

# INDAGINI ANALITICO-STRUTTURALI SU REPERTI METALLICI DI ETÀ PROTOSTORICA DELL'ITALIA CONTINENTALE: DATI E CONSIDERAZIONI PRELIMINARI SU UN PROGRAMMA DI RICERCA PILOTA <sup>1</sup>

(Con le tavv. LVIII-LXII f.t.)

## INTRODUZIONE

In Italia, gli studi sulla metallurgia pre e protostorica sono, come noto, assai poco sviluppati; basti solo ricordare che, fino ad ora, programmi di analisi su base numericamente rilevante e di ampia portata si devono in gran parte all'iniziativa di Istituti stranieri <sup>2</sup>.

L'organizzazione del «Colloquio Internazionale di Archeometallurgia» tenuto a Bologna nel 1988 <sup>3</sup> da parte dell'Istituto di Metallurgia dell'Università di Bologna, con la collaborazione dell'Istituto di Archeologia dello stesso Ateneo, esperienza unica nel panorama archeologico italiano ma confortata dall'alto numero di adesioni sia italiane che straniere, ha avuto il merito, tra l'altro, di far conoscere a molti studiosi l'attività, ormai quasi decennale dell'Istituto in questo settore <sup>4</sup>.

---

<sup>1</sup> Il presente lavoro costituisce una relazione preliminare dell'attività di ricerca su alcuni aspetti della metallurgia protostorica in Italia svolta nel triennio 1987-90 in collaborazione tra l'Istituto di Metallurgia della Facoltà di Chimica Industriale dell'Università di Bologna e la Soprintendenza Speciale al Museo Nazionale Preistorico Etnografico «L. Pigorini» di Roma; un particolare ringraziamento al prof. Giovanni Colonna per aver offerto la possibilità di pubblicarlo sulla rivista di *Studi Etruschi*, da sempre attenta a queste problematiche; si ringrazia M. Benedetti per la collaborazione fotografica. La ricerca è stata svolta nell'ambito del Progetto Finalizzato CNR «Chimica Fine».

<sup>2</sup> Arbeitsgemeinschaft für Metallurgie des Altertums di Stuttgart (S. JUNGHANS, E. SANGMEISTER e M. SCHRÖDER, *Studien zu den Anfängen der Metallurgie*, Berlin 1960-1974), Università di Cambridge (G. BARKER e E. SLATER, *The first Metallurgy in Italy*, BPI 80, 1971, pp. 183-212); da sottolineare anche la mancanza di notazioni a questo riguardo nelle edizioni dei materiali italiani dei Prähistorische Bronzefunde.

<sup>3</sup> *International Colloquium of Archaeometallurgy*. Bologna, Dozza Imolese, October 18th-21st, 1988, CLUEB Editrice, Bologna 1992.

<sup>4</sup> L. FOLLO, P. SPINEDI, G.L. GARAGNANI, *Indagini analitico-strutturali su oggetti etruschi in lamina di bronzo*, in *Atti del Secondo Congresso Internazionale Etrusco*, Firenze 1985, pp. 1641-1649; P.

Dopo una prima fase in cui lo studio è stato condotto su classi omogenee di oggetti di manifattura prevalentemente etrusca quali specchi, candelabri, vasellame (ciste, situle), le ricerche dell'Istituto di Metallurgia sono state rivolte all'approfondimento delle conoscenze relative alla metallurgia del rame durante l'età protostorica. Nel quadro delle collaborazioni avviate a questo scopo con varie Soprintendenze Archeologiche <sup>5</sup>, è stata attivata dal 1987 una proficua collaborazione anche con la Soprintendenza Speciale al Museo Nazionale Preistorico Etnografico «L. Pigorini», che per tradizione ha sempre mostrato attenzione a questo tipo di problematiche <sup>6</sup>, della quale si propongono i primi risultati.

## 1. METODOLOGIA DELLA RICERCA

Nell'ambito di una ricerca più ampia e complessa sulla metallurgia dell'età del bronzo italiana (minerali usati, processi di fusione e di realizzazione dei manufatti, ecc.) è stata avviata una prima fase mirata essenzialmente su oggetti «semplici» come «pani» e lingotti metallici.

Tale categoria di oggetti offre infatti la possibilità di ottenere indicazioni sui probabili minerali di partenza e, sulla base delle presenze chimiche caratterizzanti (ad esempio elementi chimici «pilota»), la loro localizzazione originaria, nonché sui livelli di affinazione raggiunti nel processo estrattivo ed infine, con sufficienti margini di sicurezza, di stabilire se in una data località si realizzava un processo a ciclo integrale o piuttosto si operava una semplice fusione o rifusione di pani per realizzare ad esempio leghe binarie o polinarie.

In questa prospettiva, particolare importanza è stata attribuita alla natura delle inclusioni (residui di minerale, ancora presente nel metallo) e di eventuali elementi «guida», accumulatisi all'interfaccia inclusione/matrice, ma non necessariamente identificabili in quest'ultima, perché in essa solo limitatamente solubili o perché presenti allo stato di composti. Occorre sottolineare che questo approccio analitico-strutturale, che non risulta essere stato sviluppato precedentemente da altri, è invece essenziale per comprendere, quando possibile, il chimismo dell'intero processo riduttivo originario (cioè il processo che ha portato al metallo), ma anche

---

SPINEDI, *Primi risultati di indagini analitico-strutturali su reperti metallici nel quadro dell'attività del Centro per lo Studio e la Conservazione di Manufatti di Interesse Archeologico e Artistico*, in *La formazione della città preromana in Emilia Romagna. Atti del Convegno di studi, 1985*, Bologna 1988, pp. 289-299.

<sup>5</sup> Soprintendenza Archeologica per l'Etruria Meridionale e Soprintendenza Archeologica di Sassari e Nuoro; si ringraziano i Soprintendenti Archeologi Prof.ssa Paola Pelagatti e dott.ssa Fulvia Lo Schiavo per l'interesse dimostrato all'iniziativa e per aver messo a disposizione i materiali per la ricerca. Si prevede, in tempi brevi, di completare la raccolta dei dati di tutto il materiale analizzato.

<sup>6</sup> Desideriamo esprimere la nostra gratitudine al dott. Giovanni Scichilone che, nella sua qualità di Soprintendente, ha favorito in ogni modo questa collaborazione.

per chiarire l'avvento di reazioni chimiche successive che portino alla comparsa di nuove fasi all'interfaccia dei grani del metallo base. Occorre tuttavia tener presente che a volte la complessità dei sistemi indagati rende difficile, se non impossibile, avanzare ipotesi su ciò che è effettivamente avvenuto.

In questo tipo di indagine, particolarmente utili si sono rivelate le tecniche di microscopia ottica (MO) ed elettronica a scansione (SEM), con analisi localizzata mediante microsonde EDS e WDS.

L'esame al microscopio ottico permette di studiare le caratteristiche microstrutturali di ogni materiale metallico in rapporto alla composizione chimica e ai trattamenti meccanici e termici subiti. È infatti possibile valutare la dimensione dei grani e la loro uniformità dimensionale, il grado di incrudimento o di ricristallizzazione, la presenza di determinate fasi e le omogeneità di distribuzione nella matrice, la presenza di precipitazioni all'interno e al brodo dei grani, la presenza di cricche o porosità, ecc. Poiché qualsiasi manufatto conserva non solo il ricordo delle tecniche di lavorazione ma anche, almeno a livello di impurezze, un preciso ricordo del minerale dal quale sono state ottenute le materie prime, è possibile individuare le probabili provenienze (minerale → metallo puro → lega → oggetto finito) allo scopo di chiarire il gioco degli scambi, le possibili vie preferenziali di percorrenza delle materie prime, i presupposti genetici delle stesse operazioni metallurgiche.

La microscopia elettronica a scansione (SEM) con analisi localizzata mediante microsonda EDS e WDS consente, rispetto ad altri sistemi di analisi che forniscono solo informazioni massive, un esame più particolareggiato. È infatti possibile individuare la distribuzione spaziale, la natura e la composizione delle inclusioni; l'andamento della concentrazione e dello stato di combinazione di un particolare elemento (per esempio se libero, nella forma di ossido o di solfuro); è possibile anche individuare un processo implicante riduzioni (o ossidazioni), eventualmente solo parziali, e quindi la definizione di tipiche situazioni di stati di «fuori equilibrio» ed eventuali accumuli di alcune specie chimiche solo in corrispondenza di dati elementi, cioè una distribuzione selettiva di determinati componenti in rapporto a specifici effetti attrattivi o, viceversa, repulsivi tra loro; infine, è possibile rilevare la presenza sistematica di un particolare elemento solo in un ben definito gruppo di campioni.

Per eseguire le osservazioni al microscopio metallografico, i campioni, costituiti da piccoli frammenti di materiale, devono essere preparati mediante levigatura con carte abrasive a granulometria decrescente e lucidatura ai panni con paste diamantate. In seguito vengono attaccati chimicamente con un opportuno reattivo <sup>7</sup> per evidenziare la microstruttura.

---

<sup>7</sup> Si tratta di una soluzione composta di 2 g di FeCl<sub>3</sub>, 5 ml di HCl, 30 ml di acqua e 60 ml di alcol etilico.

## 2. ANALISI DEI CAMPIONI

La scelta degli oggetti da sottoporre ad analisi è stata indirizzata su alcuni ripostigli dell'Italia centrale e settentrionale per i quali, oltre ad un'ampia campionatura dei materiali raccolti da L. Pigorini per il Museo Preistorico di Roma, si poteva contare su nuovi dati relativamente alla cronologia, composizione e alla distribuzione di alcune fogge particolari.

A) Ripostiglio di PIANO DI TALLONE (GR)<sup>8</sup>

Si compone di oggetti finiti (interi, spezzati e frammentari) e di lingotti e panelle. Tra gli oggetti finiti sono presenti asce ad alette del tipo Pertosa<sup>9</sup> (un esemplare) e del tipo *ad alette con lama e margini rientranti con spigolo mediano* (un esemplare integro, l'unico del ripostiglio, ma con il taglio consunto<sup>10</sup>, ed un frammento di lama, *fig. 1, 1, 4*), un frammento di falchetto ed un coltello del tipo Matri; tra i lingotti, oltre alle panelle del tipo piano-convesso, sono presenti pani a forma di ascia<sup>11</sup>, *fig. 1, 2-3, 5*. Si tratta dunque di un ripostiglio di lunga durata (da una fase finale del Bronzo recente al secondo orizzonte dei ripostigli del Bronzo finale) che mostra marcati contatti, nei tipi più antichi (pani ad ascia e coltello tipo Matri), con l'area settentrionale.

## Campione PT 4: pane ad ascia.

L'osservazione al microscopio ottico rivela una struttura con numerose dendriti di piccole dimensioni. Le inclusioni risultano molto numerose e di due tipi (*fig. 5 A, tav. LVIII*), generalmente accoppiate tra loro, ed in prossimità delle dendriti. Le analisi EDS e/o WDS localizzate chiariscono che:

— la matrice (dendritica) è costituita da bronzo in fase  $\alpha$  (spettro EDS di *fig. 5 B, tav. LVIII*).

<sup>8</sup> R. PERONI, *Ripostigli del Grossetano*, in *Inventaria Archaeologica, Italia*, 2.I.4, Firenze 1961; A.M. BIETTI SESTIERI, *The metal industry of continental Italy*, *ProcPrehSoc*, XXXIX, 1973, p. 390; E. PELLEGRINI, *Nuovi dati su due ripostigli dell'età del bronzo finale del Grossetano: Piano di Tallone e 'tra Manciano e Samprugnano'*, *BPI*, 82, 1992, pp. 341-360 (in questo articolo si propone di individuare un gruppo di oggetti riferibili al Bronzo recente costituito, oltre che dal coltello tipo Matri, dalla serie dei pani ad ascia).

<sup>9</sup> G.L. CARANCINI, *I ripostigli dell'età del Bronzo finale*, in *Atti della XXI Riunione Scientifica IIPP*, Firenze 1977 (1979), p. 633, *tav. 2*.

<sup>10</sup> Per l'attribuzione al ripostiglio di questo esemplare precedentemente ritenuto sporadico cfr. PELLEGRINI, *BPI*, *art. cit.*.

<sup>11</sup> Si tratta di asce non funzionali per l'imperfezione della fusione e con le due facce non coincidenti; a questa stessa categoria devono essere ricondotti due oggetti, di cui uno in *fig. 1,5*, attribuiti precedentemente a scuri ad occhio del tipo Zinzulusa: G.L. CARANCINI, *Le asce nell'Italia continentale*, *PBF*, IX.12.II, München 1984, nn. 4266-4267: cfr. PELLEGRINI, *BPI*, *art. cit.*, note 22-23.

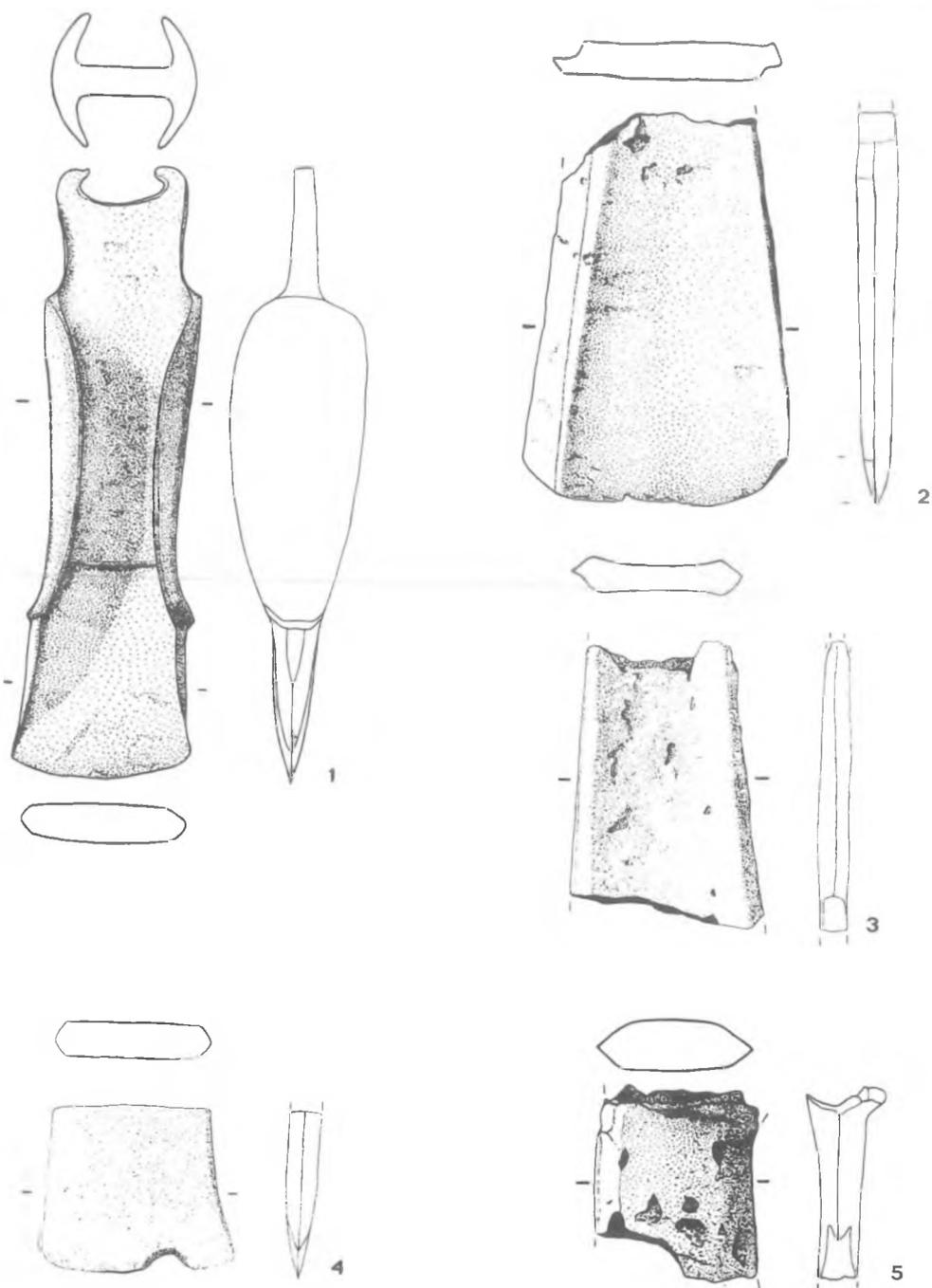


fig. 1 - Ripostiglio di Piano di Tallone (GR), scala 1:2, Museo L. Pigorini.

- negli spazi interdendritici è presente la fase  $\delta$  (Cu-Sn);
- sono presenti ossidi di Pb e solfuri di solo Cu.

Campione PT 6: panella piano-convessa

L'analisi al microscopio ottico rivela l'estesa presenza di un precipitato di notevoli dimensioni (*fig. 6 A, tav. LVIII*); associate ad esso si notano, in quantità minore, inclusioni più piccole e di diverso colore. Lo spettro EDS relativo alle aree scure nella *fig. 6 A, tav. LVIII* attesta che si tratta di solfuri di Cu (*fig. 6 B, tav. LVIII*); un'ulteriore conferma deriva dall'analisi WDS, come mostrano le mappe RX di S e Cu (*fig. 6 C e 6 D, tav. LVIII*). Quest'ultima evidenza anche la natura della matrice che risulta essere di Cu. Infine la mappa RX del Pb (*fig. 6 E, tav. LIX*) è in grado di confermare che i grossi precipitati (*fig. 6 A, tav. LVIII*), sono ossidi di piombo e che questo elemento è presente, nella matrice, in quantità decisamente trascurabili.

B) Ripostiglio «TRA MANCIANO E SAMPRUGNANO» (GR) <sup>12</sup>

Rinvenuto in una località imprecisata della provincia di Grosseto tra i centri di Manciano e Samprugnano, probabilmente nei pressi di Saturnia <sup>13</sup>, non lontano quindi dal luogo di ritrovamento del precedente complesso. Anche in questo caso, recenti ricerche hanno permesso di integrare la composizione fino ad ora nota con alcuni esemplari conservati presso il Museo Civico di Grosseto <sup>14</sup>. Il ripostiglio, di cui una parte è andata probabilmente dispersa, si caratterizza per la presenza di numerosi frammenti di pani di un tipo particolare denominato, per la caratteristica forma, «a piccone» <sup>15</sup>, *fig. 2,1-3*, e di palette con innesto a cannone, *fig. 2,7*. Sia i pani a piccone che le palette con innesto a cannone sono tipi caratteristici dell'Italia settentrionale; entrambi sono attestati, in particolare, nell'insediamento di Frattesina di Fratta Polesine dove è presente anche una forma di fusione per le palette <sup>16</sup>. Da segnalare ancora la presenza di una forma di fusione in metallo per ascia ad alette <sup>17</sup>, *fig. 2,4-6*, e una serie di capocchie di spilloni a rotella. Su alcuni oggetti è stata riscontrata la presenza di tracce di ferro.

<sup>12</sup> L. PIGORINI, *Antichi pani di rame e di bronzo da fondere rinvenuti in Italia*, BPI, XXI, 1895, p. 5 e sgg.; R. PERONI, *Ripostigli del Grossetano*, in *Inventaria Archaeologica, Italia*, 2.1.5, Firenze 1961; PELLEGRINI, BPI, *art. cit.*, p. 348.

<sup>13</sup> PELLEGRINI, BPI, *art. cit.*, p. 348.

<sup>14</sup> E. PELLEGRINI in *Museo di Preistoria e Protostoria della Valle del fiume Fiora*, a cura di N. Negroni Catacchio, Manciano 1988, p. 64, *tav. 30*.

<sup>15</sup> PELLEGRINI, BPI, *art. cit.*; E. PELLEGRINI, *Aspetti regionali e relazioni interregionali nella produzione metallurgica del Bronzo finale nell'Italia continentale: i ripostigli con pani a piccone*, in *Atti dell'International Colloquium* *cit.*, pp. 589-603.

<sup>16</sup> Cfr. note 38-39.

<sup>17</sup> Si tratta della porzione quasi intera di una valva e di un frammento dell'altra: cfr. PELLEGRINI BPI, *art. cit.*; in un primo momento la forma era stata considerata pertinente ad uno scalpello

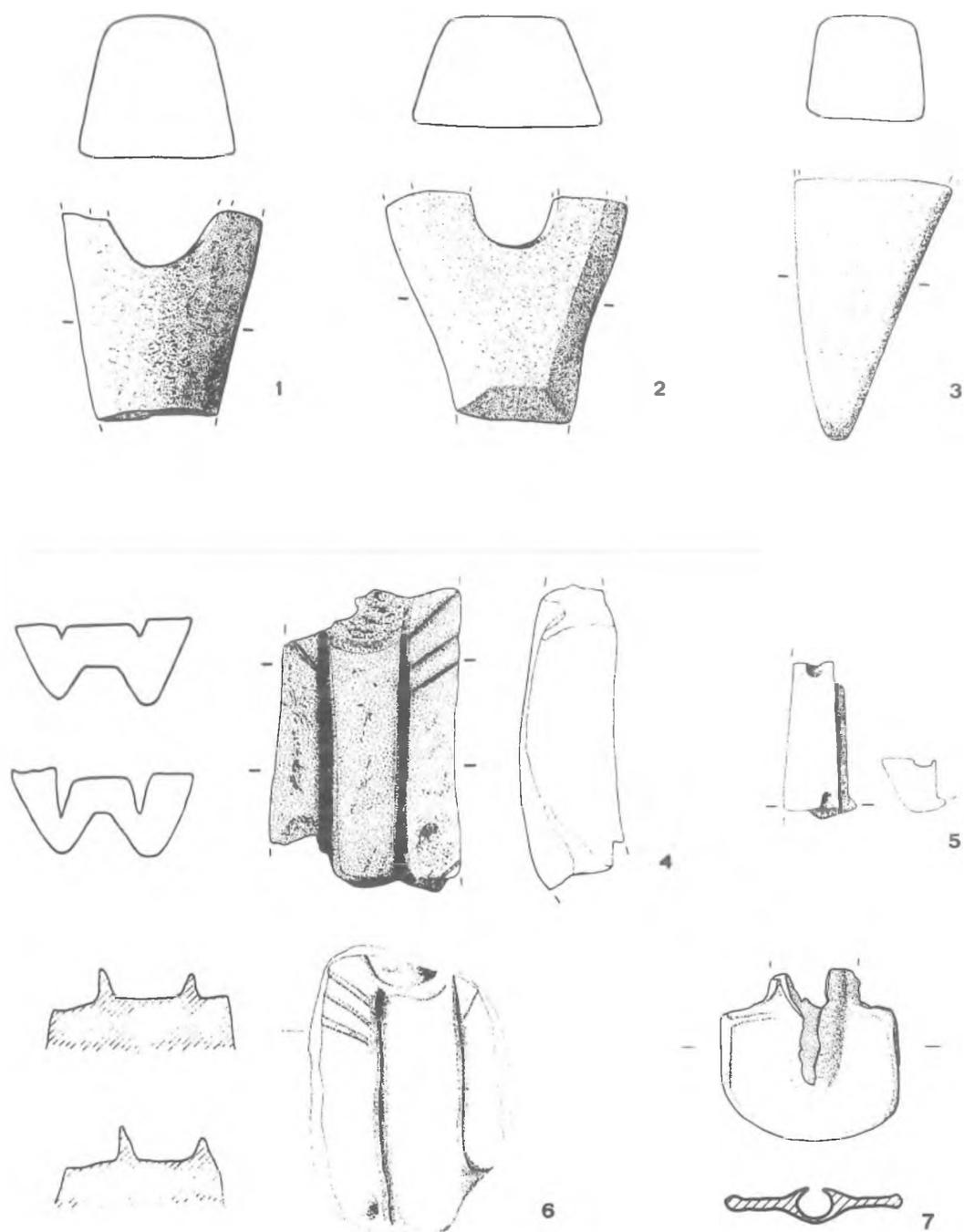


fig. 2 - Ripostiglio tra Manciano e Samprugnano (GR), scala 1:2; 1-3) Museo di Grosseto; 4-5, 7) Museo L. Pigorini.

Per quanto riguarda la datazione, la cronologia dei «pani a piccone» italiani era posta tradizionalmente in un momento terminale dell'età del bronzo finale<sup>18</sup> ma, sulla base di nuove indagini, la loro comparsa può essere ora fatta risalire alla piena età del bronzo finale<sup>19</sup>.

Campione MS, V: frammento di paletta con innesto a cannone.

L'osservazione in microscopia ottica rende visibile un marcato dendritismo ed un numero rilevante di inclusioni; queste ultime hanno una caratteristica forma «a fiore» (*fig. 7 A, tav. LIX*). L'osservazione al microscopio elettronico a scansione, effettuata ad un maggior ingrandimento, mostra che in realtà sono presenti più fasi di quelle osservabili all'ottico. La fase che al microscopio ottico appare più scura, nell'immagine al SEM appare chiara e composta da due fasi (*fig. 7 B, tav. LIX*). La successiva analisi con microsonda EDS ha permesso di definire la composizione, a livello quantitativo o semiquantitativo, della matrice, delle inclusioni e delle fasi presenti. La matrice (dendritica) è sostanzialmente di Cu, pur contenendo piccole quantità di Ni. Le inclusioni «a fiore» sono solfuri di Cu contenenti piccole quantità di Sb, Fe, Ni (*fig. 7 C, tav. LIX*). La fase indicata da A nella *fig. 7 B* di *tav. LIX* è una lega di Cu, Ni, Sb, con impurezze di Mg, Co, Fe e Sn. La fase che appare più scura (B in *fig. 7 B* di *tav. LIX*) è viceversa ricca di Co, Fe, Mg ed ha un contenuto di Cu, Ni, Sb e Sn minore rispetto alla precedente. Nessuna di queste due fasi contiene zolfo.

Campione MS, 2: frammento di panella.

Il campione presenta numerose fasi distinte; mediante microsonda elettronica WDS è stato possibile determinare un'elevata presenza di ossidi di Fe e, in minor misura, di solfuri di Cu (rispettivamente neri e grigi nell'immagine al SEM di *fig. 8 A, tav. LIX*; le mappe RX delle *figg. 8 B, tav. LIX*; *8 C, 8 D, tav. LX*, chiariscono la natura delle diverse fasi. Da notare che i solfuri presenti non sono tutti di solo Cu; nel campione si trovano infatti anche solfuri misti di Cu e Fe associati a noduli di

e ad asticelle appuntite: cfr. R. PERONI, *Ripostigli ...* 1961, 2.5, n. 53; benché tipologicamente diverso, l'esemplare richiama quello di Casalecchio, anch'esso metallico (cfr. BIETTI SESTIERI, *The metal industry ... art. cit., tav. XLII*).

<sup>18</sup> R. PERONI, *Ripostigli ...* 2.1.5, scheda n. 10; M. DE MIN, A.M. BIETTI SESTIERI, *I ritrovamenti protostorici di Montagnana: elementi di confronto con l'abitato di Frattesina*, in *Atti XXI Riunione IIPP*, cit., p. 213.

<sup>19</sup> La possibilità di una nuova cronologia dei «pani a piccone» era stata presa in considerazione a proposito del riesame del ripostiglio 'tra Manciano e Samprugnano' (PELLEGRINI, *BPI, art. cit.* dove sono espone, per la prima volta nel dettaglio, le osservazioni a favore di un rialzamento della cronologia della classe); con questa datazione concorda ora anche R. Peroni, che colloca tutti i ripostigli contenenti «pani a piccone» nella piena età del bronzo finale: cfr. R. PERONI, *Protostoria dell'Italia continentale*, Roma 1989, p. 88.

Fe puro (se si trascurano tracce di Co). Ciò è evidente dalle mappe RX di Fe, Cu, S (*fig. 8 F, G, H, tav. LX*) relative alla micrografia al SEM di *fig. 8 E, tav. LX*.

Campione 3070. 1: forma di fusione.

Al microscopio ottico il campione mostra una struttura dendritica e una matrice disomogenea. L'analisi localizzata ha evidenziato una matrice di Cu con tracce di Sb. È stata inoltre rilevata la presenza di diverse fasi, delle quali alcune prevalentemente ricche di Mg e Co, altre invece prevalentemente ricche di Sb e Ni. Sono inoltre presenti solfuri di rame ed ossidi di piombo.

La presenza del nichel, che innalza il punto di fusione del rame, in aree ben delimitate e circoscritte e non in lega con esso, rende probabile un utilizzo effettivo della matrice per ricavarne oggetti. Inoltre la presenza di ossido di piombo può far ipotizzare l'utilizzo di galena.

#### C) Ripostiglio di GROTTA SANTO STEFANO (VT) <sup>20</sup>

Ripostiglio rinvenuto in una località vicino Viterbo e quindi relativamente vicina ai due precedenti. Il ripostiglio si componeva di panelle e diversi tipi di asce; è stato datato al secondo orizzonte del Bronzo finale: ca. XI sec. a.C. <sup>21</sup>.

Campione GSS IV: frammento di pannello piano convesso.

All'esame al microscopio ottico appare evidente la grandissima quantità di inclusioni di diverso tipo e con dimensioni assai variabili (*fig. 9 A, tav. LXI*). La micrografia di *fig. 9 B, tav. LXI* mostra un ingrandimento al SEM delle inclusioni di *fig. 9 A, tav. LXI*. Le diverse dimensioni sono correlabili alla differente composizione: la microanalisi EDS e WDS ha infatti consentito di stabilire che le inclusioni più piccole sono solfuri misti di Cu e Fe, ad alto contenuto di Fe (*fig. 9 D, tav. LXI*), mentre quelle più grandi sono solfuri di solo Cu (*tav. 9 E, tav. LXI*). La matrice è risultata essere una lega di Cu e Fe, con un contenuto di Fe non certo trascurabile. La mappa RX del Fe mostra come il contenuto di questo elemento decresca passando dal solfuro misto alla matrice (*fig. 9 C, tav. LXI*).

#### D) Ripostiglio di CASALECCHIO (Rimini) <sup>22</sup>

Molti degli oggetti appartenenti a questo ripostiglio sono andati dispersi, i rimanenti sono suddivisi tra il Museo di Rimini e il Museo L. Pigorini. Origina-

<sup>20</sup> M.S. DE ROSSI, *Pezzi d'aes rude di peso definito e le asce di bronzo adoperate come valore monetale*, Roma 1886.

<sup>21</sup> CARANCINI, *I ripostigli ...*, art. cit., p. 632, fig. 1.

<sup>22</sup> A.M. BIETTI SESTIERI, *The metal industry ...* art. cit., pp. 394-95.

riamente si componeva di ca. 41 kg., 24 dei quali – probabilmente tutti frammenti di panelle – furono venduti all'epoca della scoperta ad un «ramaio» e rifusi.

Tra gli altri oggetti sono presenti alcuni tipi di ascia legati all'area centro-settentrionale. Da segnalare anche l'insolito strumento con lama sottile e un martello probabilmente usato per la lavorazione di lamine in bronzo e, infine, la presenza di una forma di fusione in metallo per ascia ad alette come a Manciano/Samprugnano<sup>23</sup>. Databile al secondo orizzonte del Bronzo finale: ca. XI sec. a.C.

Campione Cs, 8: panella piano convessa

Ad un esame macroscopico si nota la presenza di una grande quantità di ossidi di ferro sulla superficie, caratteristica questa che si ritrova su alcuni oggetti del ripostiglio di Manciano-Samprugnano. All'esame metallografico mostra una forte porosità, numerosi precipitati ed inclusioni (*fig. 10 A, tav. LXI*). Il microscopio elettronico a scansione permette un'analisi più dettagliata: la micrografia di *fig. 10 B, tav. LXII* evidenzia la complessità del campione. L'analisi WDS ed EDS ha consentito di distinguere tutte le fasi presenti determinandone la natura. Le mappe RX di Cu, Fe, Pb, S, O (rispettivamente in *fig. 10 C-G, tav. LXII*, permettono di affermare che:

— la matrice è essenzialmente di Cu, contenendo solo piccole quantità di Fe e Pb;

— sono presenti solfuri misti di Cu e Fe, a tenore di ferro variabile;

— sono presenti ossidi di Fe, quasi sempre associati ai solfuri;

— sono presenti ossidi di Pb; il Pb si trova anche, in minore quantità, in alcuni ossidi di Fe.

In definitiva, ogni mappa permette di dare indicazioni sull'andamento qualitativo delle diverse fasi presenti all'interfaccia e del presumibile contenuto dell'elemento stesso. Occorre notare che gli ossidi di Fe sono molto numerosi anche nella zona corticale.

L'analisi con microsonda EDS ha mostrato la presenza di Sb in un precipitato distribuito su tutto il campione (presumibilmente ai bordi dei grani). La mappa RX dell'ossigeno permette di asserire che questo tipo di precipitati sono ossidi di antimonio.

E) Ripostiglio di MADRIOLO (UD)<sup>24</sup>

Ripostiglio composto esclusivamente da pani e panelle della foggia piano-convessa e a piccone, *fig. 3,1*. La datazione, in mancanza di oggetti finiti, si deve appoggiare a quella di «Manciano-Samprugnano»: secondo orizzonte del Bronzo finale, ca. XI sec. a.C.

<sup>23</sup> Cfr. BIETTI SESTIERI, *The metal industry ... art. cit.*, *fig. 9.8, 11 e tav. XLII* rispettivamente.

<sup>24</sup> L. FIGORINI, *Antichi pani*, *art. cit.*

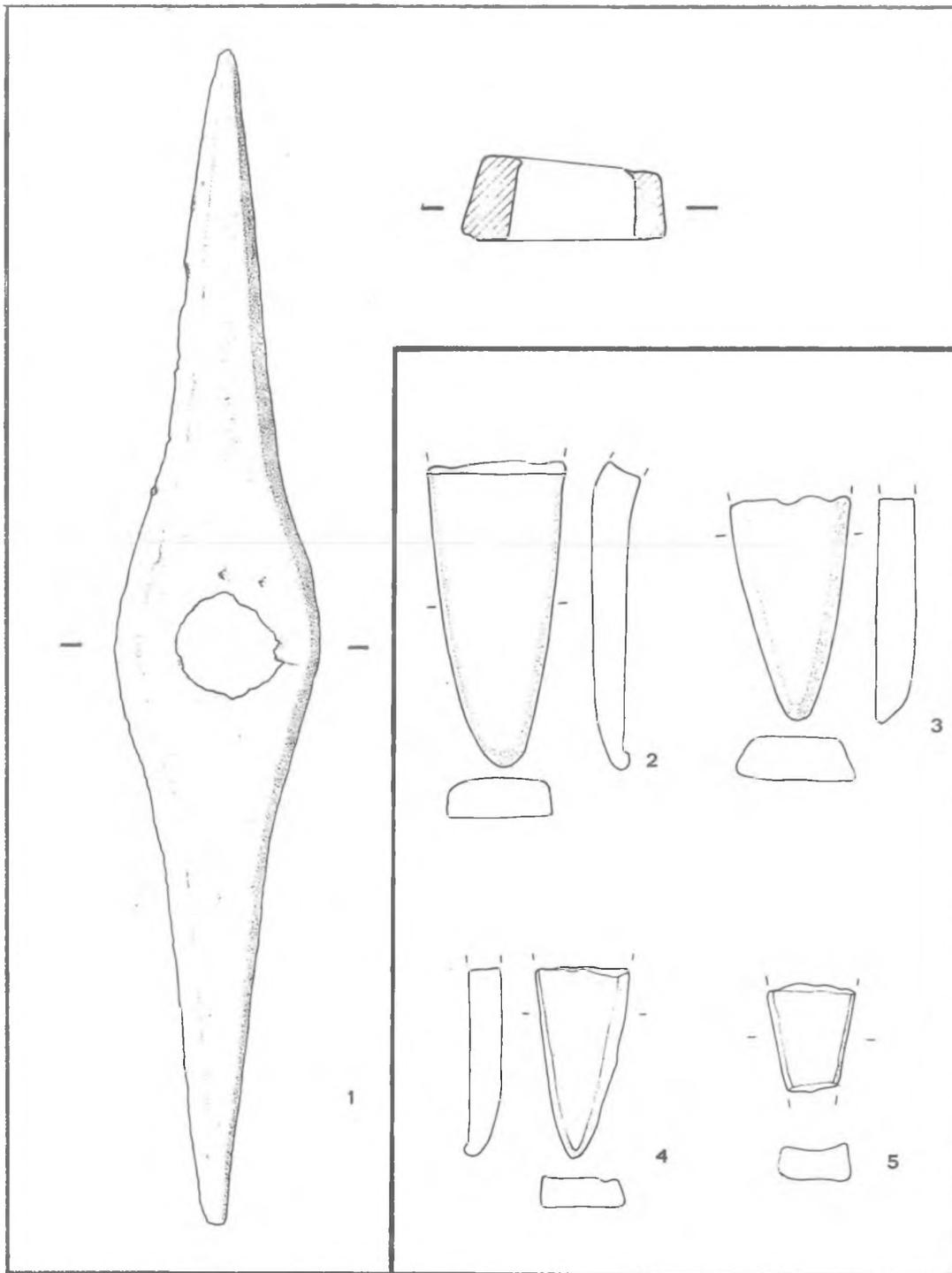


fig. 3 - Pani a piccone dai ripostigli di: 1,4) Madriolo; 2) Enkòmi; 3) Marsia; 5) tra Manciano e Samprugnano.

Campione Md, 5: pane a piccone

L'analisi metallografica ha evidenziato la presenza di più fasi. L'esame RX mediante microsonda WDS ha rilevato trattarsi di bronzo. Tuttavia la matrice presenta, oltre a Cu e Sn, un'elevata quantità di Fe e bassi tenori di Sb. Sono presenti aree di Fe contenenti Co e Ni come elementi di lega; in essi non è stata riscontrata la presenza di zolfo e rame. Lo zolfo si trova invece in altre inclusioni, non molto numerose e che appaiono di colore più scuro al microscopio ottico: si tratta di solfuri misti di Cu e Fe. Infine, si osservano numerosissimi precipitati chiari di ossido di Pb, distribuiti in modo abbastanza regolare su tutto il campione.

Campione Md, 1: pane a piccone.

L'osservazione al microscopio ottico rivela la presenza di solfuri e ossidi. Sono state evidenziate: a) una fase composta da Fe, Co e Ni ad altissima percentuale di ferro; b) solfuri misti di rame e ferro; c) ossidi di ferro. La matrice risulta essere di solo rame con tracce di nichel e antimonio. Molto ferro è presente anche nella zona corticale del frammento rendendo così plausibile che questo, sotto forma di qualche suo minerale, sia stato usato come agente scorificante. È stata riscontrata la presenza di una fase, segregata ai bordi dei grani, ricca in Ni, Fe, Mg, Co e Sb.

#### CONCLUSIONI

Le osservazioni generali che è possibile ricavare dall'insieme delle analisi possono essere così riassunte:

1 - In tutti i campioni di panelle esaminati è stata notata la presenza di inclusioni costituite da solfuri di rame e/o di rame e ferro. Questo attesta che il metallo è stato ottenuto, con ragionevole probabilità, a partire da *minerali solforati*: è difficile poter dire con certezza quale sia stato il minerale di partenza, tuttavia è possibile che, nel caso di presenza di inclusioni costituite unicamente da solfuri misti, il minerale base sia stata la calcopirite, particolarmente ricca in solfuro di rame; in presenza di entrambi i tipi di solfuri, di solo rame e misti, potrebbe essere stato utilizzato un miscuglio di minerali solforati di rame e calcopirite; ciò sembra plausibile soprattutto nel caso del campione «Grotte Santo Stefano», IV, date le dimensioni relative dei due tipi di solfuri qui presenti.

2 - La presenza di solfuri residui è, in ogni caso, indice di un processo riduttivo non totalmente compiuto; il fatto che simili situazioni siano comuni a panelle e lingotti di diversa provenienza e cronologia, induce a pensare che derivassero da una consapevole scelta. Infatti è chiaro che un lingotto, costituito da una matrice in cui sono distribuiti noduli di solfuri (rame nero) è reso inevitabilmente fragile e quindi facilmente frammentabile.

3 - La presenza di *ossidi di ferro* nei campioni contenenti solfuri misti (Madiolo, 5; Casalecchio, 8; Manciano/Samprugnano, 2) è indizio chiaro della raggiunta consapevolezza degli antichi metallurghi della necessità di un arrostimento preventivo del minerale solforato, per estrarre da esso il rame metallico. D'altra parte, l'ossido di ferro potrebbe derivare da un'aggiunta intenzionale effettuata allo scopo di eliminare il materiale di scarto (ganga silicea) sotto forma di scoria fusa. Infine, nel caso di soli solfuri di rame, l'ossido di ferro potrebbe essere il risultato di una miscelazione non consapevole di minerali ossidati di rame e pirite.

4 - L'assenza di ossidi di ferro in campioni contenenti solfuri misti (ad esempio «Grotte Santo Stefano»), denota una probabile completa acquisizione del processo di scorificazione successivo all'arrostimento del minerale solforato. Ne consegue che i campioni contenenti solo solfuri di rame non necessariamente derivino dall'uso di minerali solforati di solo rame, ma possano essere il risultato di un processo condotto in modo attento o ripetuto più volte.

5 - Il ferro compare raramente allo stato metallico; ciò si spiega in base alla minore o nulla riducibilità (rispetto al rame e a quasi tutti gli altri elementi trovati) del suo ossido (FeO) rispettivamente con carbone e con monossido di carbonio, alle temperature raggiungibili negli antichi forni (max. 1200°C). Nei casi in cui tuttavia compare ferro metallico, probabilmente il suo ossido è stato ridotto con carbone in presenza di rame liquido, che ha solubilizzato il ferro spostando verso destra la reazione di riduzione.

6 - L'alto contenuto in rame indica che gli oggetti in esame sono il risultato di operazioni fusorie e non di operazioni effettuate sul minerale primario; la bassa percentuale di stagno può confermare che non si fondevano oggetti già in lega. Questa constatazione, anche se per ora effettuata su un limitato numero di campioni, è della massima importanza in quanto sembra offrire una base di riscontro oggettivo all'ipotesi di un'articolazione del complesso ciclo che sottintende l'attività metallurgica. Appare molto probabile infatti che le località in cui si estraeva il minerale e in cui si svolgeva la prima lavorazione fossero distinte da quelle delle officine in cui si producevano gli oggetti finiti e, possibilmente, gestite da gruppi differenti.

7 - Il piombo, quasi sempre sotto forma di ossido, può derivare dall'utilizzo di galena (PbS), casuale od intenzionale. È probabile che i campioni ricchi in ossido di piombo non siano primari, cioè risultanti dal primo processo di fusione e riduzione, ma derivino da un'aggiunta successiva intenzionale di galena o di Pb elementare, una volta accertata la benefica influenza sulla riducibilità dell'ossido di rame (dovuta alla presenza del piombo liquido) e sulle proprietà generali del prodotto finale (migliora la colabilità). L'ipotesi di una preparazione voluta di lega appare decisamente ragionevole in assenza di ferro (Piano di Tallone, n. 4, 6) e/o in caso di matrice bronzea (Piano di Tallone, n. 4).

8 - La presenza di antimonio (Casalecchio, n. 8, Manciano/Samprugnano n. V, 2) può essere dovuta all'uso di minerali cupriferi complessi, ma può anche

essere correlata alla conoscenza del suo effetto indurente. Esso poteva essere impiegato in mancanza dello stagno e, nel caso di Manciano/Samprugnano può, con alto grado di probabilità, essere collegato allo sfruttamento dei giacimenti di Stibina, nella zona di Manciano.

9 - La presenza di bismuto, cobalto, arsenico, zinco, nichel non sembra essere legato ad un processo di alligazione volontario, ma conseguenza naturale dell'uso di minerali cupriferi più o meno complessi. Il cobalto in particolare, qualora presente, risulta sempre associato al ferro (Madriolo, n. 5; Manciano/Samprugnano, n. V); questo potrebbe far ritenere che tali elementi si trovassero in lega già nel minerale solforato di base, dato l'alto punto di fusione di entrambi e dei loro ossidi<sup>25</sup>. È probabile che, come nel caso del solo ferro, i noduli di ferro-cobalto metallici siano il risultato di una riduzione allo stato solido e con l'aiuto del rame liquido.

In base ai risultati raggiunti sino ad ora si può delineare il ricorrere di alcune situazioni in campioni provenienti da località diverse che portano ad evidenziare come quelli dell'area centrale tirrenica, provenienti da Piano di Tallone e Manciano/Samprugnano, mostrino stretti legami con i campioni provenienti dall'area centro-settentrionale, anche se ciascun gruppo mantiene caratteristiche proprie<sup>26</sup>. In particolare ciò si verifica per le seguenti situazioni:

- *piombo* (Piano di Tallone, 4, 6; Casalecchio, 8; Madriolo, 5);
- coppia *ferro-cobalto* (Manciano/Samprugnano, V e Madriolo, 5);
- *antimonio* (Manciano/Samprugnano, V; Casalecchio, 8).

Particolarmente importante appare, sul piano delle implicazioni archeologiche, l'ulteriore indizio di un collegamento tra l'area settentrionale e quella centrale tirrenica. L'esistenza di stretti contatti tra quest'ultima e la Transpadana, già documentati a partire dal Bronzo medio per la ceramica<sup>27</sup>, e in modo più massiccio per le fogge metalliche a partire dal Bronzo recente<sup>28</sup>, sta trovando una serie di conferme a vari livelli tra cui, recentemente, il clamoroso rinvenimento di due spade dall'area dell'insediamento del lago di Mezzano (Valentano, VT). Si tratta di due splendidi esemplari di spade a codolo in ottimo stato di conserva-

<sup>25</sup> 1536°C per il Fe, 1495°C per il Co e 1378°C per FeO, 1805°C per CoO rispettivamente.

<sup>26</sup> In particolare la forte presenza di antimonio nei campioni di Manciano/Samprugnano ricollegabile allo sfruttamento di giacimenti locali.

<sup>27</sup> M. A. FUGAZZOLA DELPINO, *Rapporto preliminare sulle ricerche condotte dalla Soprintendenza Archeologica dell'Etruria meridionale nei bacini lacustri dell'apparato vulcanico sabatino*, in *Archeologia Subacquea*, supplemento n. 4/1982 del *Bollettino d'Arte*, pp. 140-141 e L. D'ERME, E. PELLEGRINI, P. PETITTI, *L'insediamento sommerso del lago di Mezzano*, in *L'età del bronzo in Italia nei secoli dal XVI al XIV a.C.*, Firenze 1992, pp. 692-693.

<sup>28</sup> G.L. CARANCINI, *Alcuni aspetti della metallurgia nel Lazio nel corso dell'età del bronzo*, in *Archeologia Laziale* II, 1979, p. 183 e fig. 4 d; F. DELPINO, *Etruria e Lazio prima dei Tarquini: le fasi protostoriche*, in *Etruria e Lazio arcaico. Atti dell'Incontro di studio 1986*, a cura di M. Cristofani, Roma (1987), pp. 14-15 (qui anche esame di alcuni tipi del Bronzo finale).

zione, attualmente in corso di studio anche sotto l'aspetto metallografico<sup>29</sup>, databili al Bronzo recente che rientrano, anche se con caratteristiche del tutto particolari, rispettivamente nei tipi Arco<sup>30</sup> (ma sono presenti anche caratteristiche proprie del tipo Pépinville<sup>31</sup>) e Canegrate<sup>32</sup> i cui esemplari sono concentrati nell'area settentrionale e fino ad ora ignoti altrove.

In questo quadro di fitte relazioni rientra pienamente anche la zona del Grossetano con i ripostigli di Piano di Tallone e Manciano/Samprugnano, distante una ventina di chilometri in linea d'aria dal lago di Mezzano. La presenza a Piano di Tallone di una serie di lingotti, almeno in un caso di bronzo, a forma di ascia sembra infatti strettamente collegata con l'ampia distribuzione che questo tipo ha nell'arco alpino (Francia, Svizzera, Austria<sup>33</sup>), mentre il collegamento tra il ripostiglio di Manciano/Samprugnano e Madriolo era già stato proposto da L. Pigorini sulla base della presenza in entrambi i ripostigli di esemplari di pani a «piccone»<sup>34</sup>. Occorre ricordare che, anche in questo secondo caso, il tipo di lingotto di bronzo a forma di utensile appare particolarmente presente soprattutto nell'arco alpino e nella Croazia, mentre in Italia tale forma compare improvvisamente nel patrimonio tipologico e per un breve arco di tempo; secondo L. Pigorini questa era la forma sotto cui la lega di bronzo giungeva in Italia dall'Europa. Più dubitativo rimane invece, per ora, il ruolo e il collegamento di Casalecchio con questo circuito anche se la presenza della forma di fusione in metallo, stante l'assoluta rarità di questo tipo di oggetto, lo avvicina, da un certo punto di vista, a Manciano/Samprugnano.

Se del tutto ipotetiche restano le cause e le modalità che sono alla base dei contatti tra queste due aree<sup>35</sup> è forse possibile, per un breve arco cronologico, individuare i percorsi attraverso cui essi si svolgevano partendo dall'esame della distribuzione dei pani a piccone<sup>36</sup>.

---

<sup>29</sup> La ricerca, condotta da G.L. Garagnani, A. Baffetti e da E. Pellegrini, rientra in uno specifico studio sui materiali metallici dell'insediamento del lago di Mezzano avviato dalla dott.ssa P. Petitti della Soprintendenza Archeologica per l'Etruria meridionale.

<sup>30</sup> V. BIANCO PERONI, *Die Schwerter in Italien*, PBF, IV.1, München 1970, p. 33.

<sup>31</sup> BIANCO PERONI, *Die Schwerter*, cit., tav. 9.64, e p. 33.

<sup>32</sup> BIANCO PERONI, *Die Schwerter*, cit., pp. 38-39, n. 88.

<sup>33</sup> Cfr. E.F. MAYER, *Die Äxte und Beile in Österreich*, PBF, X.9, München 1977, pp. 66-71 con ulteriore bibliografia.

<sup>34</sup> L. PIGORINI, *Antichi pani ...*, cit.

<sup>35</sup> L'ampiezza di tali contatti, non riconducibili, come è stato accennato, al solo ambito metallurgico, e la presenza di cospicui giacimenti di rame e galena nell'arco alpino, rende assai difficile limitarne le motivazioni ad una «ricerca dei metalli» a senso unico nord-sud. Si potrebbe infatti ipotizzare un ragionevole interscambio di materie prime (rame-antimonio) o anche un intervento dell'area settentrionale nel vivace e stimolante «mercato tirrenico».

<sup>36</sup> Oltre ai ripostigli «tra Manciano e Samprugnano» e Madriolo, i pani a piccone sono attestati, per quanto riguarda l'Italia, a Poggio Berni (G. MORICO, *Il ripostiglio di Poggio Berni*, Rimini 1984, p. 51, nn. 78-81, tav. 15); Marsia (si ringrazia G. Baldelli per la segnalazione del pezzo e

Osservando la carta di distribuzione dei ripostigli italiani con esemplari appartenenti a questa classe, si può notare che essi gravitano principalmente verso l'area adriatica (fig. 4). Anche nel ripostiglio 'tra Manciano e Samprugnano', il più ricco al di qua dell'Appennino, sono presenti elementi riconducibili all'area adriatica: si tratta di due tipi di spilloni a rotella di cui uno, in particolare, attestato solo in questo ripostiglio e nella necropoli di Pianello<sup>37</sup>. Una distribuzione analoga, cioè orientata verso la costa adriatica, si osserva anche per un'altra particolare classe di oggetti, le cosiddette palette con innesto a cannone<sup>38</sup>, fino ad ora attestate sempre e solamente in contesti in cui sono presenti i 'pani a piccone' (fig. 4)<sup>39</sup>.

il disegno); un frammento da località ignota dell'Italia centrale non presente nella carta di distribuzione (E. PELLEGRINI, *Un ripostiglio del Bronzo finale inedito dalle collezioni del Museo L. Pigorini, StEtr LV*, 1990); Montagnana (M. DE MIN-A.M. BIETTI SESTIERI, *I ritrovamenti protostorici di Montagnana: elementi di confronto con l'abitato di Frattesina*, in *Atti XXI Riunione, cit.*, p. 205 sgg.); Frattesina (i 'pani a piccone' provengono da due ripostigli rinvenuti nell'area dell'abitato: M. DE MIN, *Frattesina di Fratta Polesine (RO). L'abitato e la necropoli protovillanoviana*, in *Il Veneto nell'antichità. Preistoria e Protostoria*, II, a cura di A. Aspes, Verona 1984, p. 653; E. BIANCHIN CITTON, *Rapporti tra Veneto ed Etruria mineraria nel Bronzo Finale e agli inizi dell'Età del Ferro*, in *Gli Etruschi a Nord del Po*, a cura di R. DE MARINIS, Mantova 1986, p. 40 sgg. pp. 41-45 e tav. 10; M. DE MIN-E. GERHARDINGER, *Frattesina di Fratta Polesine (RO). L'abitato protostorico*, in *L'antico Polesine, Testimonianze Archeologiche e paleoambientali*, Padova 1986, pp. 118, 127-128, tavv. 11-12); Chiuse del Frontone (U. RELLINI, *Pani da fondere scoperti nell'Alta Marca*, *BPI*, XXXI, 1905, p. 13 e sgg.); per quelli dell'Europa: Svizzera: Filisur (H. CAVIEREL 1890, *Die neusten archäologischen Funde in Graubünden*, in *Anzeiger für Schweizerische Altertumskunde* XXIII, 3, 1890, p. 345, tav. XXII.2 a-b) e Schiers (K. KELLER-TARNUZZER, *Der Bronzedepotfunde von Schiers (Graubünden)*, in *Anzeiger für Schweizerische Altertumskunde*, XXXVII, 1935, p. 81 e sgg.); Francia: Caix (G. GAUCHER-J.P. MOHEN 1974, *L'Age du bronze dans le nord de la France*, in *Bulletin de la Société de Préhistoire du Nord*, 9, p. 53), Larnaud (E. CHANTRE 1875, *Etudes Paléolithologiques dans le bassin du Rhône. Age du Bronze. Album*, Lyon, tavv. XL-L e M.L. COUTIL, *L'age du bronze dans le Jura*, in *Neuvième Congrès Préhistorique de France* 1914, pp. 18-19, tav. II.65 dell'estratto); Lagnieu (A. BOCQUET-M.C. LEBASCLE, *Metallurgia e relazioni Culturali*, Torino, 1983, p. 49); Savoia: Albertville, Goncelin e Thénésol (BOCQUET-LEBASCLE, *Metallurgia ...*, cit., pp. 48-51, tav. 6.1-5, pp. 51-52, tav. 6.6-10, p. 52); Croazia: Ivanec Bistranski, Kapelna e Miljana, (K. VINSKI-GASPARINI, *Die Urnenfelderkultur in Nord Croatiaen*, Zadar 1973, pp. 214-216, tavv. 110-113).

<sup>37</sup> R. PERONI, *Il Bronzo finale in Italia*, Bari 1980, Isolda 39, tav. XIV. C4.

<sup>38</sup> Pur rimanendo incerto la funzione da attribuire a questi oggetti ne è evidente l'uso per il logorio del taglio che doveva essere continuamente ripristinato; da ricordare inoltre che sempre da quest'area il tipo canonico è attestato, nell'abitato di Frattesina, anche con forme di fusione: G.F. BELLINTANI-R. PERETTO, *Il ripostiglio di Frattesina ed altri manufatti enei raccolti in superficie. Notizie preliminari*, *Padusa VIII*, 1972, tav. II.10-11.

<sup>39</sup> Sono attestati esemplari dai seguenti ripostigli: Frattesina (BIANCHIN CITTON, *Rapporti tra Veneto ed Etruria*, cit., tav. 10.57-63 e da un terzo ripostiglio rinvenuto recentemente: L. SALZANI, *Un nuovo ripostiglio di bronzi da Frattesina*, *Padusa*, XXIII, 1987, fig. 1,13-14, fig. 2), Montagnana (DE MIN-BIETTI SESTIERI, *I ritrovamenti protostorici*, cit., tav. 4.1-2), Poggio Berni (G. MORICO, *Il ripostiglio di Poggio Berni*, cit., tav. 6.33) e, fuori dall'Italia, dal ripostiglio di Larnaud (E. CHANTRE, *Etudes Paléolithologiques cit.* tav. XLVI.6); non risulta invece pertinente il frammento edito

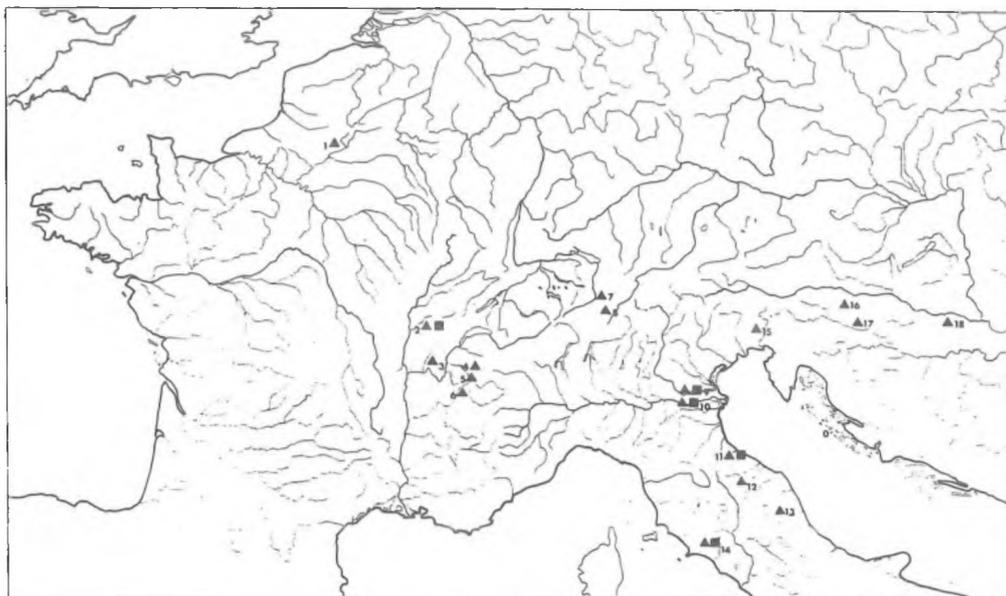


fig. 4 - Distribuzione dei pani a piccone (▲) e delle palette con innesto a cannone (■): 1) Caix; 2) Larnaud; 3) Laigneu; 4) Thénésol; 5) Albertville; 6) Goncelin; 7) Schiers; 8) Filisur; 9) Montagnana; 10) Frattesina; 11) Poggio Berni; 12) Chiuse del Frontone; 13) Marsia; 14) tra Manciano e Samprugno; 15) Mandriolo; 16) Miljana; 17) Ivanec Bistranski; 18) Kapelna.

L'ipotesi di una rotta commerciale, in cui confluiscono anche elementi dell'Europa centrale, che, in stretto collegamento con la via dell'ambra, dal *Caput Adriae* si sviluppa lungo l'Adriatico fino all'area egea è ormai ampiamente documentata<sup>40</sup>. Da quanto detto fino ad ora e ponendo in risalto il ruolo che potrebbe aver avuto il mare Adriatico nell'ambito degli scambi commerciali tra Eu-

in *Sorgenti della Nova. Una comunità protostorica e il suo territorio nell'Etruria meridionale*, a cura di N. Negroni Catacchio, Roma 1981, tav. 127.86 e riproposto in N. NEGRONI CATACCHIO, *Rapporto tra l'area alto-adriatica e quella medio-tirrenica durante il Bronzo finale*, Padusa IX, 1983, carta 1.A, proveniente dall'insediamento del Bronzo finale di Sorgenti della Nova nei pressi di Manciano: si tratta infatti, più verosimilmente, di un frammento riferibile ad una falce come attestano la costolatura su una sola faccia, l'altra è piatta, e le dimensioni.

<sup>40</sup> Cfr. A.F. HARDING, *The Mycenaens and Europe*, London, 1984, pp. 229-266, in particolare le pp. 246-247 e L. VAGNETTI, *Cypriots Elements Beyond the Aegean in the Bronze Age*, in *Acts of the International Archaeological Symposium «Cyprus between the Orient and the Occident»*, Nicosia 1985 (1986), p. 213, nota 45; per i rinvenimenti di ceramica micenea lungo le coste adriatiche italiane: L. VAGNETTI, *Quindici anni di studi ricerche sulle relazioni fra mondo egeo e l'Italia protostorica*, in *Magna Grecia e Mondo Miceneo. Nuovi documenti*, Napoli 1982, cfr. anche J. BOUZEK, *The Aegean, Anatolia and Europe: cultural interrelations in the second millennium B.C.*, Göteborg 1985, *passim*.

ropa centrale e Italia settentrionale da un lato e mondo egeo dall'altro, si potrebbe pertanto ipotizzare che la produzione dei pani a piccone, originariamente prodotti nell'area delle Alpi, sia poi confluita in un più ampio circuito commerciale in cui la redistribuzione lungo il settore adriatico potrebbe essere stata svolta dall'insediamento di Frattesina, situato nella valle del Po, la cui importanza durante l'età del Bronzo finale come centro di produzione e di commercio è ormai pienamente attestata.

In accordo con questa ipotesi appare la distribuzione di un tipo di pettine in avorio, databile al XII sec. a.C., su cui ha recentemente attirato l'attenzione Lucia Vagnetti, che appare distribuito a Frattesina, nelle Marche (necropoli del Bronzo finale di Pianello), e a Cipro <sup>41</sup>. Un ulteriore apporto in favore di questa ipotesi potrebbe essere rappresentato da una particolare varietà di pane a piccone, caratterizzata dallo spessore sottile, presente nel ripostiglio marchigiano di Marsia, e che ha precisi riscontri tra il materiale di Madriolo, in quello del ripostiglio 'tra Manciano e Samprugnano' e, soprattutto, con un frammento tipologicamente analogo dal ripostiglio cipriota di Enkòmi <sup>42</sup> fig. 3,2-5.

A. CASAGRANDE \*  
G.L. GARAGNANI \*  
E. LANDI \*\*  
E. PELLEGRINI \*\*\*  
P. SPINEDI \*

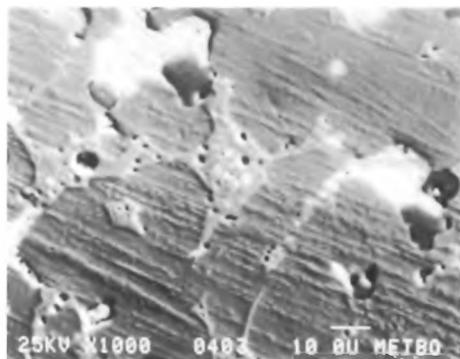
<sup>41</sup> L. VAGNETTI, *Cypriots Elements*, cit. pp. 210-211; si ringrazia la dott. L. Vagnetti per questa e altre informazioni.

<sup>42</sup> H. MATTHAUS, *Metallgefasse und Gefassuntersète der Bronzezeit der Geometrischen und archaischen Periode auf Cypem*, PBF II.8, München, 1985, tav. 126.15, pp. 41-45.

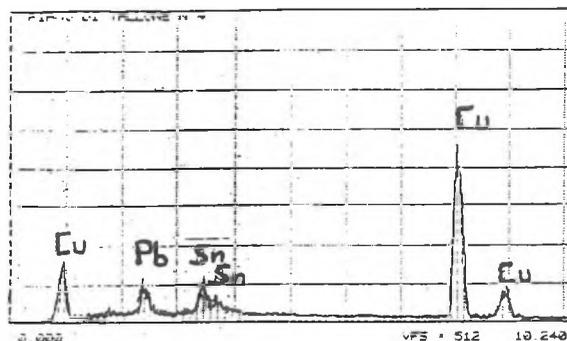
\* Istituto di Metallurgia, Facoltà di Chimica Industriale - Università di Bologna.

\*\* CNR-IRTEC, Faenza (Ravenna);

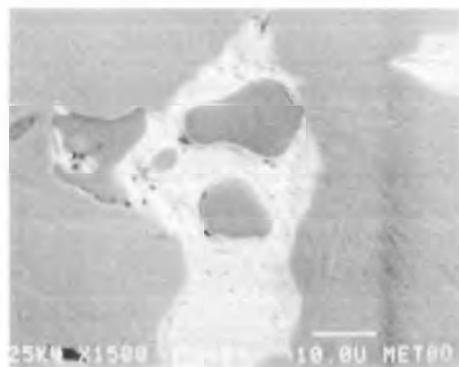
\*\*\* Soprintendenza Speciale al Museo Nazionale Preistorico Etnografico «L. Pigorini», Roma.



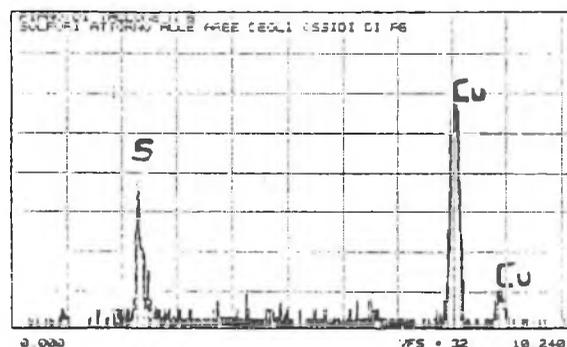
5.A



5.B



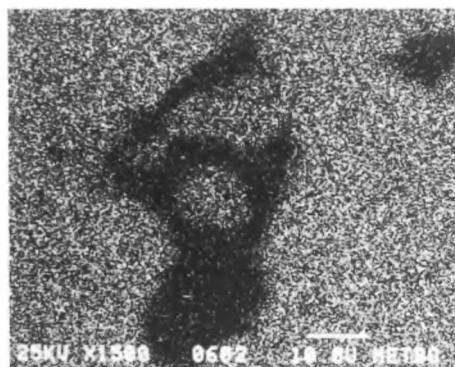
6.A



6.B

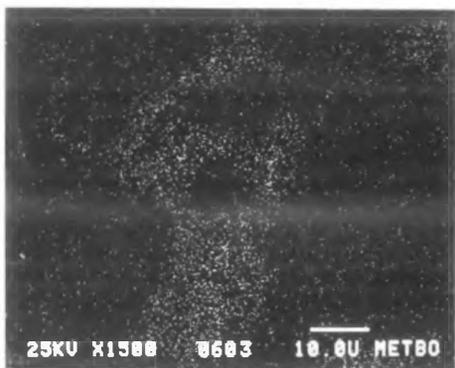


6.C

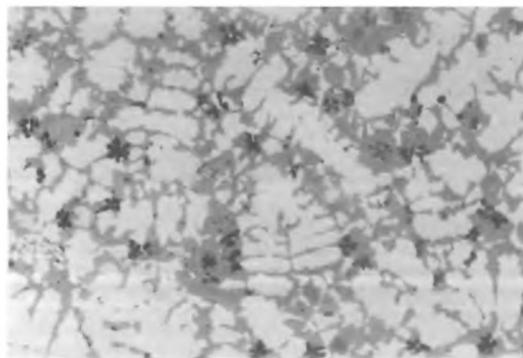


6.D

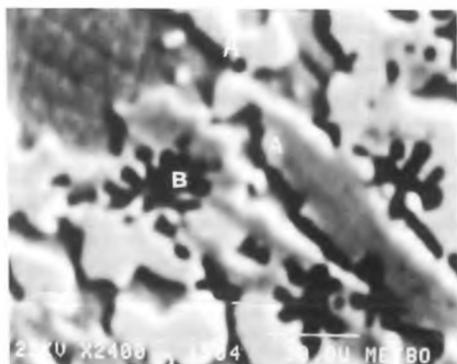
Piano di Tallone. 5: Campione PT4 (pane ad ascia): A, micrografia SEM; B) spettro RX relativo alla matrice, ottenuto mediante microsonda EDS. 6: Campione PT6 (panella piano-convessa): A) micrografia SEM di un'inclusione; B) spettro RX, ottenuto mediante microsonda EDS, dell'inclusione di fig. 6.A; C) mappa RX che mostra la distribuzione dello zolfo nel precipitato di fig. 6.A; D) mappa RX che mostra la distribuzione del rame.



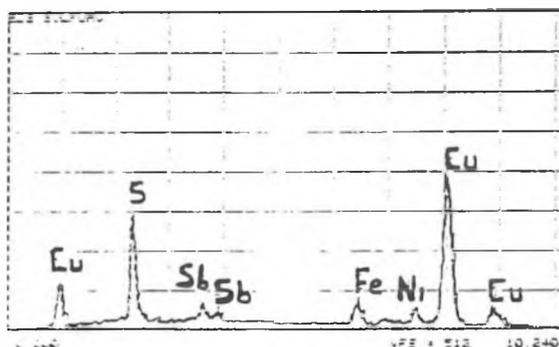
6.E



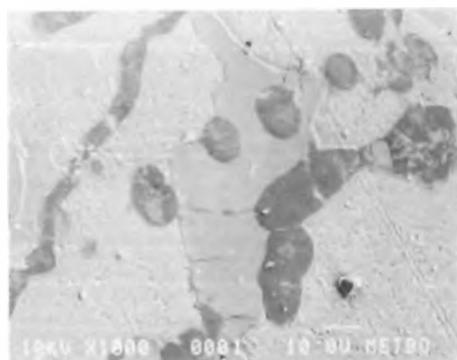
7.A



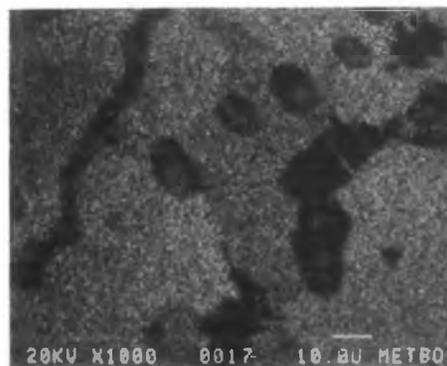
7.B



7.C

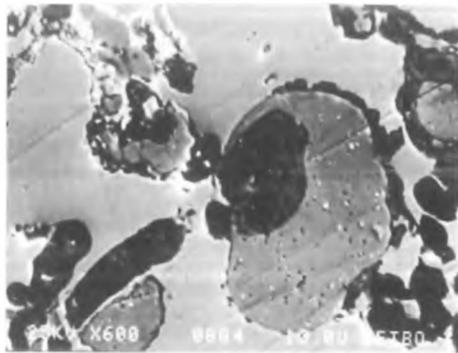


8.A

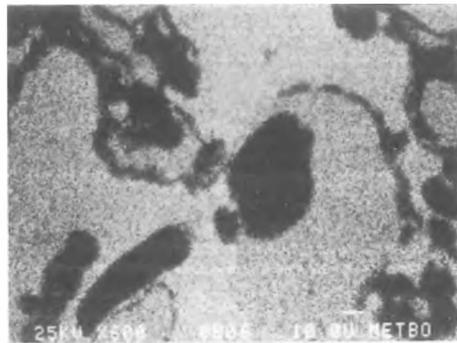


8.B

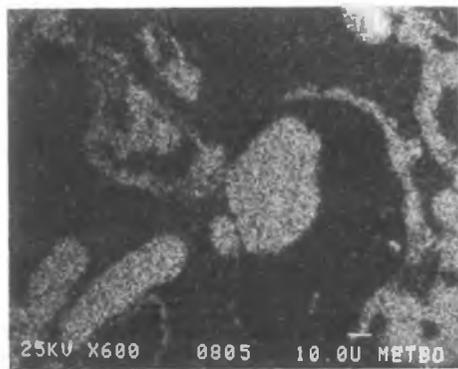
Piano di Tallone. 6: Campione PT6 (panella piano-convessa): *E*) mappa RX che mostra la distribuzione del piombo. - Manciano/Samprugnano. 7: Campione MS, n. V (paletta con innesto a cannone): *A*) micrografia al microscopio ottico (325 x); *B*) micrografia al SEM; *C*) spettro EDS di un solfuro di Cu contenente Fe, Ni, Sb. - 8: Campione MS2 (frammento di panella): *A*) micrografia al SEM di un solfuro di rame e ossido di ferro; *B*) mappa RX di distribuzione del Cu.



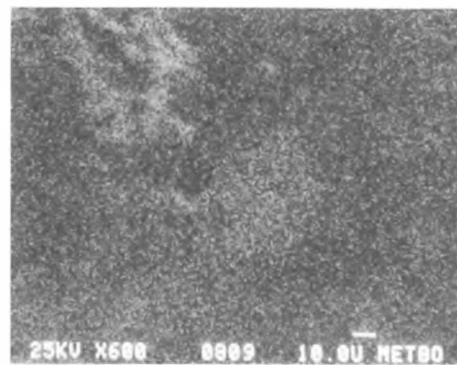
10.B



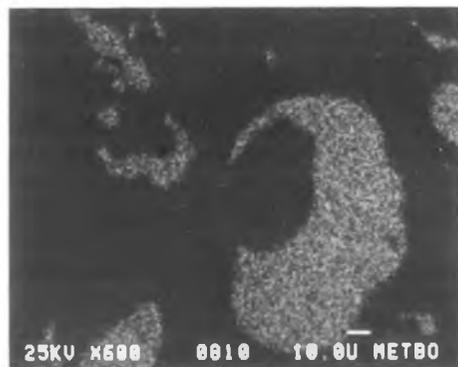
10.C



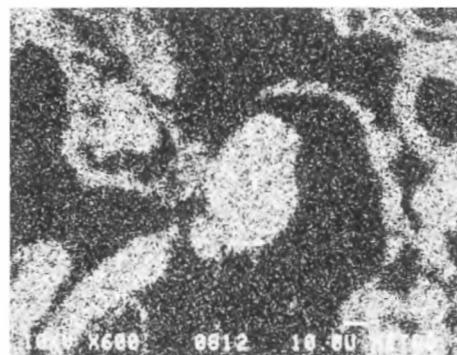
10.D



10.E



10.F



10.G

Casalecchio. 10: Campione CS8 (panella piano-convessa): *B*) micrografia al SEM di solfuri misti ed ossidi di Fe e Pb; *C-D-E-F-G*) mappe RX relative alla distribuzine di Cu, Fe, Pb, S e ossigeno, rispettivamente, nelle inclusioni di fig. *B*.