

## RICERCHE SPETTROSCOPICHE SU ALCUNI OGGETTI DI ARGENTO

Queste ricerche spettroscopiche eseguite su frammenti di oggetti di argento iniziano una serie di particolari ricerche sui metalli (o sulle leghe metalliche) lavorati dagli Etruschi, le quali rientrano nel piano delle indagini a carattere naturalistico, previsto e stabilito dall'Istituto di Studi Etruschi.

L'analisi dei metalli e delle leghe metalliche può farsi, com'è noto, oltre che per via chimica, come d'ordinario, anche per via spettroscopica, in base allo studio delle radiazioni luminose visibili od ultraviolette, emesse dai vapori dei metalli stessi, in opportune condizioni di temperatura. Archi e scintille elettriche, (oltre a fiamme ordinarie ed ossidriche) sono i mezzi che comunemente permettono di ottenere nuvolette di vapori metallici incandescenti, con un consumo assolutamente trascurabile di sostanza (anche senza distaccare, qualora fosse necessario, nessuna particella dal campione in esame, cosa quest'ultima di grandissima importanza, quando si debbano esaminare pezzi di valore artistico od archeologico notevole).

Il vantaggio che l'analisi spettroscopica ha sulla comune analisi, oltre il trascurabile consumo di sostanza, è quello dell'estrema sensibilità, di gran lunga superiore alla sensibilità dei più fini mezzi chimici. Nel nostro caso, l'estrema finezza del metodo non costituisce una inutile perfezione inquantochè la parte più interessante del responso analitico, in una indagine eseguita per ragioni archeologiche, non è data dai normali componenti delle varie leghe metalliche, ma dai componenti accessori od occasionali, anche se presenti in quantità piccolissime od in minime tracce. Sono questi ultimi infatti che possono servire di guida nel raggruppare e confrontare i materiali studiati, in modo da poter stabilire fra questi le eventuali relazioni di analogia.

Bisogna tener presente inoltre che le proprietà fisiche di un metallo possono venir alterate grandissimamente unendo al metallo

stesso anche piccolissime quantità di un elemento diverso e che perciò, volendo eventualmente tener conto delle caratteristiche meccaniche dei metalli, è bene prendere in considerazione anche quelle che all'apparenza potrebbero esser valutate trascurabili impurezze.

Nessun metodo si presta meglio di quello spettroscopico in una ricerca di questo genere, per rapidità e sensibilità, ed in base a questo ho cominciato a studiare alcuni campioni di argento etrusco cercando di identificare con ogni cura tutti gli elementi presenti.

#### CAMPIONE DI ARGENTO N° 1

Il campioncino è costituito da un pezzetto di lamina dello spessore di circa 1 mm. e della superficie di 20 mm<sup>2</sup>. La forma è irregolare, il colore leggermente rossiccio, la cristallizzazione grossa. Il campione è tutto fessurato e si sbriciola con facilità.

Ho segato con molta cautela il campione (la parte segata di fresco è bianca splendente) ed ho fermato i due frammenti risultanti nei morsetti di un piccolo arco elettrico appositamente costruito. Ho alimentato l'arco con una corrente di poche amp. in modo da ottenere una fiammella di circa 1-1,5 mm. di lunghezza. La luce emessa è verde, brillantissima, come quella di tutte le leghe ricche di argento. Ho fotografato lo spettro emesso mediante uno spettrografo Hilger E. 1. montato in quarzo, nella regione compresa fra le lunghezze d'onda  $\lambda$  8.000 e  $\lambda$  3.200 I. A. Tempo di posa 6 minuti; lastra pancromatica Cappelli. Insieme allo spettro del metallo in esame ho fotografato quello del ferro per l'identificazione delle lunghezze d'onda.

Lo spettro ottenuto è ricco di qualche centinaio di righe; da un accurato esame di queste, delle relative lunghezze d'onda e delle singole caratteristiche ho riscontrato esser presenti nel campione i seguenti elementi:

Argento, stagno, piombo, rame, ferro, manganese, nikel, cromo, bismuto, calcio e sodio.

L'argento è l'elemento preponderante, le sue righe a  $\lambda$  3383 ed a  $\lambda$  3281 sono larghissime, intensissime e presentano vistosamente il caratteristico fenomeno dell'inversione (il quale nell'arco elettrico compare quando la massa dei vapori dell'elemento emettente è molto grande. Questo fenomeno non è comune a tutte le righe emesse nell'arco). Larghe ed intense sono pure le righe a  $\lambda$  4055 e  $\lambda$  4211-13 ed a  $\lambda$  5209 e  $\lambda$  5472-66; molto belle e bril-

lanti sono altre undici righe e ben visibili tutte le righe di minore importanza.

Stagno e piombo seguono l'argento in ordine di abbondanza, questi elementi si presentano con righe belle e brillanti:  $\lambda \lambda$  4524, 3801, 3330, 3262 ecc. lo stagno;  $\lambda \lambda$  4057, 3739, 3639, 3572 ecc. il piombo.

Il rame compare, nella regione studiata, con lo spettro al completo ed assai intenso; ma data la straordinaria sensibilità delle sue righe non si deve pensare che il campione contenga quantità molto grandi di questo elemento. È bene a questo proposito ricordare che all'analisi spettroscopica nessun campione di argento anche praticamente puro risulta esente da rame, a meno che non si tratti di un argento che ha subito particolari trattamenti allo scopo preciso di liberarlo da questo elemento. Inversamente il rame anche puro, non risulta mai spettroscopicamente esente da argento. Nel nostro caso particolare il rame appare in quantità assai superiore a quella delle comuni tracce, per cui lo si può effettivamente ritenere un componente della lega metallica in esame.

Il bismuto è poco abbondante e compare solo con le righe di maggior intensità.

Il ferro pure compare solo con le righe più intense, ma non è forse eccessivamente scarso. Essendo il campione studiato a grossa cristallizzazione, tutto fessurato e penetrato di una finissima polvere rossiccia (argilla, oca rossa, ossido di ferro?) non si può dire se il ferro faccia effettivamente parte della lega.

La presenza del manganese e del nickel è in genere collegata a quella del ferro, poichè tutti i campioni di ferro esaminati spettroscopicamente rivelano invariabilmente l'esistenza di questi due elementi in piccolissime tracce almeno; se non che il manganese, nel caso attuale, sembra più abbondante di quello che dovrebbe apparire se si trattasse di una semplice impurezza del ferro.

L'alluminio compare in tracce veramente minime, cosa che farebbe escludere la presenza di argilla nelle fessure del metallo (l'argilla come è noto è un silicato di alluminio). L'assenza assoluta del silicio convalida questa ipotesi.

Calcio e sodio compaiono con le righe più intense e più persistenti, inevitabili in ogni spettro.

Lo spettro contiene anche alcune debolissime righe del cromo.

Ho ricercato invano righe appartenenti allo zinco ed al cadmio.

In definitiva il metallo esaminato può esser considerato come

una lega argento-stagno-piombo-rame nella quale l'argento è l'elemento preponderantissimo.

La presenza del piombo si può ritenere normale, in un argento lavorato con mezzi primitivi.

Caratteristica di questa lega è la presenza dello stagno e l'assenza dello zinco.

#### CAMPIONE DI ARGENTO N° 2

*Frammento di un fermaglio a pettine trovato nella Tomba della « Perazzetta » - Marsiliana.*

Il fermaglio si trova al Museo Etrusco. Estratto in ottime condizioni restando esposto all'aria nella vetrina del Museo si è annerito ed in parte polverizzato; ripulito torna ad annerirsi ed a polverizzarsi. La polvere originata dal fermaglio è nero-violacea. Il fermaglio rimonta al VII sec. a. C. Il fenomeno è poco chiaro e nessuna possibile spiegazione si può dare in base alla semplice analisi qualitativa del metallo. Per l'analisi ho prelevato due denti già distaccati dal pettine ed un poco della polvere alla quale il fermaglio da origine.

I denti sono due bacchettine approssimativamente cilindriche, del diametro di circa 1,5 mm. e della lunghezza di 25 mm. tutte ricoperte da una crosta friabilissima.

Ho spezzato in due una delle bacchettine che convenzionalmente ho chiamato « campione di argento N° 2 », le ho fissate nei morsetti dell'arco elettrico costruito per l'esame del campione N° 1 ed ho acceso l'arco mantenendo esattamente le condizioni sperimentali adottate per la precedente analisi. L'arco anche in questo caso emette una vivissima luce verde. Ho fotografato lo spettro con uno spettrografo Hilger E. 1. montato in quarzo fra  $\lambda$  8.000 e  $\lambda$  3.200 con circa 6 minuti di posa, usando lastre pancromatiche Cappelli. Lo spettro è risultato assai ricco di righe e dall'esame di queste ho potuto stabilire l'esistenza dei seguenti elementi:

Argento, piombo, zinco, rame, ferro, bismuto, calcio e sodio.

L'argento è l'elemento preponderantissimo e si presenta esattamente come nel campione N° 1, con larghissime e brillantissime righe, (invertite la 3383 e la 3281).

Il piombo è assai scarso e compare con righe non troppo intense.

Lo zinco si presenta con le righe più intense soltanto, ma assai brillanti; si tratta di piccole quantità.

Il rame anche in questo caso è più abbondante di quello che per solito si nota nei campioni di argento.

Il ferro compare solo con le righe più intense. Il campione è esente da manganese, da nikel e da cromo (differenza col campione N° 1).

Il bismuto, sempre considerato come impurezza, è più abbondante che nel campione precedentemente esaminato.

Calcio e sodio compaiono con le righe più persistenti.

Alluminio e stagno sono risultati assenti (differenza col campione N° 1).

Il silicio è assente.

In definitiva il metallo esaminato può esser considerato come argento impuro per piombo, zinco, rame, (bismuto).

Caratteristica di questo campione è l'assenza dello stagno e la presenza dello zinco.

### — CAMPIONE DI ARGENTO N° 3

*Frammento di un fermaglio a pettine trovato nella Tomba della « Perazzetta » - Marsiliana.*

Ho esaminato spettroscopicamente, nelle stesse condizioni sperimentali adottate per l'analisi del campione N° 1 e del N° 2, l'altro dente del fermaglio a pettine di cui alla ricerca precedente. Questo dente proviene da una parte diversa del fermaglio da quella a cui fu prelevato il campione N° 2; si tratta di una bacchettina in tutto simile a quella già esaminata e l'ho chiamata, convenzionalmente, « campione di argento N° 3 ».

Lo spettro di questo è risultato in tutto identico a quello del campione N° 2; si tratta anche in questo caso di argento impuro per piombo, zinco, rame, (bismuto). Ho eseguito su questo campione uno spettro di scintilla, dal quale ho avuto semplicemente conferma dell'analisi già fatta.

G. Piccardi

## Righe identificate nei campioni di argento n.° 1 e n.° 2

Lunghezza d'onda $\lambda$ I. A.	Ele- mento	INTENSITÀ		Osservazioni	Lunghezza d'onda $\lambda$ I. A.	Ele- mento	INTENSITÀ		Osservazioni
		Campione N.° 1	Campione N.° 2				Campione N.° 1	Campione N.° 2	
5895,932	Na	1	1		4383,549	Fe	2	2	
5889,965	Na	2	2		4325,767	Fe	1	1	
5782,13	Cu	2	2		4311,05	Ag	2	3	
5751,51	Ag	4	4		4307,906	Fe	1	1	
5765,43	Ag	10	10		4275,13	Cu	2	2	
5218,21	Cu	3	3		4271,764	Fe	1	1	
5209,04	Ag	8	8		4226,728	Ca	4	4	
5153,24	Cu	2	2		4212,01	Ag	20	20	
5105,547	Cu	3	3		4187,046	Fe	1	1	
4874,18	Ag	2	2		4168,04	Pb	1	—	
4810,534	Zn	—	3		4143,420	Fe	1	0	
4722,7	Bi	0	?	Mascherata dalla riga Zn 4722 nel 2.o campione	4143,871				
4722,5					4132,060	Fe	0	—	
4722,2					4121,85	Bi	0	1	
4722,163	Zn	—	3	4121,52					
4680,140	Zn	—	2		4071,743	Fe	1	1	
4677,9	Ag	0	0		4063,4	Cu	2	2	
4668,54	Ag	4	4		4062,65				
4651,30	Cu	1	1		4062,448	Fe	2	2	
4615,9	Ag	0	1		4057,830	Pb	4	?	Mascherata dalla riga Ag 4055 nel 2.o campione
4587,000	Cu	0	1		4055,25	Ag	20	30	
4556,0	Ag	0	1		4045,814	Fe	2	1	
4539,7	Cu	0	1		4044,614				
4530,84	Cu	0	1		4034,489	Mn	0	—	
4524,74	Sn	4	—		4033,074	Mn	1	—	
4476,06	Ag	4	4		4030,760	Mn	1	0	
4454,780	Ca	0	1		4022,70	Cu	1	2	
4434,964	Ca	0	1		4019,64	Pb	2	—	
4415,128	Fe	0	0		4005,246	Fe	0	0	
4404,754	Fe	1	1		3981,6	Ag	3	4	

Lunghezza d'onda $\lambda$ I. A.	Ele- mento	INTENSITÀ		Osservazioni	Lunghezza d'onda $\lambda$ I. A.	Ele- mento	INTENSITÀ		Osservazioni
		Campione N.º 1	Campione N.º 2				Campione N.º 1	Campione N.º 2	
3968, 475	Ca	4	4		3683, 47	Pb	3	1	
3960, 537	Al	2	—		3682, 3	Ag	5	6	
3944, 025	Al	2	—		3671, 5	Pb	3	0	
3933, 670	Ca	4	4		3656	—	1	—	non identificata
3914, 45	—	0	2	} non identificate	3647, 844	Fe	2	2	
3907, 65	—	0	2		3639, 584	Pb	5	2	
3886, 284	Fe	1	1		3632, 042	} Fe	1	1	
3878, 575	Fe	1	0		3631, 465				
3872, 504	Fe	1	—		3624, 2	Cu	4	4	diffusa
3859, 913	Fe	2	1		3618, 769	Fe	1	1	
3840, 8	Ag	2	4		3608, 861	Fe	1	1	
3834, 225	Fe	2	1		3605, 330	Cr	0	—	
3827, 825	Fe	1	0		3602, 039	Cu	1	1	
3825, 884	Fe	2	1		3599, 136	Cu	1	1	
3824, 444	Fe	1	0		3596, 11	Bi	—	1	
3821, 182	Fe	2	1		3593, 48	Cr	0	—	
3815, 843	Fe	1	1		3586, 988	Fe	1	0	
3810, 7	Ag	5	6		3586, 115	Fe	0	—	
3801, 03	Sn	5	—		3585, 321	Fe	0	—	
3767, 194	Fe	1	1		3581, 195	Fe	2	2	
3763, 790	Fe	1	1		3572, 139	Pb	2	—	
3758, 235	Fe	2	1		3570, 102	Fe	2	2	
3749, 497	Fe	2	2		3566, 375	Ni	0	—	
3748, 264	Fe	1	1		3565, 584	Fe	2	2	
3745, 563	Fe	1	1		3558, 518	Fe	0	0	
3739, 95	Pb	3	0		3556, 833	Fe	0	0	
3737, 133	Fe	2	2		3542, 5	Ag	4	3	
3734, 867	Fe	2	2		3513, 820	Fe	0	1	
3727, 621	Fe	0	1		3501, 8	Ag	2	3	
3719, 935	Fe	2	2		3492, 962	Ni	0	—	
3710	Ag	2	3		3490, 575	Fe	1	1	
3706, 03	Ca	0	1		3475, 456	Fe	0	0	

Lunghezza d'onda $\lambda$ I. A.	Ele- mento	INTENSITÀ		Osservazioni	Lunghezza d'onda $\lambda$ I. A.	Ele- mento	INTENSITÀ		Osservazioni
		Campione N.º 1	Campione N.º 2				Campione N.º 1	Campione N.º 2	
3468,48	Ca	1	3		3330,60	Sn	4	—	
3465,863	Fe	0	0		3307,950	Cu	2	2	
3446,262	Ni	0	—		3305,5	—	2	2	non identificati
3440,612	Fe	1	1		3303,0	} Zn	2	—	
3414,77	Ni	0	—		3302,6				
3397,2	Bi	0	0		3382,32	Zn	—	—	mascherata da riga Ag 3380
3383,89	Ag	40	35	invertita	3380,67	Ag	40	40	invertita
3365,36	Cu	1	1		3273,964	Cu	4	4	
3345,5	} Zn	2	—		3263,33	Sn	5	—	
3345,0									
3337,846	Cu	1	1		3247,548	Cu	5	5	