

# ARCHAEOPRESS PUBLISHING LTD



Summertown Pavilion, 18-24 Middle Way, Oxford OX2 7LG, England  
Tel: +44 1865 311914 Fax: +44 1865 512231  
e-mail: [info@archaeopress.com](mailto:info@archaeopress.com)  
<http://www.archaeopress.com>

Nicoletta Sgarro  
Università degli Studi della Basilicata  
Via Nazario Sauro, 85  
85100 Potenza  
Italy

30 March 2023

To whom it may concern

Dear Nicoletta

***Spring Archaeology 2022***  
**Edited by Maria Messineo**

I am pleased to confirm that you have contributed the following chapter to the above forthcoming publication:

- Manufatti metallici: cultura umanistica e scientifica strettamente interconnesse

We are grateful for your significant contribution to this publication.

Yours sincerely

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'MS' followed by a long horizontal flourish.

Mike Schurer  
Editor

## **Manufatti metallici: cultura umanistica e scientifica strettamente interconnesse**

*Sgarro N.<sup>1</sup>, Gallo S.<sup>2</sup>, Mesto E.<sup>3</sup>, Rizzo G.<sup>1</sup>, Schingaro E.<sup>3</sup>, Scrano L.<sup>4</sup>, Tempesta G.<sup>5</sup>*

*<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze, Università della Basilicata, Via dell'Ateneo Lucano 10, Potenza,  
Italy*

*<sup>2</sup>Direttore del Museo Archeologico Nazionale della Siritide, Policoro, Italy*

*<sup>3</sup>Dipartimento di Scienze della Terra e Geoambientali, Università degli studi di Bari Aldo  
Moro*

*<sup>4</sup>Dipartimento delle Culture Europee e del Mediterraneo, Università della Basilicata, Matera,  
Italy*

*<sup>5</sup>Dipartimento Geomineralogico, Università degli Studi di Bari, Bari, Italy*

### **INTRODUZIONE**

Per molto tempo si è ritenuto che arte e scienza fossero universi separati poiché gli umanisti erano considerati pensatori delle arti, estranei alla realtà delle cose, mentre i positivisti che venivano considerati uomini di scienza, erano accusati di non andare oltre la realtà oggettiva delle cose (Avilia, 1980).

Secondo Tucidide, l'archeologia aveva molta importanza perché aveva il preciso scopo di "dimostrare" e compatibilmente con la funzione dimostrativa, aveva anche il valore di "storia", di ricostruzione del passato e pertanto era inteso come "ricerca" nel senso pieno del termine in quanto serviva, appunto, a ricostruire la storia, dimostrandola "scientificamente" attraverso i reperti archeologici rinvenuti. (Parmeggiani G., 2003).

Alcuni autori (Giardino, 1988; Iacopini, 2012) riportano che le antiche civiltà conoscevano solo otto elementi: rame (Cu), piombo (Pb), stagno (Sn), zinco (Zn), ferro (Fe), oro (Au), argento (Ag) e mercurio (Hg); altri elementi, meno usati, ma probabilmente conosciuti erano antimonio (Sb) e platino (Pt).

Tra i metalli menzionati, solo argento, ferro, oro, platino e rame esistono in natura allo stato nativo o come elementi puri, mentre gli altri elementi si combinano per formare ossidi e solfidi (Cabibbo, 2018).

L'uso del metallo, negli anni, evidenzia che gli antichi conoscevano le tecniche di estrazione e di trattamento; la conoscenza sui metalli ha influenzato direttamente la loro evoluzione che è collegata alla produzione di armi, attrezzi agricoli, oggetti da lavoro e di vita quotidiana.

I materiali metallici hanno una struttura solida cristallina, al microscopio ottico si presentano sotto forma di “grani”, la cui geometria dipende sia dal tipo di metallo che dal trattamento metallurgico, la cui dimensione è chiaramente determinata dalle condizioni di raffreddamento generali e locali. Nelle leghe, oltre ai fenomeni di cristallizzazione del grano, la struttura cristallina può essere ulteriormente complicata dalla separazione di fasi di diversa composizione, non mescolabili tra loro e diversificabili al microscopio come elementi strutturali (Artioli, 2010).

L'analisi degli elementi che compongono le leghe dei manufatti metallici archeologici è importante per acquisire informazioni riguardo la composizione chimica così da poter collocare storicamente e geologicamente il campione in esame (Aceto, 2005).

Lo studio riguardante il deterioramento dei reperti metallici, deterioramento che può essere influenzato da una serie di parametri tra cui ambiente circostante, aumento dell'ossigeno, variazione di pH, è importante perché attraverso esso è possibile risalire ad una serie di informazioni come ad esempio le materie prime adoperate nella forgiatura di armi e/o utensili e la loro provenienza così da comprenderne le rotte commerciali.

Il deterioramento può essere anche di tipo biologico e si può verificare in tempi lunghi, anche in condizioni ambientali non estreme con la presenza, ad esempio, di muffe, insetti e parassiti che sono causa di un degrado veloce, grave ed irreversibile (MacLeod et al., 1991; Videla, 2002; Bouchard et al., 2003; Frost et al., 2003; Giunlia-Mair et al., 2005; Ingo et al., 2006; Figueiredo et al., 2007; Bernard et al., 2009; Mata et al., 2009; Campanella et al., 2009; Corsi et al., 2016; Balassone et al., 2018). La corrosione microbiologica, nota come corrosione microbiologicamente influenzata (MIC), è un fenomeno elettrochimico che si incontra spesso nelle strutture che si trovano in un ambiente marino o acquoso. Il processo richiede la presenza di tre elementi: il metallo, la soluzione elettrochimica e i microrganismi. La caratteristica peculiare del MIC, rispetto alla corrosione non influenzata da microrganismi, risiede nel fatto che quest'ultimo può avviare, facilitare o accelerare le reazioni di corrosione elettrochimica che si verificano sulla superficie del metallo, portando al degrado del materiale. La corrosione microbiologica può verificarsi sia localmente, sotto forma di pitting, sia in modo generale, e ciò dipende dal substrato metallico che viene attaccato dall'ambiente in cui si trova (Videla H.A., 2002). A contatto con aria, umidità e anidride carbonica si forma spontaneamente uno strato esterno sul manufatto, con effetto protettivo per il materiale sottostante. Nel caso in cui il

manufatto fosse composto chimicamente da rame, stagno o ferro, c'è la possibilità che si formi una patina verde, complessa combinazione di idrossiisolfati di rame cristallini e composti amorfi o nanocristallini contenenti stagno. A differenza del ferro poichè, lo strato che si forma ha un ruolo passivante, prevenendo la progressione della corrosione.

Le aree critiche, per i manufatti di natura metallica, sono le località marine, dove si verifica la deposizione di cloruro. A questi elementi aggressivi si aggiungono anche composti ammoniacali, fuliggine e polvere con effetto igroscopico e di conseguenza si ha una diminuzione delle proprietà estetiche e protettive della patina.

Esistono diversi tipi di patina, ma in letteratura si distingue tra due tipi, a seconda che sia possibile o meno riconoscere chiaramente una superficie originale. Nel tipo I, patina nobile, si distingue il profilo dell'oggetto e la patina è stabile e svolge un ruolo protettivo. Nel tipo II, la superficie viene distrutta o deformata a causa di un grave attacco da parte dell'ambiente, è una patina con una struttura più spessa e complessa e vi è l'azione aggressiva dei cloruri sotto la patina con formazione di cloruro rameoso sotto lo strato di ossido rameoso. I cloruri, di questo tipo di patina, sono metastabili e possono reagire con l'umidità atmosferica e si ha la rottura dello strato esterno, fenomeno meglio noto come malattia del bronzo. I microrganismi coinvolti sono diversi e tra questi ci sono batteri, funghi e alghe diatomee. (Chiavari C. et al., 2006; Robbiola L. et al., 2008)

Uno degli obiettivi delle indagini sui beni culturali è quello di dare informazioni quanto più possibile complete sulla tecnologia di realizzazione del manufatto e sui fenomeni degradativi subiti così da poter intervenire con interventi di restauro e/o conservazione non distruttivi per il manufatto. La scelta delle metodologie di indagine deve essere, ovviamente, oculata e guidata dalla necessità di non danneggiare il /i manufatto/i in esame ed inoltre deve rispondere allo scopo dello studio e alla complementarietà delle informazioni che si possono ottenere con le singole tecniche; requisito fondamentale è che tali tecniche devono essere non distruttive per il campione poichè si tratta di opere d'arte facenti parte del patrimonio culturale.

Lo studio dei manufatti metallici rinvenuti da scavi archeologici dell'area di Policoro ha avuto come scopo la caratterizzazione chimico-fisica dei beni metallici e la valutazione dello stato di deterioramento.

## INQUADRAMENTO GEOLOGICO

Policoro è ubicata nella piana metapontina, prospiciente il Golfo di Taranto ed è compresa tra la foce del Torrente Cavone (MT) e l'insediamento di Marina di Ginosa (TA), ubicata dunque nel settore sud-orientale della regione Basilicata lungo la costa ionica metapontina e comprende il tratto finale e la foce del Fiume Sinni. Dal punto di vista geologico - strutturale, l'area di Policoro ricade in un settore della Fossa bradanica dove affiorano “depositi marini terrazzati” o “depositi dei prismi costieri terrazzati” di età Pleistocene medio-superiore (1,5-0.12 Ma), poggianti sulle argille subappennine, depositi sabbiosi, sabbioso - ghiaiosi e sabbioso - limosi delle piane alluvionali e costiera di età olocenica (Sabato, 2011; Pescatore 2009).

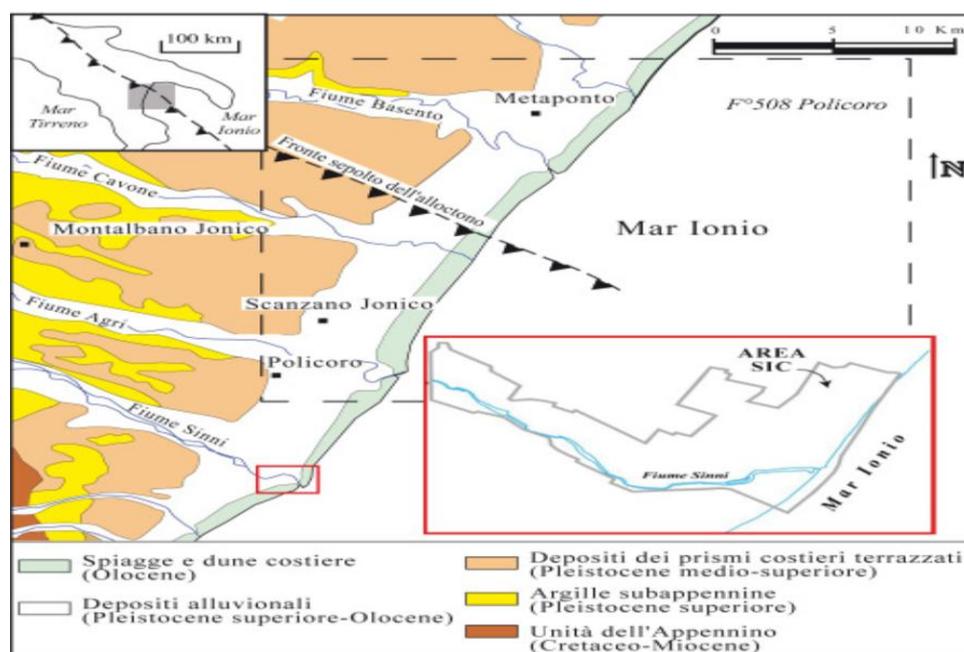


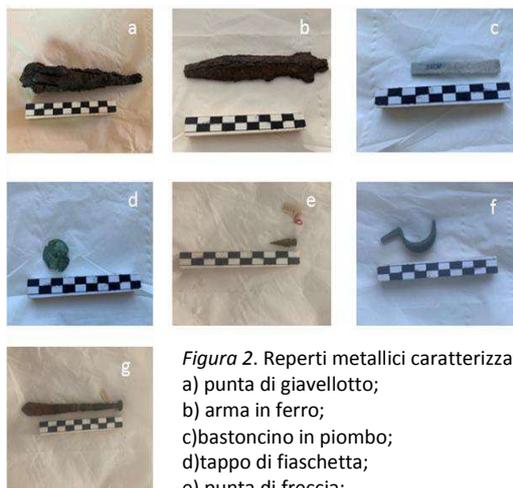
Figura 1. Carta geologica schematica del settore della Fossa Bradanica. Foglio n.508 "Policoro". (Sabato, 2011)

## CAMPIONAMENTO E METODI DI ANALISI

I campioni studiati, sette manufatti metallici, provenienti da scavi archeologici intorno la cittadina di Policoro (MT) – Basilicata (Figura 1), sono stati prelevati dal Museo Archeologico Nazionale della Siritide (MT) per eseguire la caratterizzazione chimico - fisica ed anche biologica. Il campione rappresentativo di tale studio è lo specillo (Figura 3) che proviene da scavi archeologici della zona intorno la cittadina di Policoro (MT) in Basilicata.

I reperti metallici studiati (*Figura 2*) sono:

a) punta di giavelotto; b) arma in ferro; c) bastoncino in piombo; d) tappo di fiaschetta; e) punta di freccia; f) fibula; g) specchio



*Figura 2.* Reperti metallici caratterizzati:  
a) punta di giavelotto;  
b) arma in ferro;  
c) bastoncino in piombo;  
d) tappo di fiaschetta;  
e) punta di freccia;  
f) fibula;  
g) specchio;



*Figura 3.* Specillo

Le tecniche analitiche, non distruttive, adoperate sono: Fluorescenza dei raggi X (XRF) e Diffrazione dei raggi X (XRD) a cui sono seguite le indagini microbiologiche.

Le analisi effettuate, mediante la tecnica di fluorescenza a raggi X, sono state condotte adoperando una strumentazione portatile assemblata composta principalmente da tre unità oltre al software per la gestione dello strumento e per l'acquisizione dei dati e precisamente:

- sorgente di raggi X (Mini-X Amptek con potenza fino a 50 kV);
- un detector (X-123 SDD Amptek con risoluzione di 0,135 keV sulla riga  $K\alpha$  del Mn);
- supporto auto costruito necessario per mantenere la geometria sorgente-campione-detector costante. Range intervallo di acquisizione: da 1 a 27 KeV.

Con il sistema utilizzato, la radiazione di fluorescenza del campione è stata registrata da un rivelatore a stato solido SDD (Silicon Drift Detector) che ha permesso di identificare in un'unica misura tutti gli elementi rilevabili nel campione.

Per quanto riguarda la determinazione della struttura dei cristalli, essa viene caratterizzata mediante diffrazione dei raggi X (XRD) ed in questa sperimentazione è stato adoperato il Diffrattometro Empirean (Panalitical). La geometria utilizzata è la Bragg-Brentano, la sorgente è un tubo a raggi X con anodo di rame e il monocromatizzatore è un filtro di nichel.

Su tutti i reperti metallici è stata eseguita anche una caratterizzazione microbiologica e si è proceduto ad un prelievo microbico adoperando tamponi di cotone. I campioni sono stati sospesi in soluzione salina tampone (0,85% NaCl), duplicati e isolati mediante placcatura diffusa su terreno PCA. Per ciascun campione sono state selezionate e purificate colonie diverse mediante striscio su PCA addizionato con tetraciclina cloridrato (5 mg/L) per la crescita di funghi e su PCA addizionato con cicloxiamide (70-100 mg/L) per la crescita di batteri.

## **RISULTATI e DISCUSSIONE**

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti mediante le tecniche analitiche chimico – fisiche di diffrazione a raggi X (XRD), Fluorescenza a raggi X (XRF) e l'analisi riguardante la caratterizzazione microbiologica.



**Denominazione:** Specillo

**Datazione:** IV-II sec. a.C.

**Provenienza:** Heracleia, Acropoli

**Descrizione macroscopica:**

Lunghezza, 12,9 cm;

*Figura 3.* Specillo

Sono state effettuate analisi di diffrazione a raggi X (XRD) sia sulla lama (*Figura 4*) sia sul manico (*Figura 5*) le quali hanno dato informazioni sulla composizione della patina: sulla lama (*Figura 4*) è stata riscontrata la presenza di una grande quantità di ferro (Fe), la presenza di carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e fenolite; sul manico (*Figura 5*) è stata riscontrata anche una grande quantità di ferro (Fe), ma vi è anche la presenza di ossido rameico (CuO), ossido rameoso ( $\text{CuO}_2$ ), idrossido di ferro (FeOH) e ossido di piombo ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ).

La diffrattometria a raggi X ci ha fornito indicazioni riguardo il contenuto cristallino confrontata poi con l'intensità integrata del pattern di sfondo con quella dei picchi acuti. Ogni minerale è definito da una caratteristica struttura cristallina che fornisce un modello di diffrazione dei raggi X unico, consentendo una rapida identificazione dei minerali presenti all'interno di un campione. E' una tecnica che ha molti vantaggi come alta sensibilità, natura non distruttiva, facile preparazione del campione ed alta velocità. È stata utilizzata per eseguire analisi qualitative e quantitative. Uno svantaggio di questa tecnica sta nell'analizzare campioni di piccole dimensioni poichè vi è l'impossibilità di adattare questi campioni alle procedure standard di una procedura analitica, infatti quando si tratta di microcampioni, viene utilizzato un sistema mono o policapillare perché la polvere convenzionale utilizzata per eseguire l'analisi XRD non è l'ideale per questo tipo di campioni.

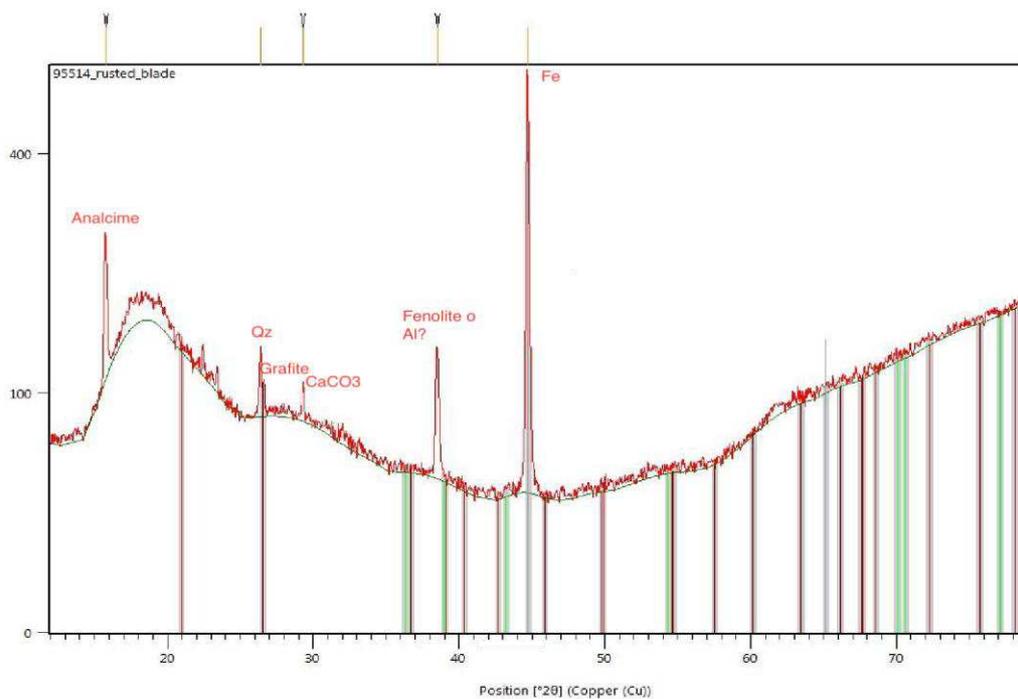


Figura 4. Analisi XRD su lama di specillo

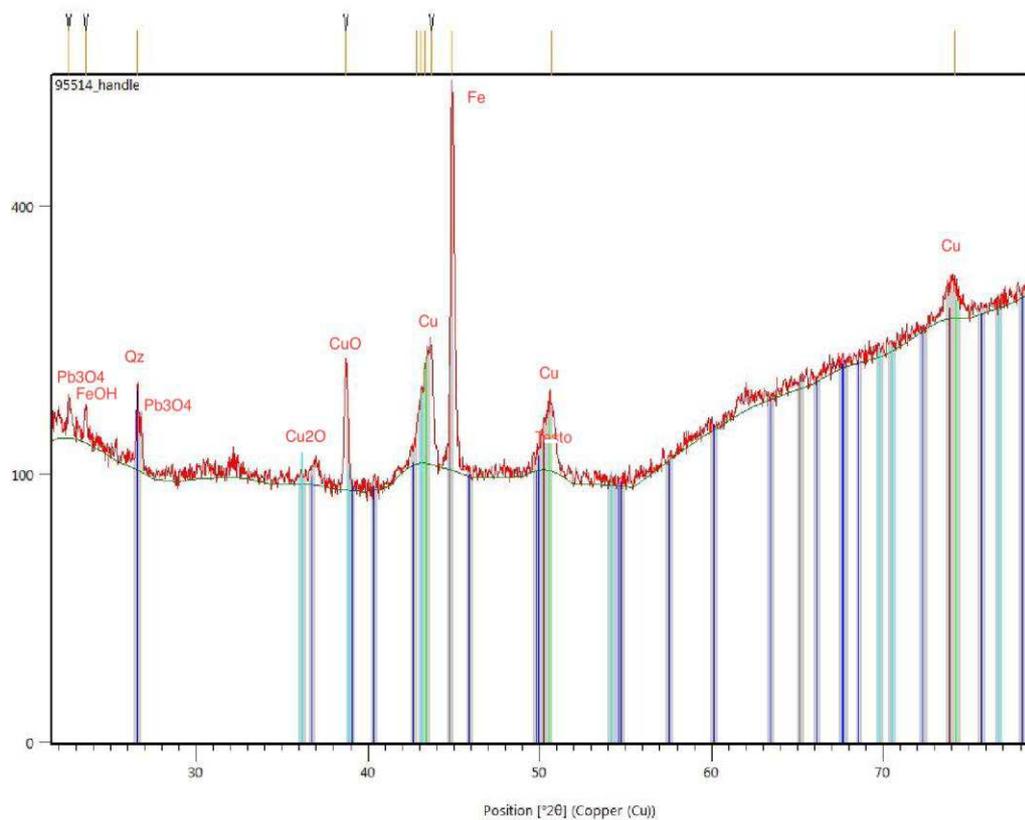


Figura 5. Analisi XRD eseguita sul manico dello specchio

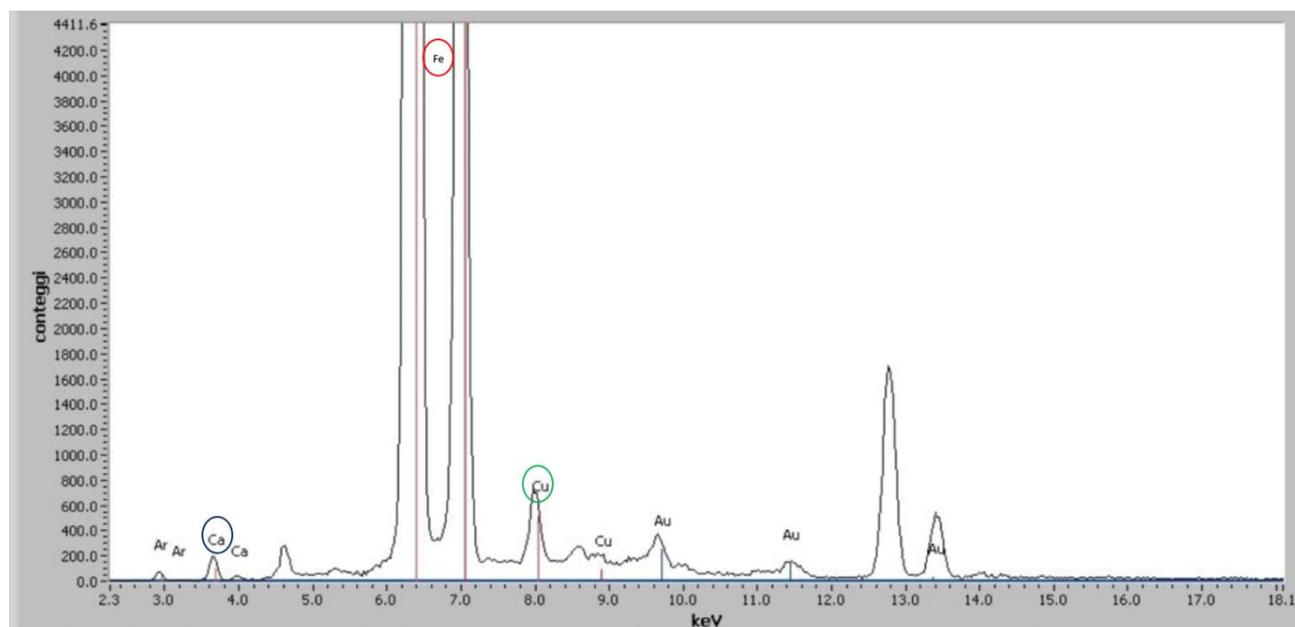


Figura 6. Analisi XRF eseguita sulla lama dello specchio

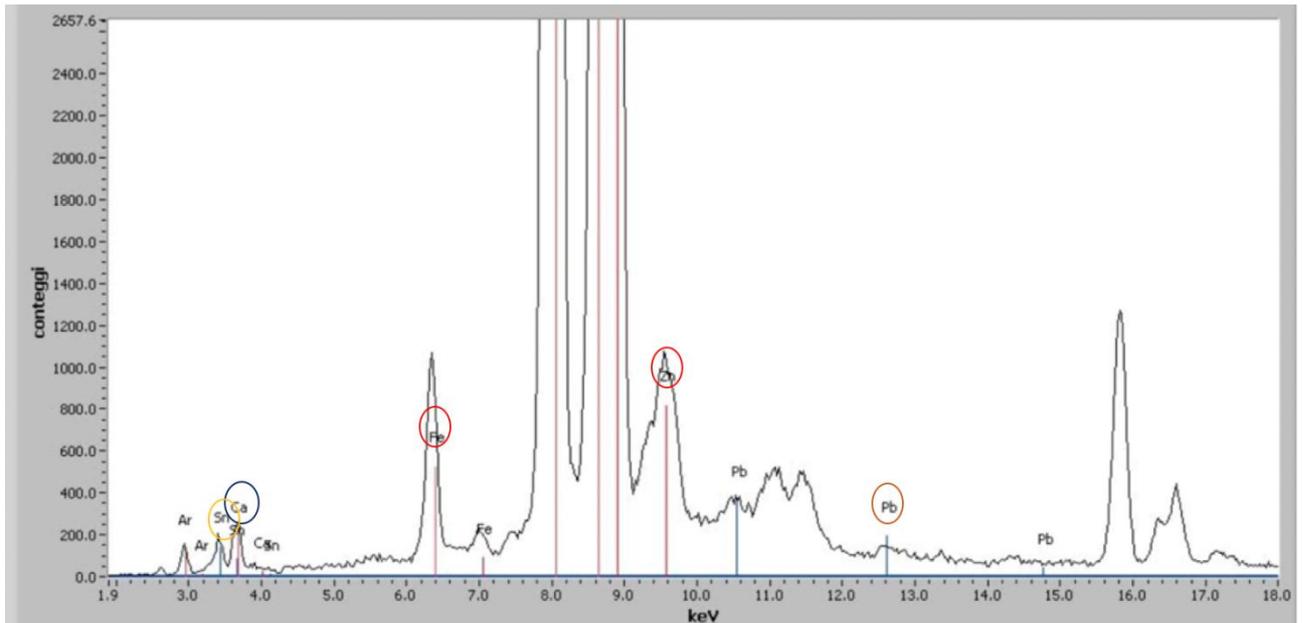


Figura 7. Analisi XRF eseguita sul manico dello specchio

La fluorescenza a raggi X (XRF) ha permesso l'identificazione di elementi chimici del manufatto metallico, eseguita utilizzando uno spettrometro portatile. Le informazioni ottenute provengono dagli strati superficiali del campione, cioè da quelli che la radiazione caratteristica secondaria emessa è in grado di passare. La radiazione del campione viene rilevata in funzione della sua energia (Energy Dispersive: ED-XRF). Con il sistema utilizzato, la radiazione di fluorescenza del campione è stata registrata da un rivelatore a stato solido SDD (Silicon Drift Detector) che ha permesso di identificare in un'unica misura tutti gli elementi rilevabili nel campione. Per le analisi di dispersione dell'energia, è stato utilizzato uno spettrometro portatile che utilizza tubi a raggi X a bassa potenza e rivelatori che non richiedono il raffreddamento con azoto liquido, accoppiato a un laptop.

L'intensità della radiazione emessa può essere correlata, in prima approssimazione, alla concentrazione degli elementi presenti nel campione nel punto irradiato.

Sullo **specillo** (Figura 3), di lunghezza 12.9 cm., è stato necessario effettuare due analisi di fluorescenza a raggi X poiché la lama e il manico risultavano, già ad occhio nudo, essere stati prodotti con materie diverse ed infatti dall'analisi XRF eseguita sulla lama (Figura 6) si evince che sia stata prodotta con le seguenti materie prime: ferro (Fe), calcio (Ca) e rame (Cu); mentre dall'analisi XRF eseguita sul manico (Figura 7) si evince che esso sia stato prodotto con le seguenti materie prime: rame (Cu), zinco (Zn), ferro (Fe), piombo (Pb) e stagno (Sn).

## CONCLUSIONI

Le analisi chimico-fisiche effettuate hanno fornito la giusta composizione chimica del manufatto metallico che, secondo la letteratura museale, risultava essere completamente in ferro, notizia in parte vera poichè la lama dello specchio in questione analizzata con la fluorescenza a raggi X ha confermato le notizie rinvenute dalla letteratura museale; mentre per quanto riguarda il manico dello specchio, esso non è in ferro, ma, secondo l'analisi XRF, la composizione chimica rivela la presenza di rame, zinco, ferro, piombo e stagno e rivela, dunque, la presenza di una lega binaria Cu - Zn (rame - zinco) che forma l'ottone. Questo risultato si è rivelato essere interessante poiché la presunta datazione dello specchio è risalente al IV-II sec a.C., ma il periodo in cui l'ottone comparve nell'area balcanica risale alla fine del I secolo a.C- I secolo d.C. (Bursak, 2022). Al contrario non è ancora presente nella area del Mediterraneo, zona di probabile provenienza del manufatto in esame. Alla luce di questi risultati, risulta necessario, dunque, eseguire un'analisi isotopica così da datare il manufatto nel giusto periodo e capire anche la provenienza esatta e le rotte commerciali.

Le analisi chimico-fisiche effettuate sono state fondamentali per determinare la composizione chimica sia del manufatto, sia dei processi di corrosione così da poter eseguire eventuali interventi di restauro e/o conservazione con un protocollo idoneo.

## BIBLIOGRAFIA

- Artioli G. (2010). *An Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science*. Oxford Univ. Press, New York. Scientific Methods and Cultural Heritage. p. 9; 553.
- Aceto M., (2005). *Dispensa per il Corso di Chimica Analitica per i Beni Culturali*, 56-57
- Avilia F., (1980). *Metalli e leghe metalliche*, MTC Ancient Metals, pages 3-4
- Balassone G., Mercurio M., Germinaro C., Grifa C., Villa I. M., Dimaio G., Scala S., de' Gennaro R., Petti C., del Re M. C., Langella A., (2018). *Multi-analytical characterization and provenance identification of protohistoric metallic artefacts from Picentia-Pontecagnano and the Sarno valley sites, Campania, Italy*. Measurement, Vol 128: 104-118
- Bernard M. C., Joiret S., (2003). *Understanding corrosion of ancient metals for the conservation of cultural heritage*. Electrochimica Acta. Vol 54: 5199-520
- Bianchi G., Mazza F. (1989). *Corrosione e protezione dei metalli*, terza edizione. Casa editrice Masson
- Bouchard M, Smith D. C., (2003). *Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass*. Spectrochimica Acta. Vol 59: 2247-2266
- Bursak D., Danielisova A., Magna T., Pajdla P., Mikova J., Rodovska Z., Strnad L., Trubac J., (2022). *Archaeometric perspective on the emergence of brass north of the Alps around the turn of the Era*. Scientific reports, 12:374
- Cabibbo M., (2018). *Leghe e metalli non ferrosi*. Società editrice Esculapio
- Campanella L., Colacchi Alessandri O., Ferretti M., Plattners S. H., (2009). *The effect of tin on dezincification of archaeological copper alloys*. Corrosion Scienze. Vol51: 2183-2191.
- Chauhan A, Singh B (2011). *X-Ray Powder Diffraction Studies to Accredit the Morphological Transformations in Hibiscus sabdariffa Graft-copolymers*. International Journal of Polymer Analysis and Characterization 16: 319-328.

- Chiavari C., Colledan A., Frignani A., Brunoro G. (2006). *Corrosion evaluation of traditional and new bronzes for artistic castings*. Materials Chemistry and Physics Volume 95, Issues 2–3, Pages 252–259
- Corsi J., Grazi F., Lo Giudice A., Re A., Scherillo A., Angelici D., Allegretti S., Barello F., (2016). *Compositional and microstructural characterization of Celtic silver coins from northern Italy using neutron diffraction analysis*. Microchemical Journal, Vol 126: 501-508
- Figueiredo E., Valario P., Araujo M. F., Senna-Martinez J. C., (2007). *Micro-EDXRF surface analyses of a bronze spear head: Lead content in metal and corrosion layer*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Vol 580: 725-727
- Frost R.L., (2003). *Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion*. Spectrochimica Acta, Vol 59: 1195-1204.
- Frost R.L., (2004). *Raman spectroscopy of some basic chloride containing minerals of lead and copper*. Spectrochimica Acta, Vol 60: 2071-2077.
- Giumilia-Mair A., (2005). *Archaeometallurgy: the contribution of mineralogy*. Industr. and Methods in Physics Research, Vol 239: 35-43
- Iacopini S., (2012). *Indagini analitiche su manufatti in argento del sito archeologico di Classe (Ravenna)*. ACADEMIA
- Ingo G.M., De Caro T., Ricucci C., Angelini E., Grassini S., Balbi S., Bernardini P., Salvi P., Bousselmi P., Ciringinoglu A., Gemer A., Gouda V. K., Al Jarrah O., Khossroff O., Mahdjoub Z., Al Saad Z., El-Saddik W., Vassilou P. (2006). *Uncommon corrosion phenomena of archaeological bronze alloys*. Appl. Phys, Vol 83: 581-588.
- MacLeod I.D., (1991). *Identification of corrosion products on non-ferrous metal artifacts recovered from shipwrecks*. Studies in Conservation, Vol 36: 222-234
- MacLeod, I.D., and N. A. North. (1979). *Conservation of Corroded Silver*. Studies in Conservation 24:165-170.
- Mata A.L., Camiero A., Neto M. M. M., Proneca L. A., Salta M. M. L., Mendoca H., Fonseca I. T. E., (2009). *Characterisation of five coins from the archaeological heritage of Portugal*. Journal of Solids State electrochemistry
- Parmeggiani G. (2003). *L'eypein senza Σαφεσ: Tucidide e la conoscenza del passato*. Ancient society Volume 33, pages 235-283.

- Pescatore T., Pieri P., Sabato L., Senatore M. R., Gallicchio S., Boscaino M., Cilumbriello A., Quarantiello R. & Capretto G. (2009) - *Stratigrafia dei depositi pleistocenico-olocenici dell'area costiera di Metaponto compresa fra Marina di Ginosa ed il Torrente Cavone (Italia meridionale): Carta Geologica in scala 1:25.000*. *Il Quaternario*, **22**(2), 307-323.
- Robbiola L., Tran T.T.M., Dubot P., Majerus M., Rahmouni K.(2008).  
*Characterisation of anodic layers on Cu–10Sn bronze (RDE) in aerated NaCl solution*.  
*Corrosion Science* Volume 50, Issue 8, Pages 2205–2215.
- Sabato L., Longhitano S., Cilumbriello A., Gioia D., Spalluto L., Kalb C. (2011).  
*Studio sedimentologico e dinamica marino-costiera del sistema litorale di Bosco Pantano di Policoro (Basilicata, Italia meridionale)*. *Rendiconti Online Società Geologica Italiana*, 17(:161-168).
- Videla H.A., (2002). *Prevention and control of biocorrosion*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 49 (4): 259-270.