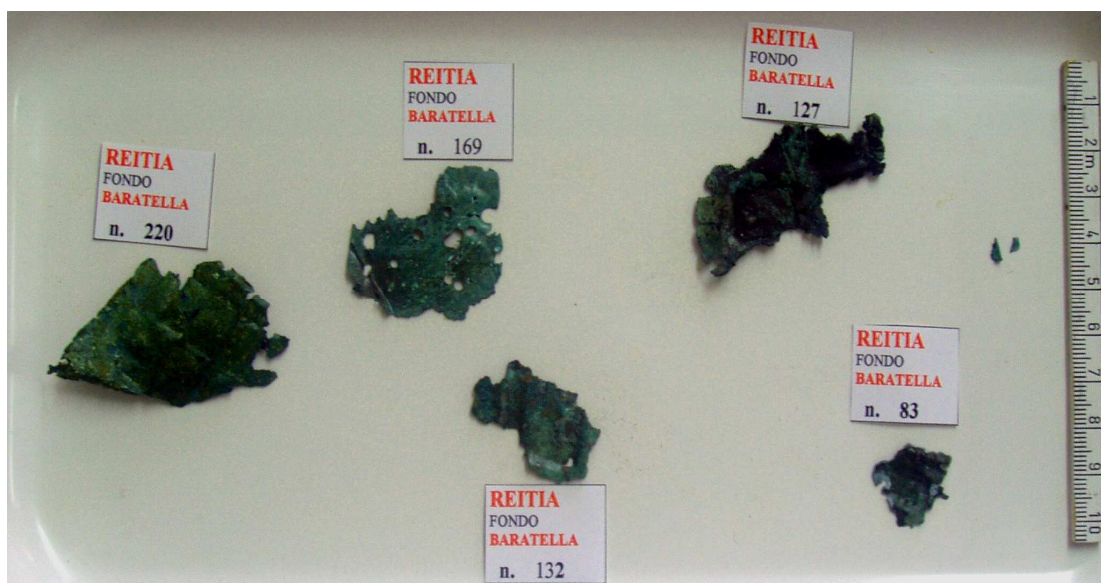
3.2.1 Lamine provenienti da Este:

Le lamine provenienti da Este sono materiali votivi di bronzo, con decorazioni raffiguranti piccole immagini stilizzate di quadrupedi (asini, buoi, cervi), che gli allevatori realizzavano con stiletto o punzoni.

Tali oggetti venivano donati alla divinità in segno di ringraziamento e richiesta di protezione per gli allevamenti e i raccolti.

Su tutta la superficie dei reperti si individuano patine di alterazione (riconducibili a carbonati di rame) e, al di sopra di queste, un sottile strato di materiale protettivo applicato durante una prima fase di restauro (paraloid).

Nella scelta delle lamine selezionate per la campionatura, sono stati considerati unicamente i reperti privi di raffigurazioni o decorazioni, al fine di preservare integralmente gli oggetti che possiedono un elevato valore artistico.



(Fig. 5-6) *lamine votive scelte per la campionatura*



La scelta è ricaduta su sette lamine votive (*Fig.5-6*) che sono state osservate, fotografate e classificate con la sigla: “ERB” (Este Reitia Baratella).

Solo conclusivamente si è passati alla fase di campionatura.

Quest’ultima operazione è stata tra le più delicate perché tutto il lavoro si è svolto al microscopio, avendo cura di danneggiare minimamente i reperti.

Per il prelievo dei frammenti si è utilizzato un bisturi, al fine di staccare minime quantità di materiale sufficienti a soddisfare le esigenze analitiche.

3.2.2 Lamina antropomorfa di Villa di Villa:

La lamina rinvenuta casualmente presso Villa di Villa è un reperto di epoca preromana (III sec.a.C.) lungo 140 cm, costituito da più lamine bronzee assemblate mediante chiodatura (*Fig. 7-8*).

La campionatura, come nel caso precedente, è stata effettuata al microscopio dopo aver osservato e classificato il reperto.

In questo caso i campioni siglati “V99” (Villa di Villa recupero 1999) sono quattro: due prelevati dalla chiodatura e due dalle lamine (*vedi cap.4*).



(*Fig.7*) Lamina antropomorfa dal sito di Villa di Villa



(Fig.8) Lamina antropomorfa dal sito di Villa di Villa

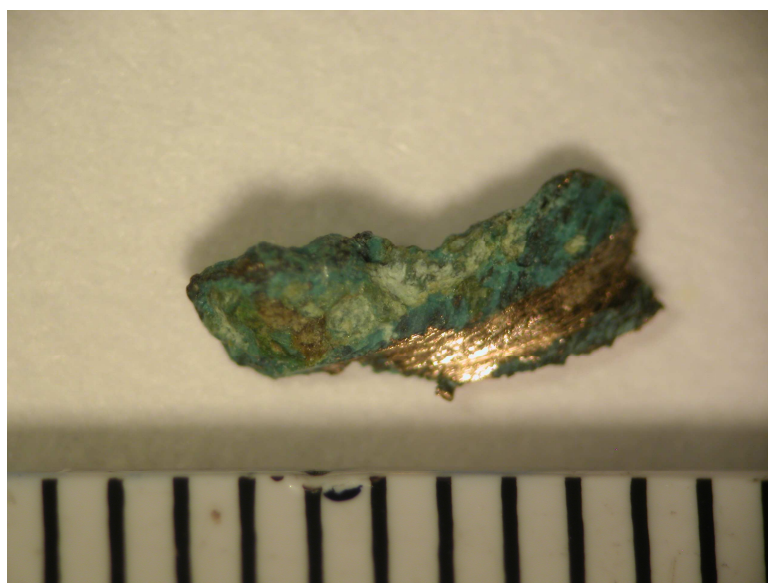
3.3 Visione dei campioni prelevati allo stereomicroscopio

I frammenti prelevati sono stati studiati otticamente al fine di scegliere i metodi di indagine più appropriati per lo studio dei reperti.

A questo fine viene utilizzato un microscopio stereoscopico operante a bassi ingrandimenti.

Tale strumento permette una visione tridimensionale del frammento in analisi, cogliendo le caratteristiche morfologiche e strutturali (Fig.9).

L'utilizzo dello stereoscopio ha consentito la corretta misurazione dei campioni metallici, individuando le aree di alterazione, il loro spessore e la presenza di eventuali disomogeneità microscopiche.



(fig.9) Campione ERB 220, interlinea 0,5 mm

3.4 Preparazione dei campioni per le analisi

Dall'analisi delle immagini ottenute allo stereoscopio si evidenzia che i campioni prelevati presentano un comune stato di alterazione, la cui natura è determinabile attraverso l'indagine diffrattometrica delle polveri.

Visto che l'obiettivo primario di questo lavoro mira alla comparazione composizionale tra reperti votivi provenienti da santuari preromani diversi, fondamentale sarà l'analisi delle variazioni composizionali della matrice metallica.

Per conseguire questo obiettivo si sono scelte strumentazioni come il microscopio a scansione elettronica e la microsonda elettronica che ottengono un elevato numero di informazioni pur avendo a disposizione quantità ridotte di materiale.

Al fine di adempiere agli obiettivi preposti, i campioni sono stati sezionati ortogonalmente alla superficie esposta e preparati come sezioni sottili lucide.

La preparazione dei campioni è un'operazione che deve essere condotta in base alla natura, alle dimensioni del frammento e alla tipologia di indagine a cui deve essere sottoposto il reperto.

Per la realizzazione di sezioni lucide si è così proceduto:

- Smerigliatura del vetrino portacampioni con un abrasivo a granulometria 800 mesh (SiC).
- Posizionamento sul lato smerigliato del vetrino del campione prelevato, orientandolo in posizione tale da ottenere per taglio una sezione trasversale dell'oggetto. Per compiere questa operazione si è utilizzato una micro goccia di adesivo rapido.
- Inglobamento del campione con una resina epossidica indurente e collocamento del vetrino in forno a 60 gradi per 24 ore.
- Taglio del campione inglobato su una sezione ottimale.
- Prelucidatura della sezione con abrasivo (SiC) a 1200 mesh.
- Lucidatura dei campioni con carburo di boro.
- Lucidatura dei campioni su piatti rotanti con abrasivo diamantato di granulometrie a 6 μ e 1 μ .
- Metallizzazione della sezione lucida con grafite.

Al fine di garantire una perfetta lucidatura ogni fase del trattamento con abrasivi è stata seguita da un accurato lavaggio del campione con ultrasuoni.

3.5 Analisi spettrometriche ad emissioni di raggi X e analisi diffrattometriche delle polveri.

I metodi analitici utilizzati per lo studio delle sezioni sottili lucide sono classificabili in:

- Metodi spettroscopici ad emissione di raggi X che comprendono: il microscopio a scansione elettronica (SEM) e la microsonda elettronica (EMPA).

Sono strumentazioni che eccitando il campione con un fascio di elettroni fortemente collimato, provocano l'emissione di raggi X caratteristici delle specie atomiche presenti, e pertanto permettono di ottenere analisi elementari qualitative e quantitative.

Gli spettrometri per lo studio delle radiazioni X caratteristiche sono lo spettrometro WDS (Wavelength Dispersion System), e lo spettrometro EDS (Energy Dispersive System).

- Diffrattometria a raggi X mediante diffrattometria delle polveri (XRPD), che consente la determinazione di parametri cristallografici, fondamentali per l'individuazione delle diverse fasi mineralogiche presenti sulle patine di alterazione.

3.5.1 Microscopio a scansione elettronica (SEM)

Il microscopio a scansione elettronica (SEM) utilizzato per le analisi delle sezioni sottili lucide, è il modello CamScan MX2500 S operante per mezzo di un sistema UNIX/SUN.

Tale strumento permette lo studio morfologico tessiturale del campione in analisi, e una valutazione qualitativa e semiquantitativa della composizione elementare delle singole fasi.

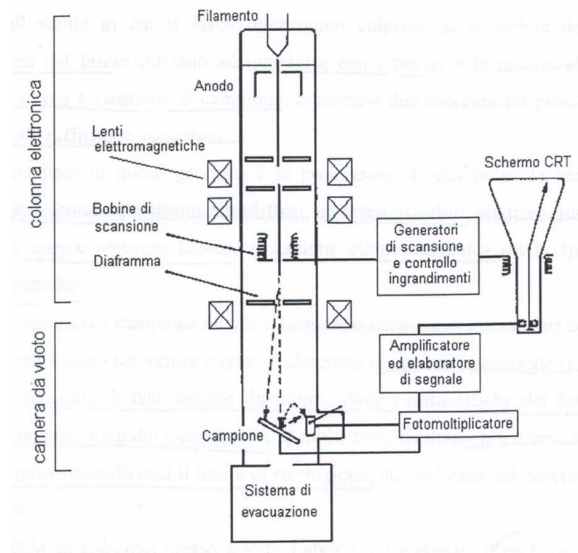
Il SEM è uno strumento elettro ottico che analizza i segnali emessi da un oggetto colpito da un fascio di elettroni molto collimato.

Gli elettroni del fascio vengono emessi per effetto termoionico da un filamento di tungsteno e accelerati in un campo elettrico prodotto da tensioni comprese tra i 200 eV e i 30 KeV.

All'interno della colonna elettronica il fascio viene collimato mediante una serie di lenti elettromagnetiche e fenditure, fino ad ottenerne un diametro di 10 nm.

All'estremità inferiore della colonna elettronica, una serie di bobine di scansione permette al fascio di compiere un movimento alternato a linee parallele ed equidistanti, creando una scansione dell'area analizzata sul campione.

L'interazione elettrone – materia porta alla perdita di energia per interazione degli elettroni con i nuclei e le nuvole elettroniche degli atomi dell'oggetto in analisi; l'energia persa viene trasformata in diverse tipologie di segnale, alcune delle quali vengono utilizzate dal punto di vista analitico dallo strumento.



(Fig.10) SEM

I tre rilevatori presenti nel SEM rilevano i seguenti segnali:

- *Elettroni secondari (SE)*: sono segnali a bassa energia (0,5 e 50 eV) che provengono dagli strati più superficiali (nm) del campione e assicurano una elevata risoluzione spaziale e un'ampia profondità di campo dell'immagine. Sono fortemente influenzati dalla morfologia dell'oggetto in analisi, tanto che l'immagine prodotta è una rielaborazione tridimensionale in toni di grigio della superficie. Nello studio di queste lamine metalliche gli elettroni secondari non sono stati utilizzati perché la lucidatura porta alla totale perdita delle caratteristiche tridimensionali del campione.
- *Elettroni retrodiffusi o Backscattered Electrons (BSE)*: sono elettroni del fascio incidente che riemergono dagli strati del campione situati a circa $1\mu\text{m}$ di profondità dopo aver subito una o più collisioni elastiche. Sono dotati di un'energia piuttosto elevata fino all'ordine dei KeV. L'intensità d'emissione dipende dal numero atomico medio del campione, di conseguenza le tonalità di grigio delle immagini che si ottengono sono date dalle variazioni composizionali

del materiale analizzato. Le diverse fasi presenti nel campione si distinguono in base all'intensità e contrasto delle tonalità di grigio: le tonalità di grigio più scuro fanno riferimento a parti del materiale caratterizzate da un peso atomico medio più basso mentre, quelle più chiare, ad un peso atomico medio più alto. I campioni metallici sottoposti ad analisi SEM sono stati indagati solo con elettroni retrodiffusi (BSE), evidenziando i rapporti microstrutturali fra le diverse fasi e la distribuzione degli elementi chimici all'interno delle fasi stesse.

- *I raggi X* ⁽¹⁾: i raggi X caratteristici degli elementi eccitati permettono di ottenere analisi chimiche puntuali dell'oggetto in esame con fascio stazionario, o mediante scansione del fascio, anche a mappe della distribuzione elementare nell'area investigata. La microanalisi al SEM si ottiene mediante uno spettrometro EDS ⁽²⁾. Lo spettrometro fornisce uno spettro fotonico dell'area eccitata; in esso la posizione dei picchi indica l'energia dei fotoni emessi dagli elementi presenti nel campione (analisi qualitativa), mentre le aree sottese ai picchi danno stime approssimative sulle concentrazioni degli elementi (analisi semi-quantitativa).

1-I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche con lunghezza d'onda compresa tra 0.1 e 20 Å. Tali raggi possono venir prodotti da un processo di frenamento o di rilassamento atomico. Un fenomeno di frenamento si genera quando un fascio di elettroni va a collidere contro un campione. L'energia persa durante l'urto genera un fotone X di energia $E=h\nu$ indipendente dal tipo di atomo colpito con produzione di uno spettro continuo (spettro di frenamento). Se gli elettroni incidenti hanno sufficiente energia per scalzare un elettrone dagli orbitali interni dell'atomo, si genera un processo di ionizzazione. L'atomo si trova in una situazione di instabilità tanto che un elettrone da un orbitale più esterno (più energetico) va ad occupare l'orbitale profondo (meno energetico), emettendo una radiazione X di energia pari alla differenza energetica tra gli orbitali interni, caratteristica (spettro di emissione) dell'elemento e del salto quantico compiuto.

2-Lo spettrometro è uno strumento che disperde i raggi X emessi dal campione in funzione della loro energia e misura la loro intensità. Si ottengono analisi chimiche elementari qualitative e, utilizzando metodi comparativi, anche quantitative.

Lo spettrometro EDS (Energy Dispersive System) a dispersione di energia, è composto da un rivelatore formato da un cristallo semiconduttore di silicio drogato con litio (per aumentare la resistività), e da un sistema di amplificazione del segnale e conteggio elettronico. Il cristallo

semiconduttore operante a tensioni prossime a 1000 V permette di trasformare il fotone X in un impulso di corrente elettrica la cui ampiezza è relazionata all'energia del fotone.

Il segnale emesso amplificato e filtrato viene trasmesso ad un monitor nel quale l'energia di emissione (ascissa) è relazionata all'intensità (ordinata).

Lo studio compiuto al SEM ha consentito una primo approccio conoscitivo dei microcampioni prelevati, individuando la presenza di diverse fasi mineralogiche e ottenendo un primo inquadramento chimico - composizionale.

3.5.2 Microsonda Elettronica EMPA

Per ottenere accurate e precise analisi quantitative elementari della composizione chimica puntuale dei campioni in esame, è stata usata la microsonda elettronica EMPA modello CAMEBAX-CAMECA operante a una tensione di accelerazione di 20 kV e una corrente di analisi di 20 nA.

La microsonda elettronica non richiede grandi quantità di materiale perché è in grado di effettuare microanalisi che hanno risoluzione spaziale dell'ordine di 1 μm . Questa possibilità è data dalla capacità di discriminare i raggi X caratteristici emessi dal campione, bombardando sezioni molto ridotte (circa 1 μm^2) con fasci di elettroni estremamente sottili.

Analogamente al SEM, lo strumento si basa sull'analisi dei raggi X caratteristici emessi dal campione, qualora venga colpito da un fascio di elettroni accelerati.

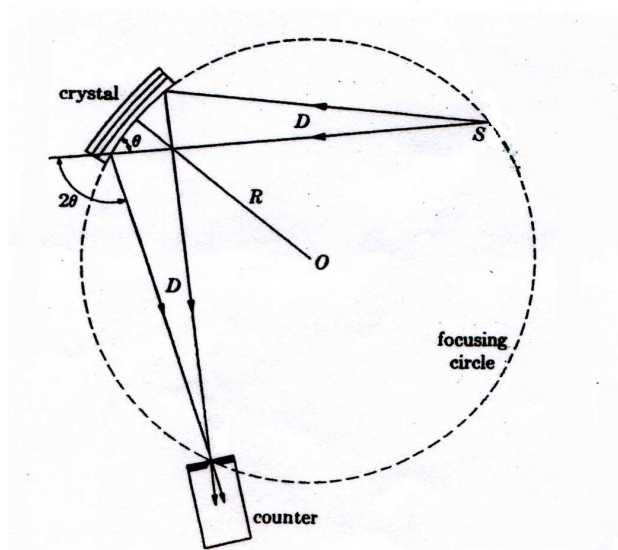
La microsonda è fondamentalmente composta da cinque parti:

- Sorgente di emissione: consiste nel cannone elettronico costituito da un filamento di tungsteno che, sottoposto ad una differenza di potenziale dell'ordine dei (kV), emette elettroni per effetto termoionico.
- Colonna elettronica: insieme di lenti e fenditure che focalizza il fascio di elettroni emesso.
- Rilevatori: spettrometri WDS ed EDS per raggi X e rivelatore per elettroni secondari (SE).
- Microscopio ottico a riflessione: usato principalmente per posizionare il campione sul cerchio di focalizzazione degli spettrometri WDS. Il microscopio permette inoltre di osservare il campione e individuare i del punti da analizzare.

- Sistema Hardwer- Software: serve per il controllo strumentale e la gestione dei dati ottenuti.

Oltre ad uno spettrometro EDS, (istallato anche al SEM), la microsonda elettronica si avvale di quattro spettrometri WDS.

Lo spettrometro WDS (Wavelength Dispersion System) (Fig.11), si basa sulla dispersione delle lunghezze d'onda dei raggi X caratteristici emessi dal campione, ottenuta mediante lo spettrometro di Bragg. Tale strumento permette, attraverso l'equazione di Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$) e la disponibilità di più cristalli monocromatori di distanza interplanare (d) nota, di determinare la lunghezza d'onda della radiazione caratteristica emessa dal campione, a sua volta relazionata all'energia e pertanto indicativa del salto quantico interessato.



(Fig.11) Spettrometro WDS

S =campione

Nello strumento il cristallo analizzatore e il rilevatore (contatore proporzionale a gas) si muovono lungo il cerchio di focalizzazione, il secondo con velocità doppia rispetto al primo, in modo tale che rispetto alla radiazione X incidente, il cristallo analizzatore si trovi ad un angolo θ e il contatore ad un angolo 2θ .

Il contatore proporzionale trasforma i raggi X diffratti in impulsi elettrici che, amplificati e selezionati, vengono trasmessi all'elaboratore.

I vantaggi dello spettrometro WDS rispetto all'EDS sono: un'alta risoluzione con possibilità di distinguere picchi vicini; elevata capacità di discriminare il rapporto tra picco e fondo e pertanto eccezionale sensibilità analitica.

Gli svantaggi sono: tempi di acquisizione più lunghi rispetto all'EDS, che aumentano in funzione del numero di elementi da ricercare. Per l'analisi quantitativa vale di base la legge di Castaing ($I_X / C_X = I_{STD} / C_{STD}$) che relaziona linearmente le intensità di emissione del campione e di uno standard a concentrazione nota. Complessi programmi di calcolo permettono la correzione fisica dei risultati fornendone altri di elevata precisione.

Nello studio dei campioni metallici prelevati, al fine di ottenere dati attendibili e tempi di ricerca modesti, sono stati utilizzati entrambi i sistemi.

Mentre lo spettrometro EDS ha permesso una rapida panoramica delle variazioni composizionali all'interno del campione, lo spettrometro WDS ha consentito di disporre di accurati e precisi risultati analitici sulla concentrazione degli elementi nel campione, dati che saranno utilizzati nelle comparazioni composizionali delle leghe metalliche dei reperti in studio.

3.5.3 Diffrazione delle polveri (XRPD)

L'analisi diffrattometrica delle polveri (XRPD) permette la determinazione di parametri cristallografici fondamentali nell'individuazione delle fasi mineralogiche.

Solo due dei campioni prelevati dai reperti metallici sono stati sottoposti a questa analisi, al fine di conoscere le fasi mineralogiche presenti nella patina di alterazione.

La diffrazione è un'interferenza costruttiva che si genera quando un reticolo viene colpito da una radiazione incidente con una lunghezza d'onda simile alla distanza tra le fenditure del reticolo.

L'analisi porta a considerare un cristallo (cioè un corpo caratterizzato da una distribuzione ordinata e periodica degli atomi nella cella elementare e dalla traslazione periodica di detta cella nello spazio) come un reticolo di diffrazione; il cristallo viene pertanto irradiato con raggi X monocromatici di lunghezza d'onda compatibile con le distanze interplanari della struttura cristallina in analisi.

Si ottengono così, per determinate direzioni, processi di interferenza costruttiva.

Secondo la legge di Bragg:

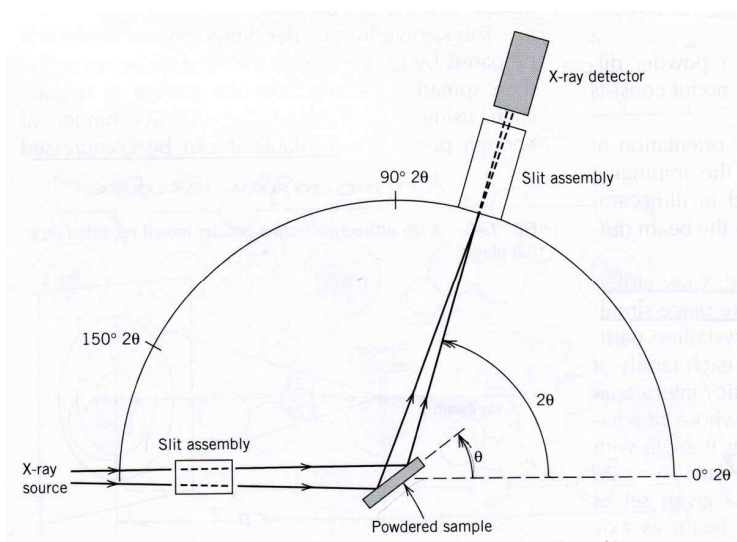
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (a)$$

per una data distanza interplanare d e una data lunghezza d'onda λ , la diffrazione avviene solo per quei valori di θ che soddisfano l'equazione (a); conoscendo l'angolo di incidenza della radiazione e la sua lunghezza d'onda è possibile ricavare d .

I rapporti di intensità dei raggi diffratti, essendo funzione della natura e posizione degli atomi nella cella, costituiscono inoltre un ulteriore parametro di fondamentale importanza nel riconoscimento della fase mineralogica.

Nella diffrattometria delle polveri il campione, finemente tritato in un mortaio di agata, viene posto su un portacampioni.

Nello strumento (*Fig.12*), rivelatore e sorgente monocromatica di raggi X sono posizionati su una circonferenza goniometrica. Il campione ruota a una velocità angolare θ mentre, il rivelatore deve spostarsi ad una velocità angolare 2θ per cogliere distintamente tutti i segnali emessi dal campione.



(Fig.12) Schema di un diffrattometro delle polveri (Klein, 2002)

Per lo studio delle fasi mineralogiche presenti si analizza il diffrattogramma prodotto dallo strumento: in ascissa si collocano i valori angolari a cui avviene la diffrazione mentre, in ordinata si individuano le loro intensità.

Dalla posizione, intensità forma ed ampiezza dei massimi di diffrazione la diffrattometria delle polveri ha consentito l'individuazione di prodotti di degrado prodotti dall'alterazione del rame presente nella lega metallica delle lamine votive.

Il diffrattometro utilizzato per l'analisi dei campioni prelevati è il modello Philips PW1050/37. Lo strumento è composto da un goniometro di raggio pari a 173mm, con tubo a raggi X con anodo in rame, agente a 40kV e 40mA cristallo monocromatore curvo in grafite e rilevatore proporzionale.

Le raccolte dati sono state eseguite con scansione continua nell'intervallo angolare $2\theta = 4-70^\circ$ alla velocità di $0.001^\circ/\text{sec}$ e le acquisizioni hanno avuto una durata di 13h e 45 minuti. L'elaborazione e l'interpretazione è stata condotta utilizzando il software High Score (Philips copyright).

3.6 Analisi metallografiche delle sezioni lucide

L'attacco acido ha lo scopo di evidenziare i diversi costituenti strutturali di un metallo, ponendo in risalto la presenza dei grani, le loro dimensioni, di difetti strutturali e di molti elementi che derivano dalla tipologia della lavorazione del metallo.

L'attacco può essere di due tipi:

- attacco per mezzo di un reattivo chimico;
- attacco per via elettrolitica.

Il reagente attacca i punti in cui il metallo ha minore resistenza corrodendo lungo linee preferenziali di alta difettualità quali sono i bordi dei grani.

La scelta del reattivo è fatta in funzione sia del tipo di metallo che si sta analizzando, sia in base allo scopo della ricerca; spesso infatti una particolare struttura viene evidenziata meglio di un tipo di attacco che ad un altro.

Lo studio metallografico delle sezioni lucide, si è svolto attraverso un attacco mediante reattivo chimico.

Dopo aver tolto dal campione lo strato di grafite che ha permesso di compiere le analisi al SEM e alla microsonda, le sezioni sono state immerse per 20 secondi in una soluzione di Cloruro Ferrico che ben evidenzia il tipo di grani nel rame e nelle sue leghe.

La composizione del reattivo impiegato è:

- 60 ml di alcol etilico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
- 15 ml di acido cloridrico (HCl)
- 4 g di cloruro ferrico (FeCl_3)

La fase conclusiva dello studio metallografico è avvenuta al microscopio a luce riflessa dove le sezioni sottili sono state osservate e fotografate.

Tale microscopio, attraverso l'invio sul campione di un fascio di luce, ha consentito di osservare a vari ingrandimenti la superficie corrosa della sezione lucida convogliando verso l'occhio dell'osservatore, attraverso un sistema di lenti ed obiettivi, la luce riflessa dalla superficie metallica del campione.

Capitolo 4

Presentazione e discussione dati

4.1 Introduzione

In questo capitolo vengono presentati i risultati delle analisi effettuate su ciascun frammento prelevato dai reperti, avanzate delle considerazioni e sviluppata la discussione dei dati analitici presentati.

I campioni vengono trattati singolarmente, dividendoli in base al sito di provenienza e evidenziando le caratteristiche composizionali e metallografiche.

I dati a cui verrà fatto principale riferimento sono i risultati della composizione chimica quantitativa delle leghe bronzee e, per gli aspetti più specifici, la tipologia delle ulteriori fasi metalliche presenti, dei prodotti di alterazione e degli aspetti metallografici.

I campioni analizzati in tutto sono undici: sette provengono dalle lamine votive ritrovate nel fondo Baratella ad Este; quattro dalla lamina antropomorfa rinvenuta presso Villa di Villa.

Per ottenere una più facile lettura dei dati i campioni sono stati così identificati:

ERB + N° campione = Este Reitia Baratella + numero del campione

A - A' = due frammenti di metallo rinvenuti nel sito Baratella ma non
Classificati.

V 99 / + N° campione L = Villa di Villa ritrovamento del 1999/ numero della lamina,
lettera indicativa del punto di prelievo sulla lamina.

V 99 / + N° campione C = Villa di Villa ritrovamento del 1999/ numero della lamina,
lettera indicativa del punto di prelievo sulla lamina.

Di seguito sono riportati i nomi dei campioni studiati e le tipologie di analisi a cui sono stati sottoposti:

Nome campioni	Sezione trasversale	Analisi SEM	Analisi EMPA	Diffrazione polveri	Analisi metallografiche
ERB 220	x	x	x		x
ERB 83	x	x	x	x	x
ERB 132	x	x	x		x
ERB 000	x	x	x		x
ERB 169	x	x	x		x
ERB 127				x	
A – A'	x	x	x		x
V99/4C	x	x	x		x
V99/3C	x	x	x		x
V99/4L	x	x	x		x
V99/1L	x	x	x		x

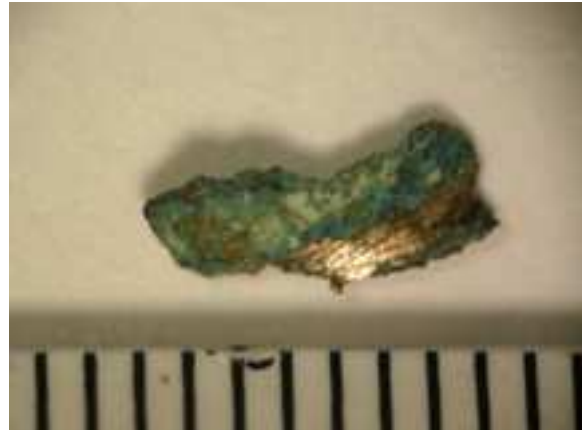
Campioni provenienti da lamine votive del fondo Baratella

4.2

ERB 220



(Fig.13) reperto ERB 220



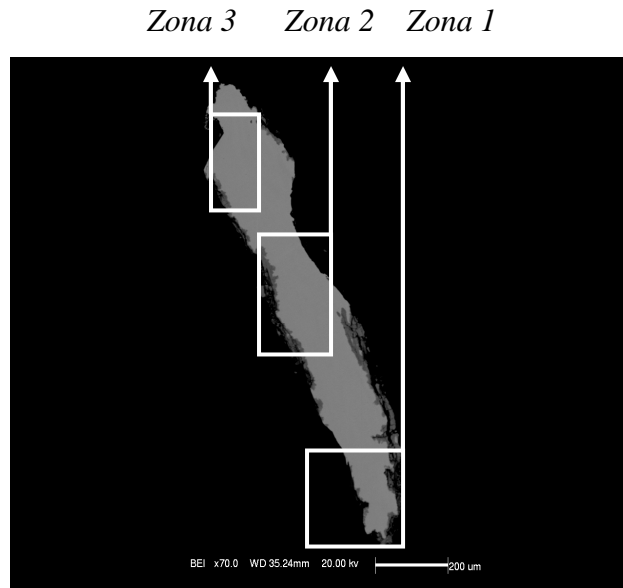
(Fig.14) frammento prelevato dal reperto interlinea 0,5 mm

Il reperto ERB 220 è un frammento bronzeo di una lamina votiva (Fig.13) che presenta, nella parte centrale, segni decorativi ottenuti mediante l'utilizzo di piccoli punzoni o stampi a forma rettangolare.

Il campione prelevato (Fig.14), ha una lunghezza di circa 3,5mm; è ricoperto da una patina di alterazione verde –azzurra piuttosto spessa, distribuita su tutta la superficie.

Dopo l'osservazione allo stereoscopio il frammento è stato analizzato mediante microscopio a scansione elettronica, microsonda elettronica e analisi metallografica.

ERB 220, indagine al SEM della sezione lucida



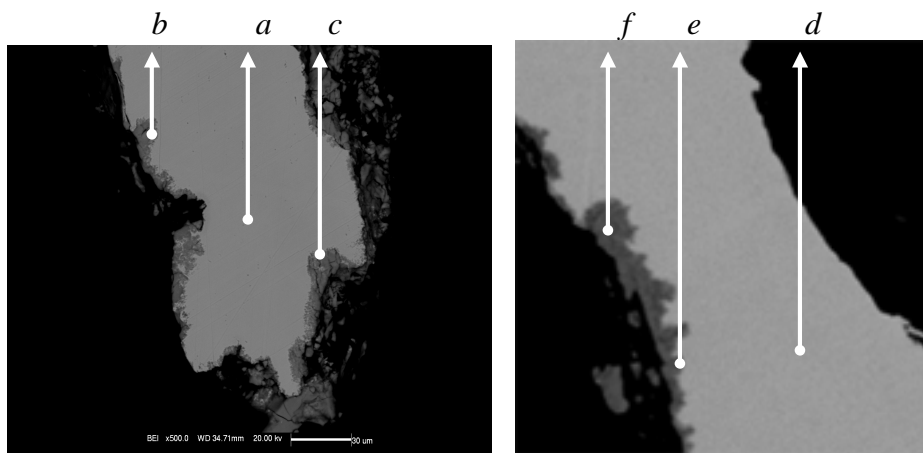
(Fig.15)

La (Fig.15) riproduce la morfologia dell'intero frammento, le (Fig.16, 17, 18) i particolari nei quali sono riportati i punti analizzati EDS-SEM.

Notare la capacità degli elettroni BSE (con i quali sono ricavate tutte le immagini in SEM in questo lavoro), di evidenziare con tonalità di grigi di diversa intensità le varie fasi presenti, ciò sulla base del numero atomico medio (più elevato è il numero atomico più chiara è l'area corrispondente).

Zona 1

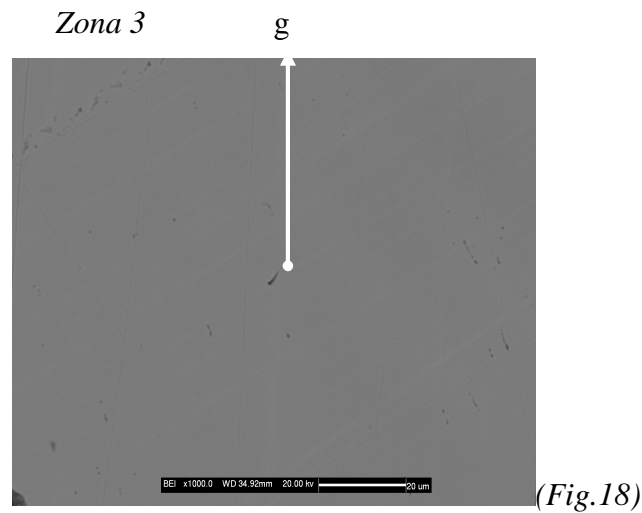
Zona 2



(Fig.16)

(Fig17)

Le immagini SEM indicano la presenza di due fasi: la lega metallica e la zona alterata. La lega metallica è altamente omogenea non presentando segni di fasi diverse dalla lega bronzea. La fase alterata si limita ai bordi esterni della sezione analizzata, non intaccando la parte centrale del campione.



Analisi semiquantitative al SEM/EDS

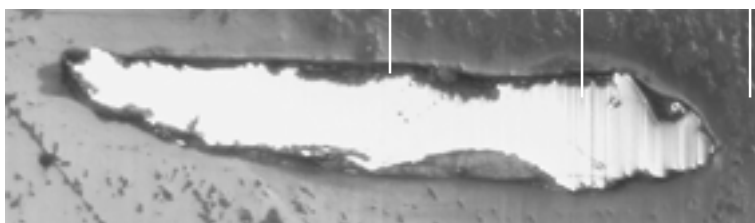
Fasi metalliche

Peso%	a	c	d	e
Cu	89,6	89,5	88,6	88,7
Sn	10,4	10,5	11,4	11,3

Fasi patina di alterazione

Peso%	b	f	g
Cu	34,3	10,5	85,6
Sn	56,3	87,9	7,3
Si	2,03	1,6	7,1
P	6,0		
Fe	1,3		

1 2 3



(Fig.19) punti analizzati alla microsonda, immagine ottenuta allo stereoscopio

Analisi quantitativa EMPA

Peso%	Cu	Sn	Pb	Fe	Ni	Ag	S	As	Sb	Totale
1	91.62	8.64	0.00	0.08	0.02	0.01	0.00	0.03	0.00	100,4
2	91.53	8.22	0.00	0.07	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	99,86
3	91.79	8.06	0.01	0.09	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	99,98

Le analisi puntuali in microsonda evidenziano come il reperto ERB 220 sia costituito da bronzo con percentuali medie di rame pari a 91.64% (σ 0.1) e di stagno 8.3% (σ 0.2). In un solo punto analisi si trova la presenza di piombo. Argento, zolfo e nichel hanno valori inferiori allo 0.05% mentre il ferro ha concentrazioni prossime al 0.10%.

Antimonio ed arsenico si trovano in piccole concentrazioni.

Analisi metallografiche



(Fig.20) foto della sezione dopo attacco acido, obiettivo 50x

L'attacco della sezione lucida con cloruro ferrico ha evidenziato la presenza di una struttura con grani di dimensioni abbastanza omogenee. All'interno dei grani si trovano numerose linee di geminazioni mentre mancano completamente segni di incrudimento *(Fig.20)*

4.3

ERB 220 Discussione dati

Il campione ERB 220 è un frammento di lamina votiva costituito da un bronzo a rame e stagno.

Le prime indicazioni relativamente a una composizione elementare e semiquantitativa del frammento, sono state ottenute osservando i risultati ricavati dagli 11 punti analizzati attraverso spettrometro EDS.

Questa prima indagine evidenzia le omogeneità della lega bronzea, i quattro punti analizzati in zone diverse dello stesso campione, indicano in media valori dell' 89.1% (σ 0.5) per il rame e del 10,9% (σ 0.5) per lo stagno (*tabelle pag.39*).

La patina che ricopre il reperto colorandolo di verde- azzurro, è generata dall'alterazione del rame e dello stagno (*vedi tabelle pag.40*). Nell'area alterata si osserva una forte migrazione del rame verso l'esterno della sezione e nelle parti periferiche. Questa maggiore mobilità è dovuta al piccolo raggio ionico posseduto dall'elemento ($\text{Cu}^{2+}0.69\text{\AA}$, $\text{Cu}^{1+} 0.96\text{\AA}$, $\text{Sn}^{2+}1.12\text{\AA}$, $\text{Sn}^{4+}0.71 \text{\AA}$), che provoca nell'area alterata, un aumento della concentrazione di stagno (*punti analizzati b ed f pag.40*).

I punti analizzati in microsonda confermano l'omogeneità della lega precedentemente individuata con l'analisi EDS.

L'analisi indica che la lega bronzea ha un rapporto 11 Cu : 1Sn (rame 91.62%, stagno 8.30%).

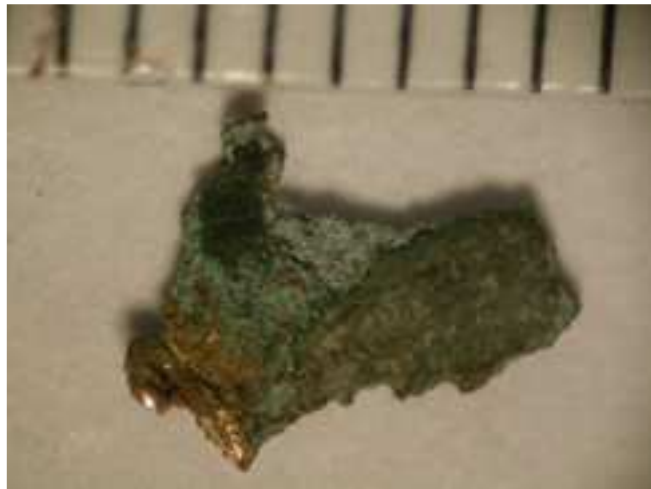
L'alta concentrazione di stagno consente un abbassamento del punto di fusione del rame e una maggiore resistenza e durezza dei manufatti metallici.

Nei punti analizzati si rinvenivano tracce di ferro, in media valori del 0,08% (σ 0.01), che testimoniano (come visto nella parte introduttiva), condizioni di trattamento metallurgico caratterizzate da temperature alte, e ambiente riducente.

L'attacco acido compiuto con cloruro ferrico (*Fig.20*) ha evidenziato la lavorazione subita dal reperto, caratterizzata da fasi di deformazione plastica e successiva ricottura, che inducono la formazione di grani omogenei in dimensioni e forma con evidenti linee di geminazione.



(Fig.21) reperto ERB 83



(Fig.22) campione prelevato, interlinea 0,5 mm

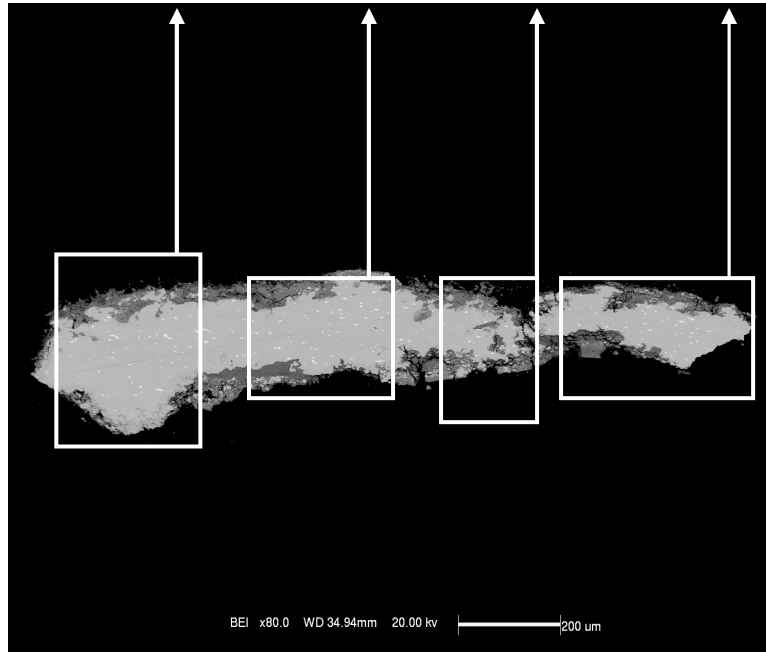
Il campione ERB 83 è un frammento di lamina votiva di bronzo (Fig.21), sulla cui superficie è presente uno strato di alterazione più o meno spesso. Sul reperto non sono identificabili segni di decorazione.

La porzione prelevata (Fig.22) presenta sulla superficie uno strato di alterazione simile a quello del reperto dal quale è stato staccato.

Le notevoli dimensioni del frammento (3,5mm) hanno permesso di ricavare più parti; una porzione è stata utilizzata per la realizzazione di una sezione lucida per effettuare lo studio metallografico, le analisi in microsonda e al microscopio a scansione. Le porzioni rimanenti sono servite a riconoscere le fasi mineralogiche presenti nella patina di alterazione attraverso lo studio diffrattometrico delle polveri.

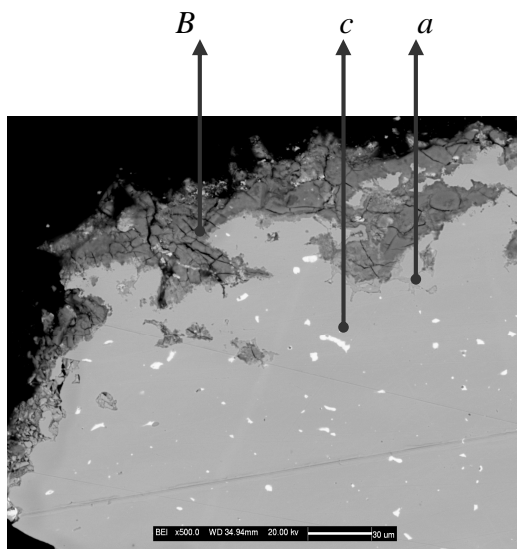
ERB 83, indagine al SEM della sezione lucida

Zona 1 Zona 2 Zona 3 Zona 4



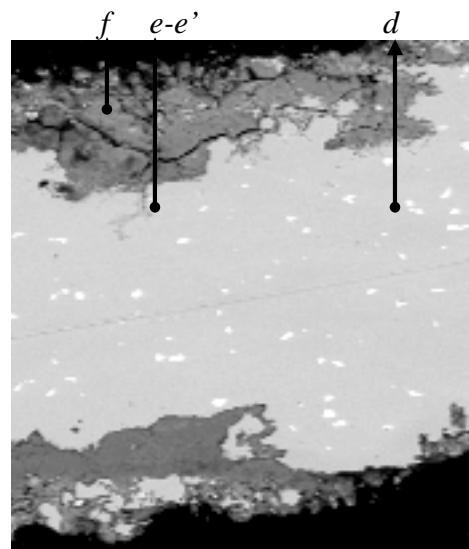
(Fig.23)

Zona 1



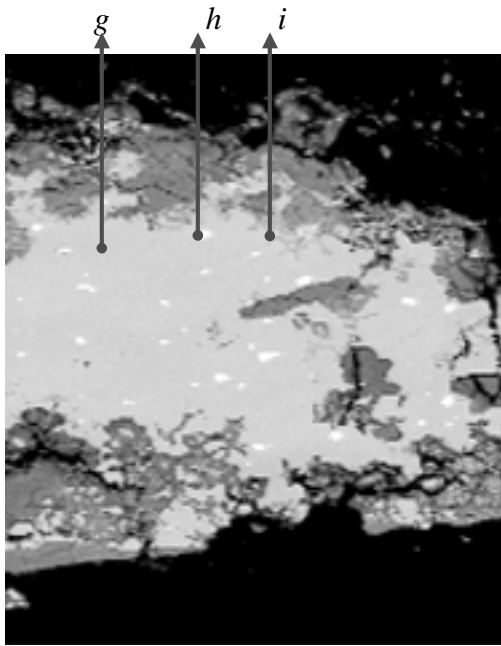
(Fig.24)

Zona 2



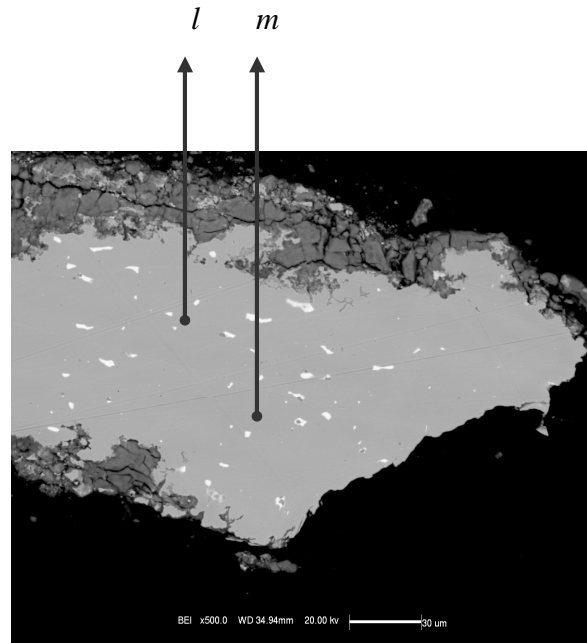
(Fig.25)

Zona 3



(Fig.26)

Zona 4



(Fig.27)

Le immagini al SEM danno una prima indicazione sulla struttura interna del campione. Il reperto è formato da almeno tre fasi; quella più interna indicata dal colore grigio del fondo, rappresenta la matrice metallica costituita da bronzo.

Alla lega di base è stato aggiunto del piombo; visibile per la presenza di macchie bianche diffuse nella lega. Notevole la isorientazione delle particelle di piombo, probabilmente effetto della lavorazione a freddo delle lamine.

La patina di alterazione ricopre i bordi della sezione e, in alcuni punti penetra nelle zone centrali del campione.

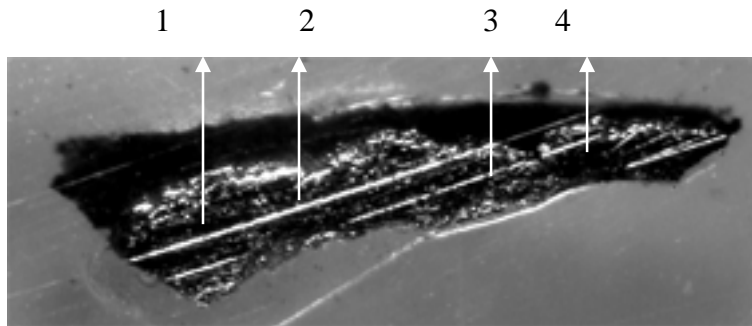
Analisi semiquantitative al SEM/EDS

Fasi metalliche

Peso%	c	d	g	h	m
Cu	8,0	94,6	94,2		63,4
Sn		3,0	5,8		
Pb	93,0			98,8	
Sr				1,2	
S					26,4
Fe					4,2

Fasi presenti nella patina di alterazione

Peso%	a	b	e	e'	f	i	l
Cu	58,1	75,7	44,2	47,6	62,25	42,0	40,3
Sn	30,9	18,2	33,5	35,4	27,93	32,3	1,5
Pb	5,4		6,8		5,99	18,2	58,1
Ca	5,5	1,6	8,3	14,3		5,7	
P		2,4	7,3	17,3			
Cl		2,0					
Mg					1,7		
Si					1,1		
Ag					1,1		



(Fig.28) Punti analizzati in microsonda

Analisi quantitativa EMPA

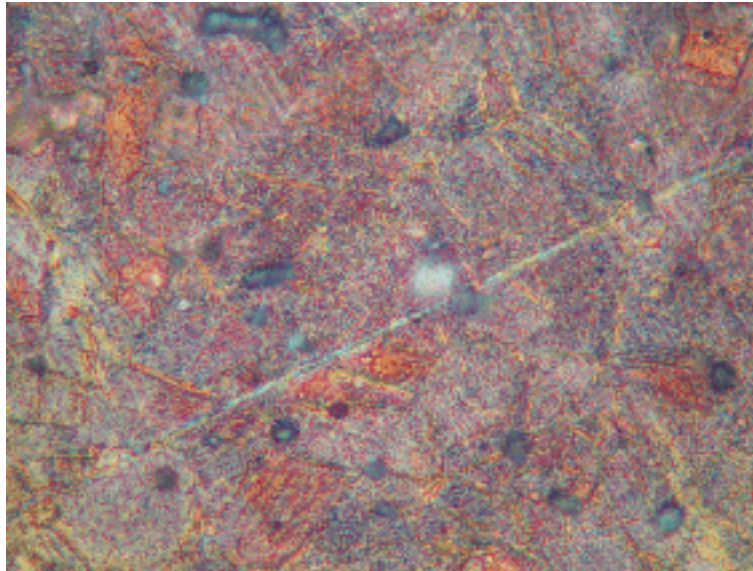
Peso%	Cu	Sn	Pb	Fe	Ni	Ag	S	As	Sb	totale
1	95,98	3,51	0,13	0,01	0,11	0,05	0,00	0,18	0,14	100,11
2	93,52	5,31	0,10	0,06	0,07	0,07	0,04	0,14	0,08	99,39
3	93,02	6,20	0,35	0,04	0,11	0,12	0,00	0,17	0,07	100,07
4	93,43	5,93	0,00	0,03	0,10	0,15	0,01	0,17	0,11	99,93

L'analisi puntuale ottenuta in microsonda evidenzia la presenza di una lega composta da stagno e rame in proporzione 1:18, con presenza di piccole gocce di piombo disperse nella lega. Alte sono le concentrazioni di nichel e dell'argento rispettivamente 0.09% (σ 0.01), 0.09% (σ 0.03).

Il ferro ha concentrazioni pari a 0.03% (σ 0.01) mentre ridotte sono i tenori di zolfo.

L'antimonio è presente con percentuali dello 0.1% (σ 0.02), mentre l'arsenico raggiunge tenori dello 0.15% (σ 0.01); la concentrazione più alta rinvenuta nei campioni analizzati.

Analisi metallografica



(Fig.29) attacco acido della sezione lucida, obiettivo 100x

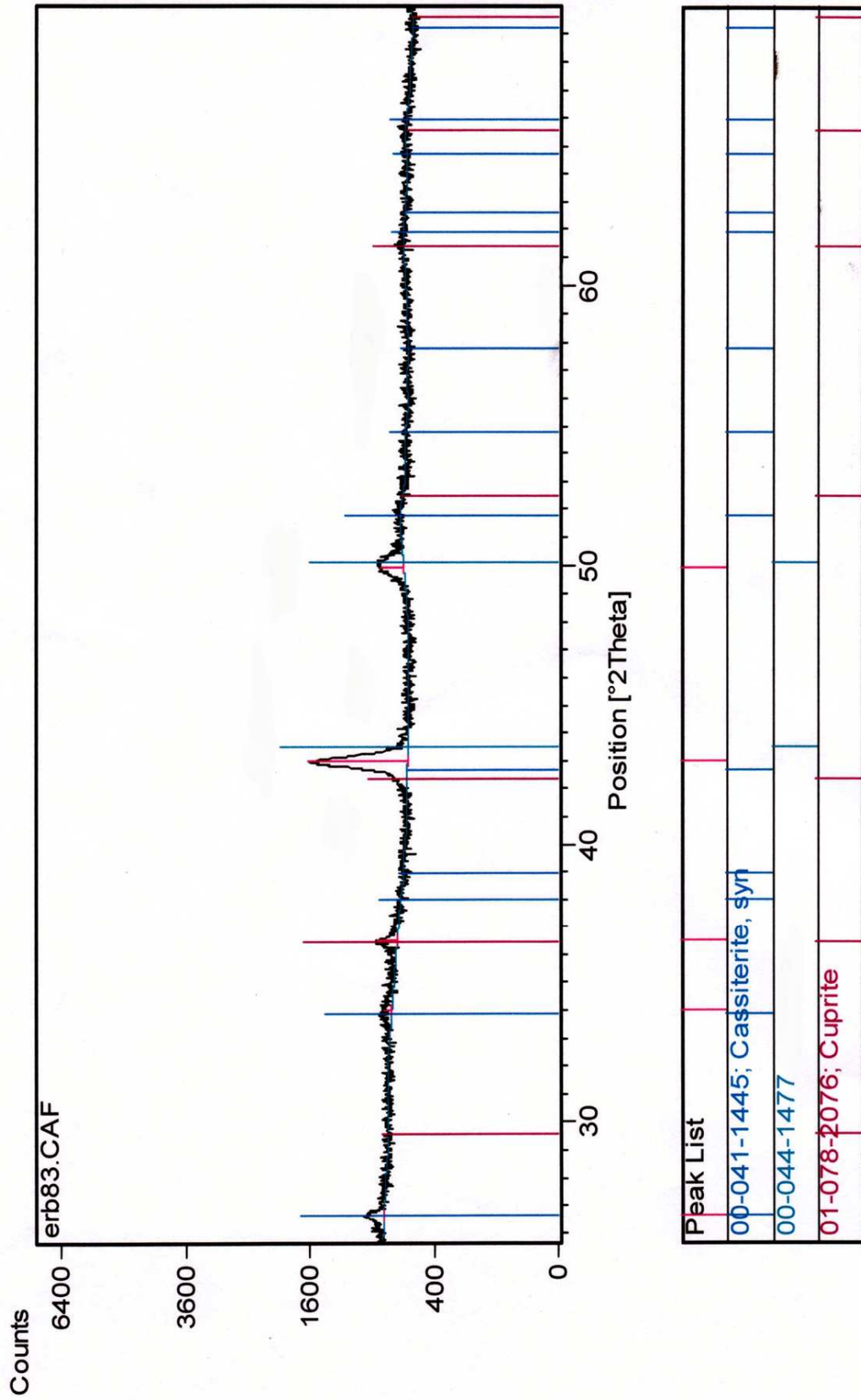
La sezione lucida (Fig.29) pur avendo subito un attacco con cloruro ferrico non evidenzia una chiara struttura granulare.

I grani visibili presentano dimensioni molto variabili e forme irregolari. Probabilmente tale situazione complessa è da attribuire a processi di alterazione in atto.

Diffrazione delle polveri

(Fig.30) Diffratogramma del campione ERB 83 (pag. 49 fianco)

Il diffratogramma ottenuto dall'analisi della patina di alterazione del campione ERB 83, presenta massimi di diffrazione prodotti dalle fasi mineralogiche della cuprite, cassiterite e dalla lega metallica.



(Fig.30) Diffratogramma del campione ERB 83

Una lega di rame e stagno con piombo in piccole gocce, caratterizza il campione ERB 83 composto da una matrice piuttosto omogenea, con valori di rame che in media si aggirano attorno al 93,98% (σ 1.16); e tenori di stagno pari al 5,23% (σ 1.04); concentrazioni che si rinvergono comunemente nei bronzi antichi.

La presenza di piombo in gocce è evidente non solo dalle immagini osservate al SEM (*Fig.23*) ma anche dalle indagini compiute attraverso microsonda elettronica (*tab.pag.47*).

Il ferro ha un tenore pari allo 0,03% (σ 0.01) indicativa di una condizione metallurgica caratterizzata da scarse condizioni riducenti e basse temperature.

L'attacco acido evidenzia una struttura metallografica poco uniforme, con grani variabili per dimensione e forma (con gruppi di grani piccoli localizzati in alcune zone contro altri di dimensioni maggiori).

Probabilmente anche se l'oggetto ha subito una deformazione plastica seguita da processi di ricottura (evidenti per la presenza di grani, geminati, e per la forma allungata delle plaghe di piombo), la lavorazione non è stata molto intensa poiché non è riuscita a dare regolarità ai grani inoltre, la non chiara visibilità della struttura granulare, è forse da ricercare nella presenza di zone alterate diffuse nel campione. A questo proposito va ricordato che per non danneggiare i reperti i campioni sono stati prelevati dalle zone distali spesso decisamente alterate.

Relativamente alle patine di alterazione, già dalle immagini fornite dal SEM e dalle prime analisi effettuate all'EDS, è riconoscibile un'alterazione dovuta al deterioramento della lega metallica che, spingendosi in profondità, porta alla mobilitazione preferenziale del rame generando un arricchimento in stagno. La perdita di rame è notevole spostandosi dall'interno verso l'esterno della sezione, arrivando a valori prossimi al 42 - 44% indicati dai punti analisi *e* ed *i* (*pag.46*), mentre la percentuale in stagno arriva a valori del 32%.

Nelle zone alterate si rinvergono piccole percentuali di fosforo che vanno dal 2.4% al 17.3%; o di calcio. Il fosforo è forse da attribuire alla composizione del terreno nel quale erano stati sepolti i reperti o, in un'ipotesi da riscontrare con fonti archeologiche, a residui ossei.

Al fine di riconoscere le fasi mineralogiche presenti sulla superficie del campione, il frammento è stato sottoposto ad un'analisi diffrattometrica delle polveri che ha prodotto

un diffrattogramma di non facile comprensione. La difficoltà interpretativa è insorta per il piccolo numero di massimi di diffrazione, per la loro ridotta intensità e soprattutto perché la loro forma, piuttosto ampia, può indicare sia la presenza di sostanze organiche (cosa poco attendibile in questi reperti), sia di sostanze non cristalline.

Osservando il diffrattogramma (*Fig.30*) si può dire che: la forma e l'intensità dei massimi di diffrazione è determinata dalla presenza di più fasi mineralogiche che diffrangono a valori di 2θ molto vicini.

A questo proposito facilmente individuabili sono i picchi di diffrazione associati alla scheda 00-044-1477 relativa alla lega bronzea di cui il campione è costituito. La presenza di questi massimi di diffrazione è attendibile in quanto nella fase di analisi il campione è stato macinato, così da provocare l'analisi della lega metallica. I picchi della lega visibili nel diffrattogramma corrispondono a valori di 2θ pari a 42.97° , 49.91° .

Riconoscibili dal diffrattogramma sono i massimi di diffrazione a valori di 2θ pari a 26.64° , 33.98° riferibili alla cassiterite (SnO_2 scheda N° 00-041-1445); infine la presenza di cuprite (Cu_2O scheda N° 01-078-2076) è riconoscibile per il massimo a 2θ pari a 36.49° .

In conclusione, i prodotti di alterazione del reperto, derivati dall'ossidazione degli elementi presenti nelle lega metallica costituiscono una caratteristica associazione di fasi ossidate.



(Fig.31) reperto ERB 132



(Fig.32) frammento prelevato, interlinea
0.5 mm

Il reperto, come i precedenti, è costituito da un frammento di lamina votiva bronzea sulla cui superficie (*fig.31*) si intravede qualche segno di decorazione.

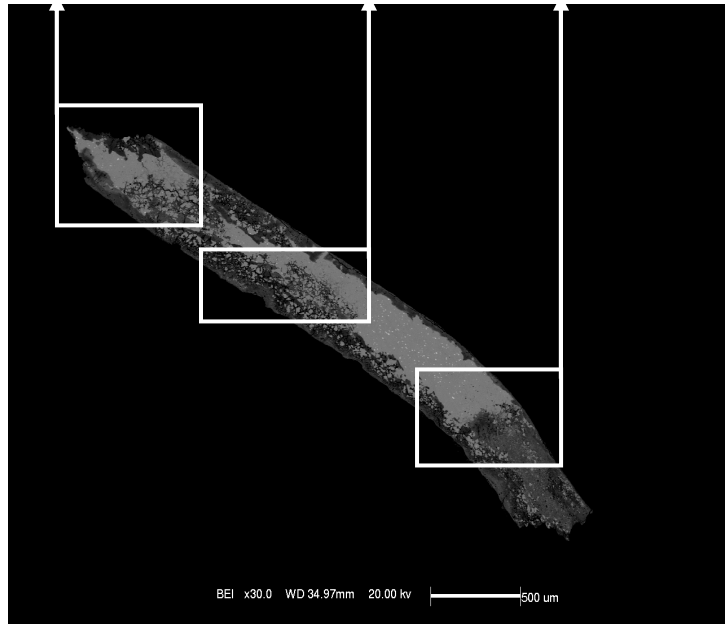
Ben visibile è la patina di alterazione che ricopre ogni porzione superficiale del frammento. Il campione prelevato (*fig.32*) è estremamente alterato e dopo un'attenta visione allo stereomicroscopio si è deciso di realizzare una sezione lucida da sottoporre ad analisi. Le immagini fornite dal SEM e le analisi ricavate dallo studio in microsonda, hanno rivelato la presenza di lega metallica intatta, celata sotto uno spesso strato di alterazione.

ERB 132, indagine al SEM della sezione lucida

Zona 1

Zona 2

Zona 3



(Fig.33)

Zona 1

Zona 2

def

c

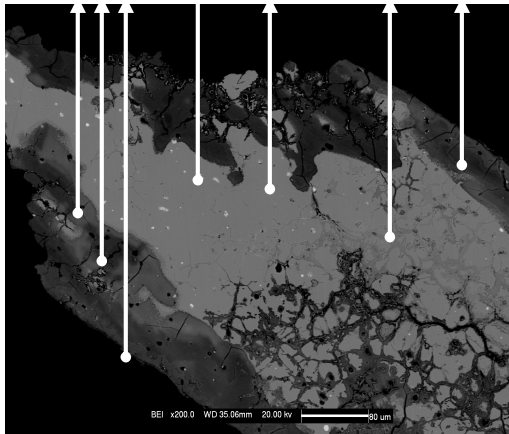
b

h

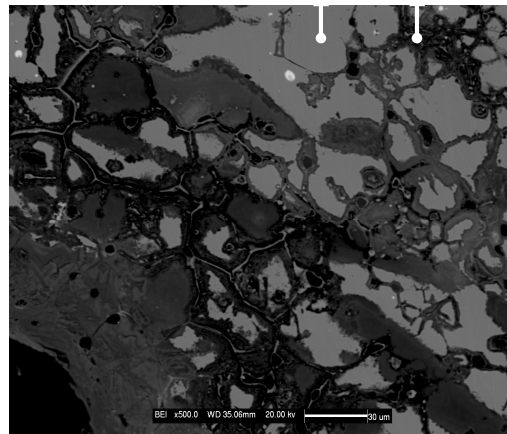
a

o

i



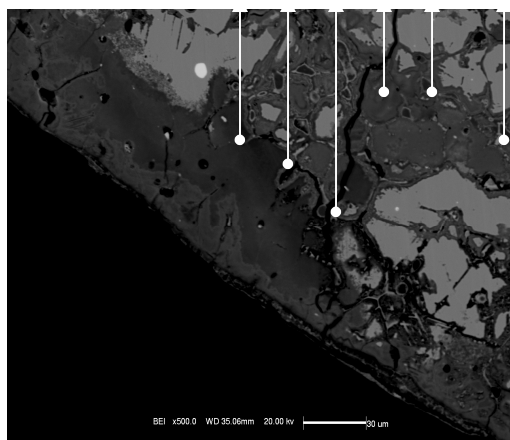
(Fig.34)



(Fig.35)

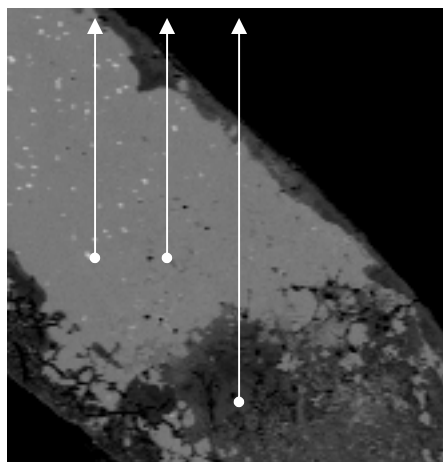
Zona 3

g l q m n p



(Fig.36)

r s t



(Fig.37)

Le immagini BSE ottenute al SEM evidenziano almeno tre fasi mineralogiche: la matrice metallica di bronzo di colore grigio, il piombo in piccole plaghe chiare di forma rotondeggiante e la patina di alterazione. Quest'ultima penetra in profondità fra i grani della lega metallica e, essendo relativamente leggera (carbonati e ossidi metallici), mostra tonalità di grigio molto scure.

Analisi semiquantitativa al SEM/EDS

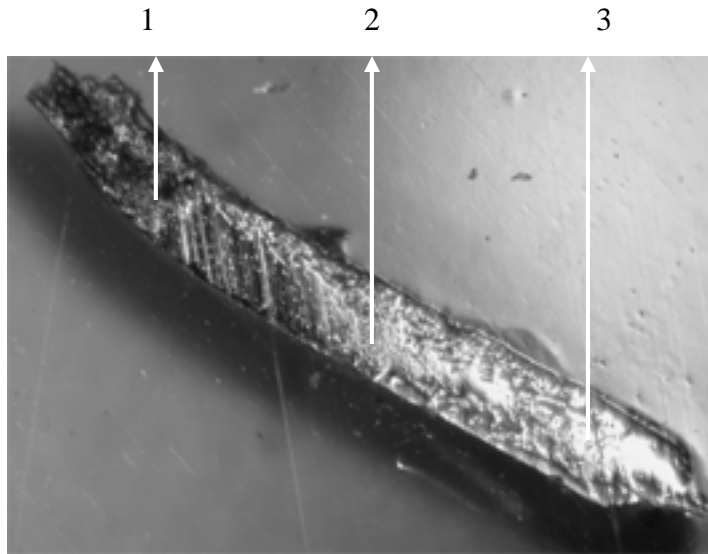
Fasi metalliche

Peso%	b	o	r	c	s
Cu	92,4	79,6	92,3	4,1	8,4
Sn	7,6	10,4	7,7		
Pb		10,0		98,8	91,6

Fasi presenti nella patina di alterazione

Peso%	a	d	h	i	p
Cu	37,6	26,9	2,2	48,5	63,3
Sn	52,5	55,4	15,3	40,4	28,0
Pb	7,5	16,4	6,7	9,6	7,5
Fe	1,7				
Al	0,6				
Si		1,3		0,8	1,2
Cl			2,2	0,6	

Peso%	e	t	q	n	m	f	g	l
Cu	38,6	29,7	28,0	35,9	0	20,7	6,6	6,5
Sn	53,3	68,4	57,0	51,9	62,8	42,3		15,3
Pb	7,5		14,9	9,3	37,1	7,4		
Fe	0,6			1,4				
Si		1,9						
Mg				1,7				1,0
Ca						5,0		
S							13,1	10,4
Ag							77,1	65,4
Se							3,1	
P								1,4



(ig.38) punti analizzati in microsonda

Analisi quantitative EMPA

Peso%	Cu	Sn	Pb	Fe	Ni	Ag	S	As	Sb	Totale
1	89,30	8,08	12,15	0,00	0,08	0,03	0,01	0,11	0,08	98,92
2	90,00	9,22	0,23	0,02	0,07	0,07	0,00	0,00	0,12	99,70
3	92,20	7,48	0,27	0,08	0,01	0,07	0,00	0,09	0,03	100,38

I tre punti analizzati in microsonda evidenziano concentrazioni diverse sia per il rame che lo stagno.

Il piombo presente nella lega sottoforma di gocce viene individuato nel primo punto analizzato in microsonda.

Il ferro presenta mediamente concentrazioni basse; l'antimonio e l'arsenico hanno rispettivamente concentrazioni dello 0.09% (σ 0.07) e 0.09% (σ 0.05).

Analisi metallografiche



(Fig.39) attacco acido della sezione lucida, obiettivo 50x

La struttura della lega è granulare con grani di dimensioni e forme disomogenee.

Tra i grani della lega sono visibili piccole goccioline di colore grigio dovute alla presenza di piombo.

I grani presentano segni di geminazione e sono spesso bordati da una sottile linea bianca, probabile fase di alterazione.

4.7

Discussione dati

Le immagini del reperto fornite dal SEM evidenziano la presenza di una sezione caratterizzata da estese zone alterate che penetrano all'interno della matrice metallica insediandosi tra i grani della lega bronzea.

La disomogeneità del metallo, oltre che dalle immagini prodotte dagli elettroni BSE, è stata evidenziata dalle prime analisi semiquantitative attraverso EDS: spostandosi anche di pochi μ (vedi i punti *a, b, c, d, e*; e tabelle a pag.55-56) la composizione del campione cambia enormemente. Il rame passa da valori pari a 37,6% a 92,4%. Questa disomogeneità compositiva è confermata dalle analisi puntuali effettuate alla microsonda.

Pur analizzando le parti metalliche, che presentano il minor quantitativo di patina di alterazione, i valori di stagno e rame sono variabili: Cu 89,3% ; 90% ; 92,2% ; Sn 8,08% ; 9,22% ; 7,48%.

In media i valori dello stagno si aggirano attorno all'8,26% indice che la lega può essere facilmente lavorata e, ad accrescere la malleabilità del metallo, è la presenza di piccole goccioline di piombo disperse nel metallo.

La presenza di ferro nella lega è bassissima i tre punti analizzati danno un valore dello 0,03% indice di una tecnica estrattiva con basse temperature e scarse condizioni riducenti.

L'analisi metallografica della sezione ha evidenziato la presenza di grani, indicativo di una lavorazione plastica a freddo e successiva ricottura, quest'ultima determinabile per la presenza di numerose linee di geminazione.

Probabilmente la lavorazione non è stata molto intensa infatti i grani sono disomogenei sia in forma che dimensione.

Evidenti sono piccole gocce di piombo rotondeggianti distribuite in modo non omogeneo tra i grani del metallo i quali sono bordati da una sottile linea bianca. Inizialmente definita come un processo di Widdmanstätten (fase secondaria depositata tra i grani nella fase di solidificazione del metallo), attraverso il confronto con le immagini fornite dal SEM è invece possibile dire che tale linea bianca è dovuta alla presenza di alterazione lungo il bordo dei grani. Queste zone hanno infatti una minore resistenza ai processi di alterazione rispetto alla lega metallica.

Le analisi sulla patina di alterazione fatte attraverso EDS, mettono in evidenza una diminuzione del rame andando dall'interno verso l'esterno della sezione (*vedi tabelle pag.56*).

Evidente la presenza di zolfo ed argento in due piccoli punti *g* ed *l* all'interno di fori nella patina di alterazione.

L'argento si ritrova spesso all'interno delle leghe o dei metalli che raccolgono nella loro composizione il rame e il piombo perché tale elemento si ritrova in paragenesi mineralogica (galena, calcopirite, etc...) nella galena.

Probabilmente i punti *g* ed *l* sono fasi secondarie venutesi a creare per segregazione di piccole percentuali di argento presenti nella matrice 0.11% (σ 0.05), durante i processi di alterazione.



(Fig.40) reperto ERB 000



(Fig.41) campione prelevato,
interlinea 0,5 mm

Il reperto (Fig.40) appartiene ad un frammento di lamina votiva costituita da una lega di rame e stagno.

Osservando la superficie si individuano piccole decorazioni a stampo e, come negli altri reperti, il caratteristico colore verde-azzurro generato dall'alterazione della lega metallica.

Il frammento staccato dal reperto nel punto indicato dal cerchio (Fig.40), oltre alla patina di alterazione, presenta dei residui del terreno che lo ha conservato.

Il campione prelevato è stato sezionato in più parti, una delle quali utilizzata per la preparazione di una sezione lucida destinata allo studio metallografico, alle analisi al SEM e alla microsonda.

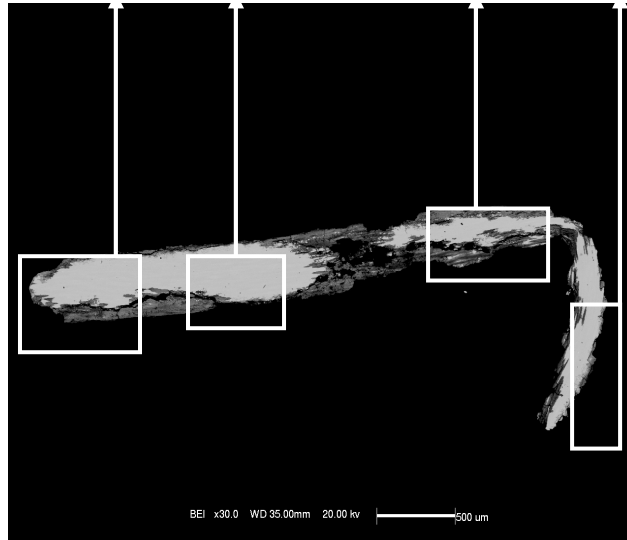
ERB 000, indagine al SEM della sezione lucida

Zona 1

Zona 2

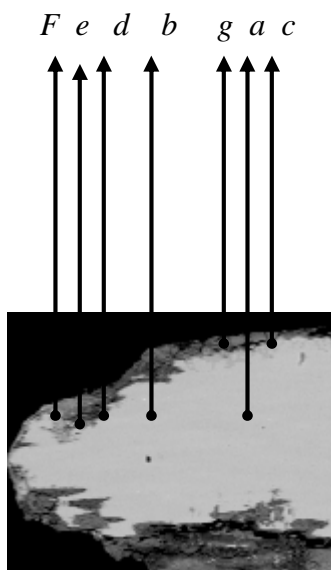
Zona 3

Zona 4



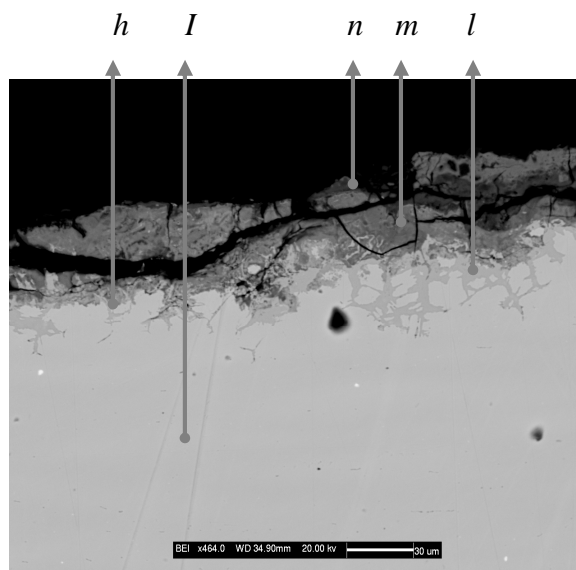
(Fig.42)

Zona 1



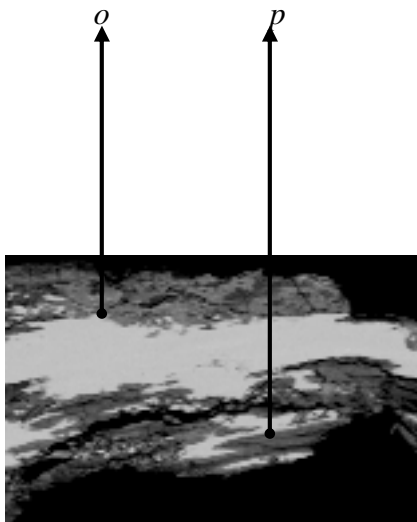
(Fig.43)

Zona 2



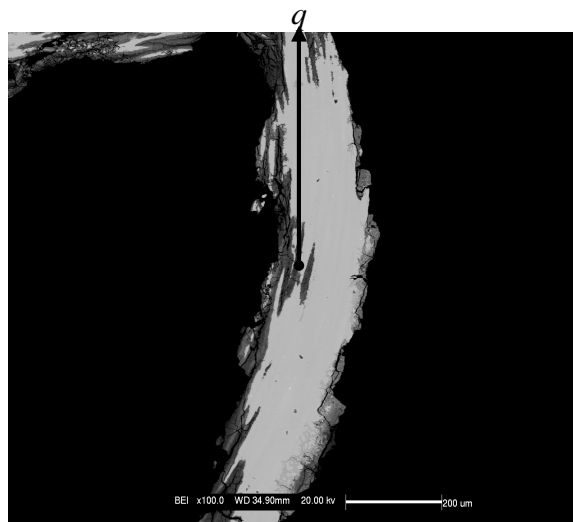
(Fig.44)

Zona 3



(Fig.45)

Zona 4



(Fig.46)

Come nel caso precedente le immagini BSE realizzate al SEM, mostrano la presenza di due fasi: la lega di colore grigio costituita da rame e stagno e la patina di alterazione. Quest'ultima circonda tutta la sezione penetrando nella matrice metallica. Poco visibile dalle immagini ottenute al SEM è il piombo, che si distingue dalla matrice metallica solo nella foto 44, dove appaiono piccoli puntini bianchi.

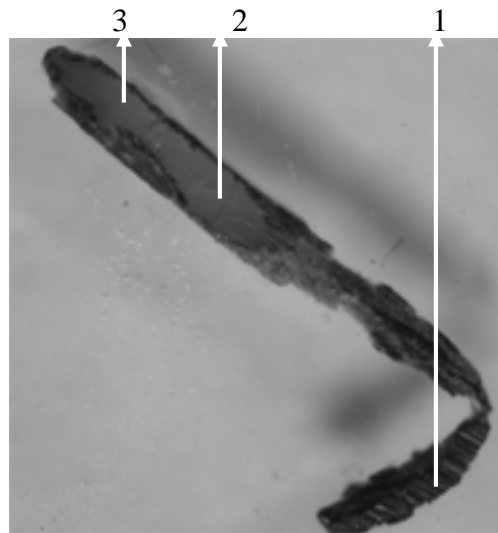
Analisi semiquantitative SEM/EDS

Fasi metalliche

Peso%	a	b	i	d
Cu	96,4	48,0	95,0	94,3
Sn	3,6	3,1	5,0	5,7
Pb		48,9		

Fasi presenti nella patina di alterazione

Peso%	c	f	g	h	e	l	m	n	o	p	q
Cu	73,2	43,1	88,1	80,1	79,1	77,7	31	20,2		92,9	44
Sn	17,7	44,3	8,8	12,9	13,8	22,3	27,2		88,5	4,2	45,9
P	5,4	2,2		2,4			12,8	34,8			9,4
Si	1,0	1,0					1,7	10,5	11,5	2,9	0,7
S	1,39	0,5			3,0						
Ag	1,0										
Ca							9,9	10,3			
Cl		8,8	3,1	4,5	3,3						
As							1,94				
Fe							15,6	10,5			



(fig.47) punti analizzati in microsonda

Analisi quantitative EMPA

Peso%	Cu	Sn	Pb	Fe	Ni	Ag	S	As	Sb	totale
1	95,21	4,51	0,02	0,11	0,06	0,01	0,02	0,16	0,00	100,09
2	96,69	3,51	0,18	0,12	0,08	0,02	0,01	0,14	0,00	100,80
3	93,72	6,28	0,06	0,11	0,08	0,04	0,00	0,17	0,06	100,47

Le analisi ricavate in microsonda evidenziano una disomogeneità nelle concentrazioni di rame e stagno, in media i valori per i due elementi sono Cu: 95.20% (σ 1.2) e Sn 4.77% (σ 1.14). ottenendo un rapporto insolito di 1 Cu : 20 Sn .

Il piombo ha concentrazioni variabili mentre il ferro ha tenori superiori a 0.10%. Anche il nichel ha valori prossimi allo 0.10% mentre argento e stagno non arrivano a concentrazioni superiori allo 0.04%.

L'antimonio è in concentrazioni minime nel campione mentre l'arsenico raggiunge valori medi dello 0.15% (σ 0.01).

Analisi metallografiche



(Fig.48) attacco acido della sezione lucida , obiettivo50x.

La lega (Fig.48) è formata da una struttura a grani non omogenea per forma e dimensione.

Le gocce di piombo, in accordo con quanto osservato al SEM, non si distinguono chiaramente, sia per le loro ridotte dimensioni sia perché il metallo presenta zone di alterazione di colore grigio.

Alcuni grani nella struttura metallica presentano geminazioni, mentre altri evidenziano una variazione di intensità cromatica che procede dall'interno del grano verso l'esterno.

4.9 Discussioni dati

Anche questo frammento è composto da una lega bronzea a base di rame e stagno, in un solo punto analizzato mediante EDS è individuata la presenza di piombo appena visibile alle immagini SEM (Fig.44). La presenza dell'elemento si trova anche in piccole concentrazioni all'interno della lega metallica e, il suo valore medio è 0.08% (σ 0.07).

Il rame non è omogeneamente distribuito all'interno della matrice metallica questo aspetto è stato sottolineato sia dalle indagini compiute al SEM (tabelle a pag64) sia da quelle in microsonda dove la concentrazione dell'elemento è apparsa pari al 95.20% (σ 1.2).

Lo stagno come il rame, non è omogeneamente distribuito all'interno della lega e, come dimostrato dall'analisi quantitativa, possiede una bassa concentrazione, in media del 4.77% (σ 1.14).

Per la prima volta tra i campioni analizzati si individua un reperto con rapporto stagno rame pari a 1:20; questo alto tenore di rame e bassa concentrazione di stagno donano alla lega una grande malleabilità rendendo il metallo particolarmente adatto a subire decorazioni a sbalzo o punzonatura.

L'arsenico si trova in questo campione con valori medi dello 0.15% (σ 0.01), tenori molto più alti rispetto a quelli ottenuti per gli altri campioni.

Elevate concentrazioni si trovano anche per il ferro 0.11% (σ 0.01) indicativo di condizioni metallurgiche con ambiente riducente e alte temperature.

Come negli altri campioni la zona alterata, che in questa sezione penetra in profondità nella matrice metallica, è caratterizzata da valori di rame più bassi rispetto alla lega. Confrontando la concentrazione di rame nella patina di alterazione (*tabella Pag64*), si nota come la quantità rimasta nella zona alterata sia maggiore rispetto a quelle delle altre sezioni analizzate. Questo incremento è forse da riferire alla maggiore quantità di rame iniziale.

Nella patina di alterazione si individuano anche alte concentrazioni di altri elementi: fosforo 11.2%, silicio 4.8% , cloro 4.9%; questi sono quasi sicuramente da riferire a sostanze presenti nel terreno in cui il reperto era collocato.

L'attacco compiuto con cloruro ferrico ha evidenziato una struttura a grani di forma regolare e dimensioni non omogenee, si trovano infatti gruppi di grani di piccole dimensioni affiancati ad altri di dimensioni maggiori. La struttura granulare evidenzia come il frammento sia stato sottoposto ad una lavorazione plastica, presumibilmente a freddo, con conseguenti fasi di ricottura che hanno permesso la formazione di linee di geminazione nei grani.

La (*Fig.48*) mette in risalto diverse colorazioni della sezione metallica, in particolare grani con colorazione più chiara all'interno e più scura verso il bordo –grano.

Questo effetto può essere determinato da due fattori: o un processo di coring, cioè una variazione della concentrazione di rame all'interno dei grani, avvenuta durante il raffreddamento della lega (Scott, 1991) o, visto che il fenomeno si diffonde anche

esternamente ai grani, una disomogeneità estesa a tutto il campione della concentrazione di rame e stagno confermata anche dall'analisi in microsonda.

