

UNIVERSITA' CA' FOSCARI

VENEZIA

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI



CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN

SCIENZE CHIMICHE PER LA CONSERVAZIONE ED IL RESTAURO

TESI DI LAUREA

**INDAGINI ARCHEOMETRICHE DI ROSTRI ED ELMI ROMANI RINVENUTI
NELLE ACQUE PROFONDE ATTORNO ALL'ISOLA DI LEVANZO.**

Relatori: Prof. **Rossano Piazza**, Prof. **Warren Cairns**

Correlatori: Dott.ssa **Federica Fenzi**, Dott. **Nicola Brianese**, Prof. **Sebastiano Tusa**.

Laureanda: **Foscarina Selvaggio Bottacin**

N° di matricola: 804438

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

INDICE:

Premessa e obbiettivi.....	p.	4
Parte prima: ricerca ed approfondimento	p.	6
Capitolo1- Il bronzo.	p.	6
1.1 – Cenni storici, proprietà e caratteristiche chimico fisiche.	p.	6
1.2 – Tipologie di lavorazione ipotizzate per la produzione di rostri.....	p.	12
Capitolo2– Prima guerra punica: La battaglia delle Egadi.....	p.	16
Capitolo3– Analisi archeologica.	p.	18
3.1 – Le indagini subacquee ed i ritrovamenti.	p.	18
3.2 – L’analisi epigrafica.....	p.	21
Parte seconda: fase sperimentale.	p.	24
Capitolo4– Strumentazione.	p.	24
4.1 - ICP-MS.	p.	24
4.2 - ICP-OES.	p.	28
4.3 – Microscopia elettronica.	p.	30
4.4 – Diffrazione di raggi X a polveri (XRD).	p.	32
Capitolo5– Descrizione della procedura analitica.....	p.	34
5.1 – I manufatti esaminati.	p.	34
5.2 – Caratteristiche di un rostro.	p.	37
5.3 - Prelievo dei campioni.....	p.	39
5.4 - Preparazione dei campioni.....	p.	45

5.5 – Presentazione e discussione dei risultati.	p. 47
5.5.1 – Analisi statistica multivariata.	p. 47
5.5.2 – Analisi compositiva e microstrutturale della lega.	p. 56
5.5.2.1 – ICP-MS e ICP-OES.	p. 56
5.5.2.2 – ESEM-EDS.	p. 68
5.5.3 – Analisi SEM-EDS e XRD dei prodotti di alterazione.	p. 74
Conclusioni.	p. 80
Bibliografia.	p. 83
Appendice A.	p. 87
Appendice B.	p. 101

Premessa e obiettivi.

Nelle acque profonde intorno all'isola di Levanzo la Soprintendenza del Mare di Palermo ha condotto la campagna d'indagine "Archeorete Egadi", con lo scopo di individuare il luogo della storica battaglia navale avvenuta il 10 Marzo 241 a.C. fra Romani e Cartaginesi. Le ricognizioni hanno permesso il recupero di molti reperti archeologici, tra i quali dieci rostri ed alcuni elmi di tipo montefortino della tradizione etrusco-italica.

Tra i reperti bronzei di epoca romana i rostri rappresentano una delle tipologie meno studiate e per le quali i dati analitici sono molto scarsi. Questo è dovuto principalmente alla sporadicità dei ritrovamenti, limitati a pochi esemplari in tutto il bacino del Mediterraneo. La scarsità dei reperti studiati è complicata dalla frammentarietà dei dati storico-archeologici sulla loro produzione, in particolare sulla collocazione dei cantieri navali, sui flussi delle materie prime impiegate e sulla tecnologia produttiva adottata.

Scopo di questo lavoro di tesi è lo studio archeometrico di tre rostri e due elmi di epoca romana recuperati nei pressi dell'isola di Levanzo, teatro della storica battaglia tra romani e cartaginesi (10 Marzo 241 a.C.). In particolare le indagini archeometriche hanno la finalità di individuare differenze ed analogie tra i reperti esaminati nonchè di ricostruire la tecnologia produttiva attraverso l'individuazione delle possibili fonti minerali utilizzate e della tecnica fusoria adottata.

Il lavoro si articola in due parti. La prima parte delinea il contesto storico-archeologico nel quale i reperti si inseriscono, le notizie storiche relative alla battaglia, i dati archeologici sulle ricognizioni subacquee e sui ritrovamenti dei rostri punico-romani, ed infine formula ipotesi relative alla tecnologia produttiva. La seconda parte descrive la metodica analitica adottata per lo studio archeometrico dei reperti, con riferimento alla strumentazione utilizzata, e alla presentazione e discussione dei dati analitici raccolti per i reperti oggetto di questo studio.

Parte integrante della metodologia analitica adottata è rappresentata dalla modalità di campionamento, effettuata obbligatoriamente in loco date le dimensioni dei reperti. Numerosi campioni sono stati raccolti a differente profondità dalla superficie esterna dei

reperiti, assieme ad alcune patine di alterazione. Un approccio analitico integrato è stato scelto al fine di dare una risposta agli obiettivi prefissati. I campioni raccolti sono stati indagati tramite microscopia ottica (MO), microscopia elettronica a scansione con sistema di microanalisi in dispersione di energia (SEM-EDS), diffrazione di raggi X a polveri (XRD), Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS) e Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) al fine di ottenere tutte le informazioni necessarie allo studio archeometrico.

La determinazione della composizione chimica della lega, lo studio delle sue caratteristiche micro-strutturali e il confronto con i dati di letteratura per i giacimenti minerari di area mediterranea, sfruttati in epoca romana, hanno permesso di avanzare alcune ipotesi sulla provenienza delle materie prime impiegate e sulla tecnologia produttiva adottata, anche grazie all'analisi multivariata dei dati.

Parte prima: ricerca ed approfondimento.

Capitolo 1 – Il bronzo.

1.1 – Cenni storici, proprietà e caratteristiche chimico fisiche.

Il bronzo è considerato la prima lega impiegata intenzionalmente e su vasta scala dall'umanità, così importante da dare il suo nome ad un lungo periodo storico, l'età del bronzo (Leoni, 1984). È una lega derivata dalla combinazione di rame e stagno la cui paternità dell'invenzione non è ancora certa. Le antiche fonti storiche infatti riportano differenti notizie riguardo la prima lavorazione di questo materiale. Lo stesso Plinio nel libro *Naturalis Historia*, VII, 197, scrive: "il primo che insegnò a fondere il rame e a trarne delle leghe fu, secondo Aristotele, Scite di Lidia; secondo Teofrasto Dela di Frigia. La prima fucina per il bronzo fu per alcuni quella dei Calbi, per altri quella dei Ciclopi". In considerazione della limitata presenza dei depositi naturali di stagno, componente fondamentale della lega, le indagini moderne limitano alle aree vicino a questi giacimenti l'inizio dell'uso della lega.

In particolare la presenza di manufatti bronzei di epoca precoce porta ad accreditare la Mesopotamia e le zone limitrofe come le prime ad aver utilizzato questo tipo di lega (Stefanelli, 1990). Il bronzo era considerato un materiale essenziale e le sue applicazioni erano moltissime: venivano realizzati infatti in bronzo moltissimi utensili di uso quotidiano ma anche armi per la difesa e l'offesa, oggetti di culto, statue, rilievi, vasellame e ornamenti.

I meccanismi di approvvigionamento dello stagno, vista la rarità dei giacimenti, incidevano cospicuamente sullo sviluppo sociale ed economico delle antiche popolazioni. Traffici internazionali terrestri e marittimi connettevano regioni anche molto distanti fra loro con un fitto tessuto di scambi commerciali e culturali. Questo permetteva un afflusso regolare delle materie prime dai paesi produttori a quelli ricchi che ne erano grandi consumatori (Giardino, 1998).

Durante il primo periodo della Repubblica di Roma i territori sotto il dominio romano erano solo quelli della penisola italiana fino all'attuale Emilia Romagna, con esclusione dei territori dell'attuale Puglia e parte della Basilicata, ed i giacimenti per il rame erano gli stessi già precedentemente sfruttati dagli Etruschi tra Populonia e Volterra ed alcuni altri nei territori di Bergamo e nella Campania.

Il rame era estremamente abbondante in molte regioni antiche, sia allo stato puro che in associazione con altri minerali.

Già durante l'età del bronzo moltissimi erano i centri di produzione attivi: Creta, le Cicladi, alcuni siti in Macedonia e molti altri.

I giacimenti di rame ciprioti erano tra i più grandi e importanti centri esportatori, spesso citati nei poemi omerici. Anche i giacimenti spagnoli furono annoverati tra i più importanti esportatori, ma questi furono sfruttati soprattutto in epoca imperiale dopo la conquista romana (Healy, 1993).

In quell'epoca lo stagno, molto raro e prezioso, ed il piombo non erano presenti nei possedimenti della Repubblica, e quindi l'approvvigionamento era assicurato dagli scambi commerciali.

Lo stagno in epoca pre-romana veniva esportato verso il Mediterraneo dai giacimenti alluvionali della Cornovaglia e da quelli della Gallia e della Bretagna, tutti centri che vennero poi quasi abbandonati in favore delle ricche miniere spagnole che, dopo la conquista di Cesare nel 51 a.C., divennero una delle più importanti aree di produzione di questo materiale ma anche di piombo, argento e rame.

L'altro importante metallo presente nelle leghe di bronzo, soprattutto in quelle romane, è il piombo.

La lega infatti con l'aggiunta anche di piccole percentuali di piombo acquista alcune qualità interessanti come l'abbassamento del punto di fusione ed una maggiore facilità di lavorazione dopo il raffreddamento. La richiesta di questo materiale aumentò notevolmente in epoca romana per il largo utilizzo di questo metallo non solo nella composizione di leghe ma anche puro in molte opere urbane e non (Stefanelli, 1990).

Importanti giacimenti di piombo argentifero erano quelli di Laurion in Grecia, noti sin dall'età micenea, di Iglesias in Sardegna, il cui sfruttamento sembra fosse stato avviato sin

da epoca molto antica, e della Britannia, ma quest'area fu sfruttata solo a partire dall'età imperiale (Healy, 1993).

È principalmente dalle poche analisi dirette dei manufatti conservati che si ricava la composizione delle leghe di bronzo usate dagli artigiani in antichità, perché non si dispone di un trattato antico di metallurgia e le indicazioni che in particolare riporta Plinio nella *Naturalis Historia* non sono di chiara interpretazione (Tabella 1-2).

Alcune notizie ci giungono da opere di secoli successivi come ad esempio dal *De re metallica* di Agricola (XVI sec.d.C.) o prima da Teofilo (XII sec. d.C.) (Stefanelli, 1990).

La principale difficoltà nella lettura delle fonti storiche deriva dalla interpretazione corretta dei termini usati in quanto era uso comune, nelle diverse lingue, indicare con un'unica parola sia il rame puro che le sue leghe.

Plinio riporta nei suoi libri XXXIII – XXXIV – XXXV della *Naturalis Historia* la composizione di alcune leghe di bronzo, ma nessuna corrisponde a quelle reali riscontrate nelle statue greche, etrusche e romane (Leoni, 1984). Una corrispondenza reale potrebbe essere ottenuta apportando alcune variazioni di testo.

Le leghe descritte da Plinio sono:

- ◆ Bronzo corinzio – lega composta da rame, oro e argento la cui colorazione varia a seconda della percentuale di metallo prevalente.
- ◆ Bronzo deliaco – usato per sostegni dei triclini e per la statuaria, di cui non dà indicazioni sulla composizione.
- ◆ Bronzo eginetico – come per il precedente non viene data la composizione.
- ◆ Bronzo campano – il più diffuso per i recipienti di uso comune era ottenuto facendo fondere il rame su fuoco di legna, lo si purificava, lo si faceva fondere più volte e poi si aggiungevano dieci libbre di piombo argentario¹ ogni cento di rame. In molte regioni d'Italia e in molte province vengono aggiunte solo otto libbre di piombo per cento di rame e le fusioni vengono fatte con carbone.
- ◆ Bronzo statuario – la cui composizione viene indicata come due terzi di rame

¹ "plumbum argentarium": così era chiamata la lega formata con 50% di stagno e 50% di piombo, con punto di fusione a 215°C ed ampio intervallo di solidificazione di circa 30°C.

nuovo, un terzo di rame già usato e dodici libbre e mezzo di piombo argentario per cento di rame fuso.

- ◆ Bronzo per stampi – lega di rame molto duttile formata per aggiunta di una decima parte di piombo nero² e una ventesima parte di piombo argentario.
- ◆ Bronzo ollario – o bronzo per pentole, così chiamato per il tipo di recipiente che con esso si fabbricava. Per cento libbre di rame venivano in questo caso aggiunte tre o quattro libbre di piombo argentario.

Dalle fonti si può evincere come non esistessero lingotti già pronti della lega desiderata, ma che erano direttamente le officine a dosare le diverse quantità di metallo in base alle esigenze di produzione e successiva lavorazione.

La presenza di altri metalli all'interno della lega, secondo analisi eseguite su un limitato gruppo di reperti, sembrerebbe del tutto casuale ed in quantità molto esigue. Molto probabilmente queste tracce sono dovute alla composizione del minerale iniziale grezzo, anche se le tecnologie di estrazione e produzione in epoca romana avevano raggiunto un altissimo livello di efficienza. Vi è anche l'ipotesi che le differenti caratteristiche delle leghe riportate da Plinio derivino non dalle ricette delle singole botteghe ma dalle caratteristiche dei diversi minerali che variano a seconda del giacimento. Questi sono però interrogativi ancora non risolti che richiederebbero moltissime analisi comparate tra minerali e manufatti antichi, ma il timore di rovinare anche parzialmente i reperti sottoposti ad analisi rende molto limitata la raccolta d'informazioni.

Le analisi effettuate su bronzi lavorati tramite martellatura a freddo mettono in evidenza la totale assenza di piombo, che è invece presente in quantità variabile fino al 30% negli oggetti prodotti per fusione (Stefanelli, 1990).

La percentuale di stagno è invece compresa tra il 2% ed il 13%, che risulta essere il limite massimo di aggiunta per ottenere una buona lavorazione. La lega infatti superata la percentuale del 14% di stagno diventa fragile e non adatta alle finiture a freddo.

Il componente presente in maggiore percentuale nella lega è il rame, che allo stato puro risulta tenero e malleabile. L'aggiunta di stagno conferisce alla lega una maggiore

² "plumbum nigrum": era il nome con cui si indicava il piombo puro.

durezza, che aumenta con l'aumentare della sua percentuale fino al 13,2%, facilitando anche la fusione della lega stessa in quanto abbassa la temperatura del punto di fusione. Allo scopo di rendere più fluida la colata del metallo per la fusione a stampo viene aggiunta alla lega una percentuale di piombo che generalmente non supera il 30% del peso totale della lega.

Infatti con l'aggiunta di piombo la lega di bronzo acquista qualità interessanti, come l'ulteriore abbassamento del punto di fusione ed una maggiore facilità di lavorazione nei casi in cui vi siano da apportare rifiniture del manufatto dopo il raffreddamento. Aggiungendo anche piccole quantità di piombo la lega diminuisce la sua malleabilità e la sua colorazione si schiarisce con l'aumentare della percentuale di piombo (Stefanelli, 1990).

Il grandissimo sviluppo nell'utilizzo di bronzi che si ebbe durante il periodo romano portò alla necessità di disporre di grandi quantitativi di metallo. Si ebbe quindi un notevole reimpiego di rottami ed un incremento della percentuale di piombo usato nella lega, usato anche come parziale sostituto dello stagno, più raro e dal costo più elevato. Dalle analisi di diversi manufatti, si è anche osservato come il piombo, che tende a segregazione, possa fornire dati analitici molto influenzati da questa caratteristica soprattutto in campioni di prelievi puntuali (Leoni, 1984).

Tabella 1: composizione chimica di statue romane³.

Composizione chimica di statue romane			
<i>Statue analizzate</i>	<i>Cu%</i>	<i>Sn%</i>	<i>Pb%</i>
Statua di capo Miseno	73,76	5,69	19,53
Treboniano Gallo	66,52	5,96	24,74
Testa di giovanetto	70,80	5,19	21,21
Testa di fanciulla – Velleia	77	7	15
Cavallo di Cartoceto	67,06	3,85	27,62

³ Tabella tratta da: M. Leoni, "Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte – corrosione e conservazione dei manufatti metallici.", OpusLibri, Firenze, 1984.

Vasca da Ercolano	66,77	6,95	25,32
Imperatore Marciano – Barletta	64	8	24
Tavola alimentare – Velleia	74	5	20

Tabella 2: composizione chimica di statue etrusche e greche⁴.

Composizione chimica di statue etrusche e greche			
<i>Statue analizzate</i>	<i>Cu%</i>	<i>Sn%</i>	<i>Pb%</i>
Biga di Chianciano	82,90	11,95	1,66
Chimera d'Arezzo	79,69	13,89	1,02
Testa di cavallo medicea	86,99	11,61	0,06
Arringatore del Trasimeno	82,78	10,67	4,86
Filosofo di Porticello	88,66	10,52	0,08
Efebo di Selinunte	88,66	8,99	0,70
Posidone di Ugento	86,78	8,47	3,58

⁴ Tabella tratta da: M. Leoni, "Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte – corrosione e conservazione dei manufatti metallici.", OpusLibri, Firenze, 1984.

1.2 – Tipologie di lavorazione ipotizzate per la produzione di rostri.

Le teorie sulle tipologie di produzione dei rostri attualmente conosciute scaturiscono tutte dallo studio di tre rostri fin ora ritrovati, tutti appartenenti ad epoche differenti. Lo studio più importante effettuato in tal senso e che ha recentemente (2006) visto un riesame sulla teoria della sua produzione è quello del rostro di Athlit. Questo manufatto, ritrovato nella baia di Athlit (Israele) nel 1980, risultò essere uno dei pochi oggetti di grandi dimensioni in bronzo prodotto per un uso pratico e non votivo o commemorativo scoperti fino ad allora.

Il primo a studiare il processo di lavorazione del rostro di Athlit fu Eisenberg, che teorizzò per il manufatto uno stampo diviso in due parti. La sua teoria si può così schematizzare:

1 - un modello del rostro veniva costruito in legno

2 - questo modello veniva poi posizionato orizzontalmente sul lato del "Drag" (la parte inferiore dello stampo in sabbia), e riempito di sabbia fino alla linea di congiunzione dei 2 stampi (la parting line). Il "Cope" (la parte superiore dello stampo) veniva quindi posizionata sopra il drag e riempita di sabbia.

3 - il "Cope" così riempito di sabbia veniva alzato fino al rilascio del modello. A questo punto nella zona attorno ai simboli veniva applicato un rivestimento d'argilla al fine di migliorare la qualità delle finiture durante la colata nello stampo.

4 - un nucleo di legno rivestito di sabbia veniva piazzato dentro la cavità dello stampo e, per controllare lo spessore tra le due parti, il nucleo veniva tenuto a una distanza voluta dalle pareti dello stampo usando file di spessori di legno rivestiti di argilla e posizionati ad un intervallo di 12cm.

5 - lo stampo veniva quindi chiuso e il bronzo versato dentro l'intercapedine così creata (Oron, 2006; Eisenberg, 1991).

Secondo A. Oron, autore del riesame, osservando il rostro è evidente che il processo proposto da Eisenberg differisce di molto rispetto a quello usato realmente per stampare il manufatto. Ad esempio i fori distribuiti uniformemente che si notano sulle radiografie effettuate negli anni '80, interpretati da Eisenberg come le impronte degli spessori in legno usati per mantenere fermo il nucleo, sono fori quadrati che ancora contengono resti di spessori in ferro.

Inoltre l'uso di uno stampo a sabbia costituito da due parti avrebbe dovuto far risaltare una linea di congiunzione tra le 2 parti dello stampo, e si dovrebbe notare la linea di cucitura, cosa che non appare né visivamente né attraverso le radiografie.

Infine, i numerosi difetti della colata nella zona posteriore del rostro e la bassa porosità della testa del rostro, indicano un' orientazione verticale durante la fusione, nella quale la pressione del metallo fuso migliora la qualità dell'oggetto nella porzione inferiore dello stampo.

Quindi la teoria della fusione a sabbia non sembra risultare adatta a spiegare alcune particolarità del caso. Eisenberg individuò come ragione primaria per la sua scelta la miglior porosità di uno stampo a sabbia e la sua miglior capacità di espellere i gas, sostenendo che uno stampo poroso avrebbe ridotto la porosità della stampatura, ottenendo un oggetto più solido, anche se molti resoconti tecnici medievali e rinascimentali confermano il vasto uso di stampo d'argilla per la produzione di grandi calchi di bronzo.

Le conoscenze attuali sulle tecniche di lavorazione dei bronzi antichi provengono principalmente dallo studio di reperti archeologici, e dalle descrizioni che si trovano negli scritti di autori classici, medievali e rinascimentali.

La tecnica più diffusa nel periodo dell'antica Grecia per manufatti in bronzo di piccole e grandi dimensioni era la fusione a cera persa.

Secondo Oron il rostro di Athlit avrebbe, infatti, molte similitudini con le fusioni dei bronzi classici ed ellenistici, prodotti con questa tecnica.

La fusione a cera persa viene generalmente divisa in due metodi:

- ◆ Diretto – un modello fatto in cera veniva ricoperto di argilla e cotto. Durante la cottura lo stampo si indurisce e la cera si scioglie, lasciando quindi lo stampo vuoto dove si colerà il bronzo fuso. Questo metodo ha il vantaggio di lasciare grande libertà nella creazione del modello, ma lo svantaggio della perdita dello stampo in argilla che si distrugge durante il processo di fusione.

- ◆ Indiretto – il modello veniva realizzato in legno o argilla o in altro materiale adatto, sul quale venivano poi costruite parti dello stampo che ne ricalcavano la forma. Una

volta asciutte, queste parti venivano staccate e riassemblate. Lo stampo era quindi ricoperto di cera e assemblato su un nucleo in argilla, creato separatamente, che permetteva di ottenere grandi manufatti cavi e quindi l'utilizzo di una minore quantità di metallo per la fusione. Si procedeva poi con la cottura e la colata di bronzo nell'intercapedine lasciata vuota dalla cera come per il metodo diretto. Il vantaggio di questo metodo è che permetteva la creazione di più modelli perché lo stampo non veniva danneggiato durante la lavorazione ed era quindi possibile una produzione in serie dei manufatti.

A differenza dei grandi bronzi greci che si costruivano col metodo indiretto a cera persa, Oron ipotizza che il rostro di Athlit sia stato costruito con il metodo diretto di fusione a cera persa e che, diversamente dalla maggioranza dei bronzi ellenistici o classici costituiti da più parti poi assemblate insieme, Athlit fosse stato fuso come un pezzo singolo. Un metodo "diretto" però leggermente modificato per adattarsi alle forme ed esigenze del manufatto, con l'utilizzo del legname della prua come nucleo su cui costruire il modello, il tutto secondo questa sequenza:

- 1 - La prua viene rivestita con della pece per ingrandire il modello e compensare il rimpicciolimento durante la fusione.
- 2 - Il modello viene poi costruito con la cera che viene applicata sulla prua a seconda della geometria e delle forme volute.
- 3 - Una volta completato il modello di cera, vengono applicati sulla superficie i simboli, fatti a mano libera o con modelli precedentemente preparati in stampi separati.
- 4 - Il modello viene quindi ritirato dalla prua e messo in posizione verticale, testa in giù, nello stampo.
- 5 - Viene introdotto un nucleo d'argilla nella cavità del rostro e si incuneano spessori di ferro attraverso le pareti di cera.
- 6 - Il modello di cera viene quindi rivestito di una mistura di argilla refrattaria.
- 7 - Lo stampo viene cotto per rimuovere la cera e il bronzo viene versato nello stampo vuoto.
- 8 - Dopo il raffreddamento, lo stampo viene rotto e il rostro tirato fuori con l'aiuto di

carrucole.

La stretta relazione tra il rostro di Atlhit e la sua prua, che è stata trovata quasi intatta al suo interno, fa ipotizzare una stretta collaborazione tra artigiani del bronzo e carpentieri, infatti solo così il rostro poteva essere costruito su misura per la prua, che in ogni nave era differente (Oron, 2006).

Al momento però non esistono altri studi che supportino o che avvalorino questa tesi di Oron sull'uso di nuclei temporanei nella produzione di bronzi con metodo diretto di fusione a cera persa. Inoltre questo metodo è generalmente sempre stato accreditato per manufatti di piccole dimensioni proprio perché venivano prodotti oggetti pieni che necessitavano di molto metallo.

Capitolo 2 - Prima Guerra Punica - La battaglia delle Egadi.

Il conflitto tra le due potenze scoppiò nel 264 a.C. per un motivo accidentale: i mamertini, mercenari al servizio di Agatocle tiranno di Siracusa, alla sua morte si insediarono nel territorio di *Messana* (la moderna Messina), terrorizzando con le loro scorribande tutta la Sicilia orientale. Il tiranno di Siracusa, Gerone II (successore di Agatocle), nella lotta che intraprese contro i mamertini pose sotto assedio la città di *Messana*.

I mamertini chiamarono in loro aiuto Roma ed i romani risposero alla richiesta accogliendo *Messana* nel loro sistema di alleanze, violando così il trattato stipulato con i cartaginesi che imponeva ai romani di non mettere piede in Sicilia.

Questo incidente fu la scintilla che fece scoppiare il conflitto tra romani e cartaginesi, fino ad allora latente, che in realtà era dettato dalla necessità di espansione e supremazia nel Mediterraneo da parte di entrambi i contendenti.

La guerra durò fino al 241 a.C. e mise a dura prova la resistenza di entrambe le città: Roma fu costretta a costruire una flotta per poter fronteggiare la potenza marittima di Cartagine che invece dovette mantenere grandi eserciti mercenari in Sicilia per fronteggiare la potenza bellica terrestre di Roma.

Ma la maggior parte della prima guerra punica, comprese le battaglie più decisive, furono combattute per mare, elemento ben noto ai cartaginesi, espertissimi marinai, ma assolutamente sconosciuto ai romani che invece avevano una forza quasi insuperabile a terra.

Il controllo del mare permetteva il blocco dei collegamenti e quindi il mancato rifornimento dell'esercito nemico.

Roma, compresa l'importanza di avere una flotta adeguata allo scontro e dopo la vittoriosa battaglia di Agrigento del 261 a.C. allestì la sua prima grande flotta. Non avendo la necessaria tecnologia navale, la flotta fu costruita basandosi sulle trireme e quinquereme catturate ai cartaginesi.

Numerose furono le battaglie navali nel corso delle quali i romani acquisirono una esperienza tale da raggiungere e superare la supremazia cartaginese, ma nonostante ciò e le numerose battaglie navali vinte, fu comunque Roma ad avere le maggiori perdite sia

come numero di navi che come numero di uomini, in larga parte a causa delle tempeste in cui si imbarcarono durante la navigazione. Secondo Polibio infatti, in almeno tre occasioni intere flotte romane furono distrutte dalle tempeste in cui incapparono, l'ultima delle quali nel 249 a.C.

Questi episodi fecero sì che la supremazia navale tornasse nelle mani dei cartaginesi che approfittarono della situazione per rinforzare le loro guarnigioni in Sicilia, sotto il comando di Amilcare Barca (padre di Annibale).

Solo nel 242 a.C. Roma, grazie a finanziamenti privati, ebbe la forza di allestire un'altra flotta per cercare di contrastare la rinata potenza cartaginese.

Affidata al console Lutazio Catulo, questa flotta, il 10 marzo del 241 a.C. nella battaglia delle Egadi, riuscì a fermare quella cartaginese che, comandata da Annone, portava i rifornimenti all'esercito di Amilcare.

Lo scontro tra le due flotte avvenne nelle acque a nord-ovest delle isole Egadi tra Marettimo e Levanzo.

Le navi romane, sfruttando l'effetto sorpresa ed essendo molto più rapide e manovrabili delle navi cartaginesi cariche di rifornimenti, inflissero una pesantissima sconfitta alla flotta cartaginese di Annone. Cinquanta navi furono affondate, settanta furono catturate e diecimila cartaginesi furono fatti prigionieri. Amilcare fu dunque costretto a chiedere la pace, che portò Cartagine a sottostare a pesanti condizioni imposte dai vincitori. Quest'importantissima vittoria romana concluse la prima Guerra Punica portando alla Repubblica l'intero dominio della Sicilia, punto fondamentale per il dominio sul mare e base per la conquista del Mediterraneo (Alfoldy, 1997; Bringmann, 1998).

Capitolo 3 - Analisi archeologica.

3.1 Le indagini subacquee e i ritrovamenti.

La Soprintendenza del Mare della Regione Siciliana, in collaborazione con la fondazione RPM Nautical Foundation, è dal 2005 impegnata in una serie di campagne d'indagine annuali nell'ambito del progetto "Archeorete Egadi". L'attività della ricerca è legata all'individuazione del punto che vide il 10 Marzo del 241 a.C. affrontarsi romani e cartaginesi in uno storico scontro navale nelle acque dell'arcipelago trapanese. L'idea nasce dalla volontà del Soprintendente del Mare Sebastiano Tusa, che, sulla base delle informazioni raccolte, ha sempre sostenuto che lo scontro fosse avvenuto a nord-ovest dell'isola di Levanzo. Grazie all'uso di sonar Multibeam (Simrad Kongsberg EM Dual Head 3002D) si è potuta effettuare una scansione dalla superficie in acque profonde attorno l'isola di Levanzo per un totale di 210 chilometri quadrati (Figura 1). I fondali indagati sono risultati per la maggior parte pianeggianti e sabbiosi, e solo nelle zone laterali risultano affioramenti rocciosi intervallati da banchi di sabbia. Questo fa presupporre che la zona sia stata "disturbata" dalle reti da pesca, che non incontrando ostacoli hanno fortuitamente dislocato i materiali archeologici in maniera casuale nelle zone che presentavano affioramenti rocciosi. È in queste zone periferiche che si sono concentrate le esplorazioni archeologiche (Zangara, 2012).

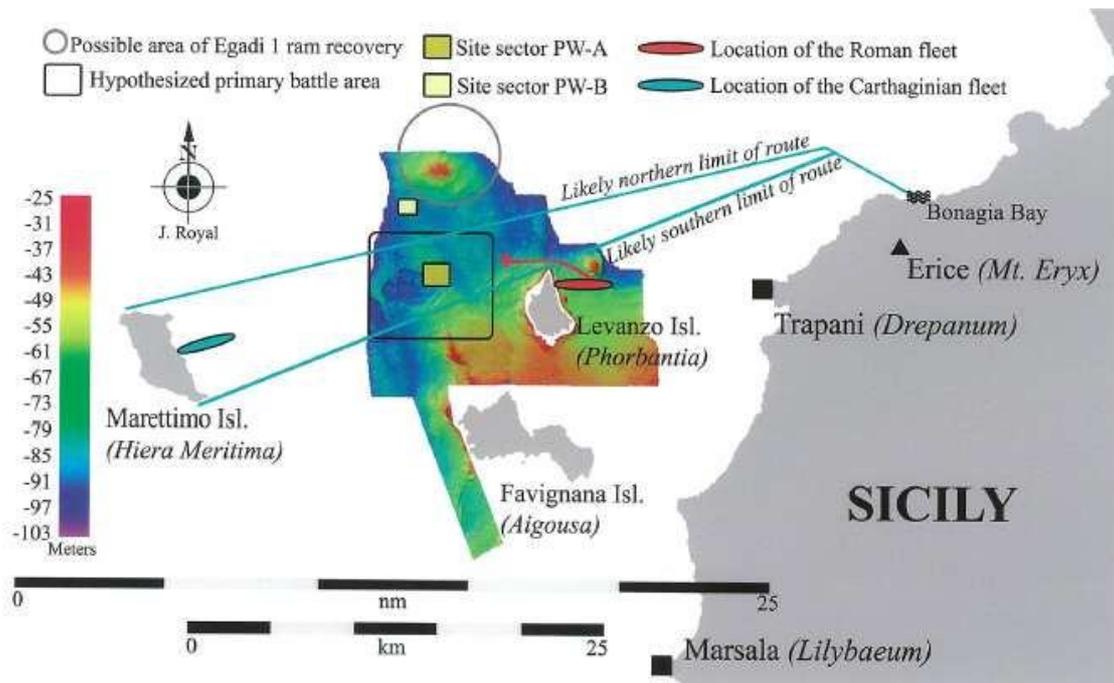


Figura 1. Mappa dell'area della battaglia con i settori di ricerca e con i movimenti ipotizzati per le due flotte durante la battaglia delle Egadi⁵.

Nel 2004 fu sequestrato a Trapani il primo rostro insieme ad un elmo montefortino, pescati da reti a strascico nelle acque a nord-ovest di Levanzo. Le ricerche strumentali sistematiche che poi si sono susseguite annualmente fino al 2012, grazie all'utilizzo del ROV (veicolo subacqueo filoguidato), hanno portato alla scoperta di 10 rostri, 4 elmi montefortini, oltre 200 anfore di diversa tipologia, coeve all'evento bellico, e tanti altri reperti di varie epoche e provenienze. La maggior parte dei rostri è stata recuperata ad una profondità di circa 80 metri, parzialmente sepolti nel fondale sabbioso, con altri piccoli reperti distribuiti tutt'intorno (Zangara, 2012). Alcuni rostri riportano nella parte bassa del camino un'iscrizione che dà subito indicazioni della flotta di provenienza. Solo uno dei rostri, proprio grazie all'iscrizione punica che riportava, sembra essere appartenuto alla flotta cartaginese. Stilisticamente sono tutti simili tra loro, tranne i due più piccoli che presentano la caratteristica forma a becco di uccello e sono sprovvisti del camino. Molti presentano ammaccature, sbeccature negli angoli o parziali mancanze e solo in due casi

⁵ Immagine tratta da: Tusa S., Royal J., *The landscape of the naval battle at the Egadi Islands (241 a.C.)*, *Journal of Roman Archaeology* n. 25, pp. 8-48, 2012.

nel cavo interno sono stati ritrovati alcuni frammenti lignei della struttura di innesto. L'analisi topografica e la concentrazione in un'area ben definita di tutti i reperti recuperati e risalenti all'epoca dello scontro, confermano e rafforzano l'ipotesi che lo spazio di mare a circa tre miglia a nord-ovest di Levanzo sia stato realmente il luogo della storica battaglia delle Egadi (Tusa, 2012b).

3.2 – L'analisi epigrafica.

Due dei tre rostri presi in analisi riportano delle epigrafi nella lamina anteriore del camino che prosegue sopra la lama superiore della parte centrale del rostro.

Per il rostro *Egadi 6* l'epigrafe è simile per tipologia e contenuto a quella presente nel rostro *Egadi 4*, che non è però tra quelli campionati per questo lavoro (Figura 2). In questi due rostri è riportata, anche se con ordine invertito, con lettere in rilievo e su due righe la seguente epigrafe:

C . PAPERIO TI . F

M . POPULICIO L . F . Q . P



Figura 2. Particolare dell'epigrafe del rostro *Egadi 6*.

Le lettere hanno tutte una larghezza di 2,5cm ed uno spessore di 0,5cm, con altezze variabili tra i 2,5cm e i 3cm.

Si tratta di una *probatio*, cioè di un'attestazione di corretta manifattura dell'oggetto e della sua sponsorizzazione da parte dei due magistrati. Infatti è possibile che questi due nomi fossero appartenuti a due dei quattro magistrati incaricati dal 267 a.C. alla supervisione dell'allestimento e dell'attività della flotta.

Nella parte superiore del camino di entrambi i rostri vi è inoltre un altro elemento simile, la

raffigurazione in rilievo di una Vittoria alata (Zangara, 2012). Queste informazioni ci danno l'importante indicazione di appartenenza del rostro alla flotta romana, notizia che potrebbe risultare utile per avere un riferimento certo di confronto con gli altri due rostri in analisi durante il lavoro di ricerca.

Anche il rostro *Egadi 7* riporta, sempre nello stesso punto del rostro precedente, un'epigrafe che però è incisa e le lettere sono molto meno regolari rispetto alla precedente (Figura 3). Il rostro, non ancora pulito, è ricoperto da molte concrezioni marine che rendono difficile la lettura dell'epigrafe stessa. Il contenuto di questa epigrafe riporta:

F. QUAISTOR PROBAVET

Anche in questa epigrafe si celebra la sponsorizzazione da parte di un questore il cui nome non è leggibile, che assegna l'appartenenza anche di questo rostro alla flotta romana (Tusa, 2012b).

Nella parte alta del camino vi è una decorazione tondeggiante in rilievo, che purtroppo non si riesce a leggere per via delle concrezioni ancora presenti.



Figura 3. Rostro Eqadi 7 epigrafe e parte alta del camino.

Parte seconda: fase sperimentale.

Capitolo 4 – Strumentazione.

4.1 – ICP-MS.

Per le analisi di tipo quantitativo e per le analisi dei rapporti isotopici dei campioni si è utilizzato un ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) (Figura 4). Questo strumento è la combinazione di due componenti; la torcia al plasma (ICP) che permette la ionizzazione del campione e uno spettrometro di massa che analizza ed identifica gli ioni in base al corrispondente rapporto massa/carica. Il risultato che si ottiene è uno spettro di massa dove l'intensità dello ione è rappresentata rispetto al rapporto m/z .

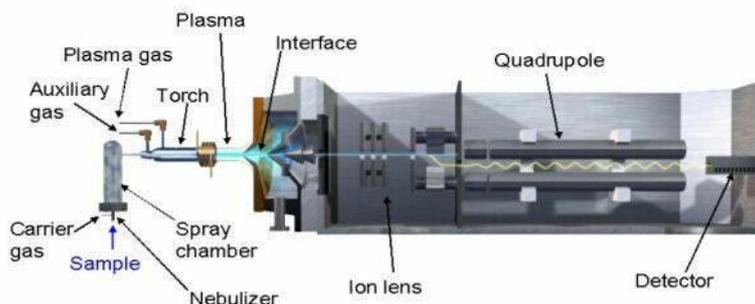


Figura 4. Schema della strumentazione ICP-MS con analizzatore quadrupolo⁶.

La tecnica ICP-MS è una spettrometria di massa molto sensibile che permette in tempi rapidi la determinazione di più elementi presenti nella soluzione che si vuole analizzare. Rispetto ad un ICP-OES è particolarmente indicata nell'analisi di elementi in tracce, per i limiti di rilevabilità molto bassi che presenta, e per la determinazione di rapporti isotopici (Barbante, 2008). Le parti principali che lo compongono sono sei:

⁶ Immagine tratta da: <http://eecelabs.seas.wustl.edu/ICP-MS.aspx>

Nebulizzatore: i campioni che vengono analizzati dallo strumento sono disciolti in soluzione. Il liquido, che grazie ad una pompa peristaltica viene portato all'interno del nebulizzatore, è trasformato da questo in aerosol. In questo modo alla torcia al plasma arrivano piccole gocce che permettono un grado di ionizzazione efficiente.

Spray chamber: posta tra il nebulizzatore e la torcia al plasma, impedisce alle gocce più grosse di aerosol di raggiungere il plasma. È un filtro dove le gocce con dimensioni maggiori condensano sulle pareti per essere poi espulse nello scarico, mentre le gocce più piccole proseguono verso il plasma.

La torcia al plasma: è la sorgente di ionizzazione che grazie alla sua elevata energia permette la desolvatazione dell'aerosol, e la successiva vaporizzazione, atomizzazione e ionizzazione delle particelle di analita. Il gas generalmente usato per produrre il plasma è l'argon, perché il suo potenziale di prima ionizzazione è superiore a quello della maggior parte degli altri elementi e quello di seconda ionizzazione è inferiore. Questo e l'elevata energia del plasma permettono agli analiti di acquistare carica singola ed avere interferenze piccole o inesistenti. Nell' ICP un intenso campo magnetico oscillante è generato da una bobina di metallo alimentata da un generatore di radiofrequenze. La torcia in quarzo è posta al centro di questo avvolgimento ed è formata da tre tubi concentrici dove scorrono tre flussi di Ar separati; nel più interno viene introdotto il campione sotto forma di aerosol, nell'intermedio scorre l'argon che sostiene il plasma e nel più esterno vi è gas argon che raffredda il sistema per evitare la fusione del quarzo. Una bobina di Tesla produce una scintilla che innesca la ionizzazione del gas e i risultanti elettroni e cationi vengono accelerati dal campo magnetico delle radiofrequenze. Attraverso la collisione di atomi di argon e particelle cariche si genera un plasma stabile ad altissima temperatura.

Interfaccia sottovuoto: l'ottimizzazione dell'interfaccia tra il plasma, che lavora a pressione ambiente, e lo spettrometro di massa, che invece necessita del vuoto, è stato il punto critico nello sviluppo degli strumenti ICP-MS. L'interfaccia consiste in due coni metallici coassiali con la punta rivolta verso il plasma. Sulle punte i coni presentano un orifizio che permette il passaggio degli ioni mantenendo la differenza di pressione tra le due zone. Viene chiamato *sample cone* il cono che viene lambito dal plasma e *skimmer cone* quello

più interno che ha un diametro più piccolo. Quest'ultimo completa l'estrazione degli ioni generati nel plasma e gli invia verso un sistema di lenti ioniche, che focalizzano solo le particelle cariche positivamente in un flusso compatto, ottimizzandone la trasmissione allo spettrometro di massa.

Quadrupolo: è attualmente uno degli analizzatori di massa più utilizzati ed ha il vantaggio di presentare brevi tempi di scansione. Separa gli ioni in base al rapporto massa su carica permettendoci di ottenere informazioni sugli elementi e sugli isotopi. È composto da due coppie di elettrodi iperboliche disposti sui quattro angoli di un quadrato immaginario, dove gli elettrodi opposti hanno potenziali dello stesso segno. Nello spazio tra i quattro elettrodi e nella direzione parallela a quella dei loro assi gli ioni attraversano l'analizzatore, ma un campo magnetico particolare fa in modo che gli ioni con un rapporto m/z differente da quello stabilito escano dalla traiettoria e collidano con gli elettrodi per essere espulsi nello scarico, mentre gli ioni con rapporto m/z stabilito proseguono verso il rivelatore. È uno strumento che permette la scansione della maggior parte delle masse elementari ed i loro isotopi in tempi molto rapidi. La lunghezza del quadrupolo influenza la risoluzione dello strumento, infatti per una buona separazione gli ioni necessitano di stare abbastanza tempo nel filtro e quindi di elettrodi lunghi.

Rivelatore: è generalmente un elettromoltiplicatore costituito da un dinodo di conversione che impattato da uno ione genera un elettrone che viene moltiplicato impattando su altri diodi che amplificano quindi il segnale. Gli elettroni sono quindi raccolti da un anodo che misura l'intensità del segnale grazie alla corrente elettrica che rileva. Alla fine i dati raccolti vengono elaborati e organizzati in uno spettro.

Nell'analisi con ICP-MS possono essere riscontrate alcuni tipi di interferenze come le interferenze isobariche, la presenza di ossidi, ioni con doppia carica e specie poliatomiche (Skoog, 1995). In parte questi problemi sono stati risolti con l'introduzione della cella di collisione/reazione e con metodi alternativi d'introduzione del campione rispetto quello qui descritto.

L'Agilent 7500i ICP-MS è lo strumento utilizzato per l'analisi quantitative multi elementari di oltre quaranta elementi chimici effettuate sui campioni in soluzione mentre l'Agilent 7500cx provvisto di cella di collisione è stato usato per le analisi dei rapporti isotopici del piombo.

Per l'analisi multi elementare sono state fatte tre misurazioni per ogni soluzione e l'errore è stato calcolato come deviazione standard per i tre replicati. La calibrazione esterna dello strumento per questa analisi quantitativa multi elementare è stata fatta preparando diluizioni differenti di quattro standard multi elementari della Ultrascientific, che coprissero tutta la vasta rosa di elementi chimici che si è deciso di indagare. Sono quindi state preparate quattro soluzioni degli standard con concentrazione di 0,1-1-10-100µg/l e per due standard anche una soluzione con concentrazione di 1000µg/l.

Per l'analisi dei rapporti isotopici del piombo sono state fatte cinque scansioni per ogni soluzione dei campioni che, per ottenere risultati confrontabili e con una buona precisione, sono state tutte diluite in modo da ottenere una concentrazione al di sotto di 10µg/l. Questo fa in modo che lo spettrometro lavori sempre con la stessa modalità, *pulse counter*, e non passi in modalità *analog*, determinando una perdita nella precisione dei dati. Le cinque scansioni vengono tutte registrate e vengono riportati nel report anche la media fra le cinque scansioni, la deviazione standard e RSD%. I valori dei diversi rapporti isotopici che verranno poi utilizzati durante l'elaborazione dei dati sarà il valor medio delle cinque scansioni. Prima di iniziare l'analisi e dopo ogni tre campioni analizzati è stata fatta la scansione su una soluzione standard per minimizzare imprecisioni derivanti da variazioni fisiche strumentali nel tempo di analisi.

4.2 – ICP-OES.

Per l'analisi quantitativa degli elementi presenti in maggior quantità nei campioni presi in analisi si è deciso di affiancare ai risultati dell'ICP-MS i risultati della spettrometria di emissione atomica con sorgente al plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES). Le concentrazioni degli elementi principali che compongono la lega bronzea, essendo molto elevate all'interno del campione, si è preferito quantificarle solo con questa tecnica che permette una migliore accuratezza del dato per alte concentrazioni. I risultati di altri elementi analizzati invece sono serviti come controllo dei risultati ottenuti dalle analisi ottenute con l'ICP-MS.

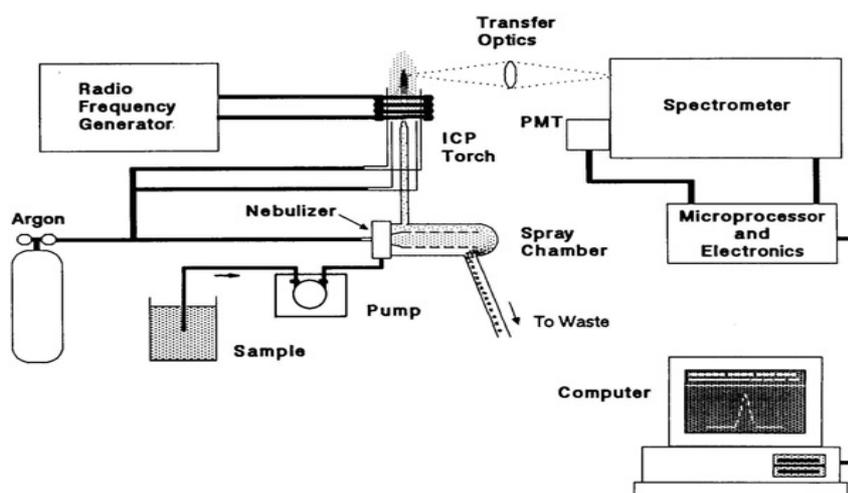


Figura 5. Schema delle componenti principali di un ICP-OES .

Anche questa tecnica analizza campioni che siano in soluzione, il gas utilizzato per il trasporto e l'alimentazione del plasma è l'argon ed il sistema di introduzione del campione nella sorgente al plasma è uguale a quello sopra descritto per l'ICP-MS. Gli atomi eccitati o ionizzati dall'elevata energia e temperatura del plasma emettono delle radiazioni caratteristiche per ciascun elemento a determinate lunghezze d'onda. Il poli o monocromatore separa tali radiazioni in base alla loro lunghezza d'onda le quali poi vengono registrate dal detector ed elaborate attraverso un software, convertendo il segnale acquisito in dati di concentrazione (Skoog, 1995).

L'ICP-OES è dotato di un policromatore che permette di effettuare simultaneamente l'analisi qualitativa degli elementi presenti nei campioni. Le analisi di tipo quantitativo vengono invece ricavate da rette di calibrazione, che essendo lineari tra 4 e 6 ordini di grandezza necessitano generalmente di un numero limitato di soluzioni standard con concentrazione nota ed un bianco. Solitamente qualsiasi analisi sopra al LOQ, che è il limite di quantificazione calcolato moltiplicando la SD del bianco per 10, è considerata accurata. L'ICP-OES ha il limite di rilevabilità dell'ordine dei ug/l (ppb nella soluzione), tuttavia tale limite dipende anche dall'elemento chimico considerato, ovvero dalle sue righe caratteristiche di emissione (Figura 5).

4.3 – Microscopia elettronica.

Mediante la strumentazione integrata FEG-ESEM-EDS, modello Quanta 200FEI, sono state effettuate le indagini morfologiche-composizionali delle sezioni lucide trasversali e di alcuni dei sali di alterazione tal quali. Questo microscopio elettronico con sorgente ad emissione di campo FEG (Field Emission Gun) di tipo Schottky è una versione ad alte prestazioni del più comune SEM-EDS. È una strumentazione equipaggiata con una serie di detector che permette analisi morfologiche, microstrutturali, qualitative, semi-quantitative e cristalline dei campioni. In particolare lo strumento è provvisto di:

- ◆ un detector BSE (Back Scattered Electron) per immagini ad alta risoluzione del contrasto atomico medio;
- ◆ un detector SE (Secondary Electrons) per la raccolta di immagini topografiche ad alta risoluzione in alto e basso vuoto ed in modalità ambientale;
- ◆ un detector a stato solido multicanale di tipo EDS (Energy Dispersive Spettroscopy) per le indagini chimiche semiquantitative che può lavorare anche come ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy), cioè in condizioni di pressione ambientale. (Armigliato, 1980)

Attraverso un programma di ottimizzazione (EDAX Genesis) lo spettro raccolto con il detector EDS viene elaborato tenendo conto della differente resa di raggi X per ciascun elemento e degli effetti della fluorescenza secondaria, permettendo quindi di ottenere una buona risoluzione dei picchi. Con questo tipo di strumentazione è possibile ottenere immagini fino a 100000X, risoluzione dell'ordine del nm e risoluzione laterale di 100 nm. La microscopia elettronica a scansione si basa sull'analisi dei diversi segnali che vengono prodotti dall'interazione di un fascio primario di elettroni con la superficie del campione. Le informazioni che si possono ottenere con questo strumento dipendono dal tipo di segnale raccolto tra i differenti prodotti dall'interazione fascio elettronico-campione. Infatti alcuni raggi-X emessi dal campione non sono caratteristici degli elementi in esso presenti, ma costituiscono delle interferenze, come ad esempio le radiazioni di fondo, che sono la causa della scarsa sensibilità dello strumento per gli elementi a basso numero atomico. Le

tre principali tipologie di segnale utilizzate per le analisi sono: elettroni secondari, elettroni retrodiffusi e raggi X caratteristici.

Gli elettroni secondari emessi dalla superficie sono elettroni di valenza a bassa energia e permettono, grazie al posizionamento laterale del detector, di rilevare le immagini tridimensionali utili allo studio della morfologia superficiale del campione. Gli elettroni retrodiffusi (BSE) vengono emessi dal fascio primario e sono generati da diffusione elastica nell'urto tra fascio e campione. Sono dotati di energia abbastanza elevata, dell'ordine di KeV, e danno informazioni chimiche indirette grazie al fenomeno di *back-scattering*, che permette di distinguere aree contenenti elementi pesanti da quelle contenenti elementi leggeri, grazie alla proporzionalità diretta tra il numero atomico dell'elemento e l'intensità della radiazione. Si ottiene quindi un'immagine in scala di grigi dove le intensità assumono valenza composizionale. L'emissione dei raggi-X è originata dall'interazione del fascio di elettroni primari con i gusci elettronici più interni (K, L, M) degli elementi, per la formazione di una lacuna dovuta alla dislocazione di un elettrone su un livello superiore eccitato. Questo sistema non essendo energeticamente stabile torna al suo stato originario quando un elettrone degli orbitali esterni va a colmare la lacuna, emettendo energia sotto forma di raggi-X caratteristici per ogni elemento. Il rivelatore EDS raccoglie queste radiazioni e le invia all'analizzatore che restituisce lo spettro come conteggi in funzione dei canali (KeV) relativi alle righe caratteristiche per i diversi elementi (Armigliato, 1980).

La versione dello strumento utilizzata per questo lavoro di tesi presenta numerosi vantaggi rispetto ad un SEM-EDS non implementato. Il cannone elettronico FEG garantisce infatti una maggiore stabilità del fascio rispetto alle sorgenti tradizionali. Un ulteriore vantaggio è quello dato dalla sonda EDS in grado di lavorare come ESEM che permette la visione dei campioni tal quali, senza quindi dover rendere conduttive le superfici delle sezioni lucide preparate con la deposizione di graffite, che renderebbe poi il campione illeggibile al microscopio ottico o ad altre analisi.

4.4 – Diffrazione di raggi X a polveri (XRD).

Le analisi di diffrazione di raggi X sui sali di alterazione e sulle patine, campionate dai vari reperti, sono state effettuate con un diffrattometro Philips X'Pert PW3710 utilizzando la radiazione $\text{CuK}\alpha$, monocromatore a grafite ad alta risoluzione, porta campioni rotante.

L'interazione tra l'onda della radiazione X e gli elettroni degli atomi del mezzo in cui essa si propaga da origine al fenomeno della diffrazione dei raggi X.

Le interferenze tra i raggi diffratti che si generano quando questa interazione interessa una struttura ordinata come quella di un cristallo possono essere registrate e rappresentate in un diffrattogramma.

Un cristallo è formato dalla ripetizione di un'unità di base, detta cella cristallina, dove all'interno gli atomi obbediscono a precise distanze atomiche e simmetriche, che caratterizzano il composto cristallino. I reticoli cristallini sono quindi costituiti da atomi disposti ordinatamente secondo piani reticolari.

Perché ci sia la riflessione dei raggi X da parte dei piani reticolari è necessaria un'uguaglianza dell'angolo di incidenza e l'angolo di emergenza dal campione.

Il massimo d'intensità della radiazione incidente si ottiene quando le onde riflesse da due piani contigui si sommano grazie all'interferenza costruttiva, che si ha solamente se la differenza del cammino ottico $2d\sin\theta$ è pari ad un multiplo intero della lunghezza d'onda della radiazione incidente. Questa condizione è espressa dalla legge di Bragg:

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione X, d è la distanza tra i piani reticolari considerati e θ è l'angolo compreso tra la direzione dei raggi X incidenti e la direzione dei piani reticolari. Dalla legge di Bragg è possibile ricavare il valore d della distanza interplanare della fase analizzata poiché λ è nota, perché fissata in relazione al tipo di sorgente a raggi X impiegata, e l'angolo θ è ricavato dalla misura sperimentale.

Il diffrattometro è lo strumento analitico che permette la registrazione del diffrattogramma del campione il cui funzionamento è basato sulla legge di Bragg. Il segnale di diffrazione

viene raccolto da un contatore proporzionale che, muovendosi di un angolo 2θ rispetto alla sorgente di raggi X che è fissa e rispetto al piano del porta campioni che si muove di un angolo θ , misura il numero dei fotoni emessi durante le scansioni. Il diffrattogramma risultante riporta l'intensità della radiazione emergente contro l'angolo 2θ , cioè l'angolo tra la direzione d'incidenza e la direzione del rivelatore, dove i picchi sono ottenuti in base alle distanze interplanari, d , caratteristiche di un composto cristallino. Ogni diffrattogramma individua quindi univocamente una determinata fase cristallina.

La diffrazione di raggi X a polveri è un'analisi sia qualitativa che semi-quantitativa, ed il confronto dei risultati con i diffrattogrammi di sostanze note presenti in una banca dati permette l'individuazione della fase cristallina.

Questa tipologia di analisi permette di individuare i composti cristallini presenti in miscele polifasiche non troppo complesse, perché il diffrattogramma complessivo è dato dalla somma dei rispettivi diffrattogrammi dei composti presenti, e di dare una stima approssimativa dei rapporti quantitativi tra i composti stessi, a meno che non vi siano fenomeni di interferenza.

Un limite della tecnica è la sua sensibilità relativamente bassa che richiede concentrazioni in peso per ogni composto cristallino superiori al 3-5%. Il campione viene macinato per essere omogeneizzato e per ridurre la tendenza ad orientarsi lungo direzioni preferenziali di alcuni cristalliti. Per registrare il diffrattogramma di un composto puro la quantità di campione necessaria può essere anche di pochi granuli a condizione di usare porta campioni opportuni (Skoog, 1995).

Piccole porzioni di concrezioni saline prelevate dai rostri, le patine di alterazione degli elmi e le polveri fuoriuscite da alcuni punti di prelievo sono i campioni che sono stati analizzati con questa tecnica, in particolare per avere informazioni sui prodotti di alterazione che si sono formati durante la lunga giacenza in mare.

Le misurazioni sono state effettuate nel range tra $5^\circ < 2\theta < 100^\circ$ e tra $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$. Per l'identificazione attraverso i confronti degli spettri delle fasi cristalline è stata utilizzata la banca dati JCPDS (ICDD, 2003).

Capitolo 5 – Descrizione della procedura analitica.

5.1 - I manufatti esaminati.

Le analisi sono state effettuate su tre dei dieci rostri recuperati e solo su due dei quattro elmi montefortino⁷. Ogni rostro è stato nominato e numerato dalla Soprintendenza con la sigla "Egadi", che indica la campagna di ritrovamento, seguita da un numero in successione a partire da uno, che indica il susseguirsi dei ritrovamenti. La scelta, fatta dalla Soprintendenza, è ricaduta solo sui rostri *Egadi 5*, *Egadi 6* ed *Egadi 7* per motivi differenti.

Egadi 5 è stato scelto perché costituito da un grosso frammento che corrisponde a circa metà di un rostro intero e quindi forniva il vantaggio di poter essere campionato in più punti, anche distanti fra loro, senza la preoccupazione che l'operazione di campionamento andasse a rovinare l'estetica dell'oggetto (Figura 6). Inoltre il prelievo in punti vicini alla frattura potrebbe dare interessanti informazioni sul metodo di lavorazione di questi oggetti.



Figura 6. Foto del rostro Egadi 5 con misure.

⁷ Elmi la cui origine sembra essere celtica, ma si hanno conoscenze certe che questa tipologia di elmo fosse parte dell'equipaggiamento dei soldati romani per tutta l'era della Repubblica di Roma.

Egadi 6 si presenta integro e riporta una Nike ed un'epigrafe in bassorilievo nella lama superiore del rostro (Figura 7). Questi elementi indicano l'appartenenza del rostro alla flotta romana ed i campioni prelevati da questo manufatto potrebbero fornire elementi interessanti di comparazione con gli altri rostri. È il più grande dei tre rostri sia come misure che come peso, che è di 164kg. Questo rostro ha al suo interno ancora alcuni resti del legno della nave su cui era alloggiato e presenta esternamente sopra la lama centrale alcuni frammenti lignei, probabilmente appartenuti ad una nave nemica. Sono state inoltre raccolte alcune grandi concrezioni con abbondanti residui di sali di alterazione del rostro, di cui però non è possibile risalire con certezza al punto di prelievo.



Figura 7. Foto del rostro *Egadi 6* con misure⁸.

Egadi 7 è esteticamente molto simile a *Egadi 6* ma con dimensioni leggermente inferiori, ed un peso di circa 150kg (Figura 8). Anche in questo rostro è presente un'epigrafe ed un bassorilievo nella parte alta del camino di cui non si riesce però a distinguere la figura perché ancora ricoperta di concrezioni. L'epigrafe indica l'appartenenza del rostro alla flotta romana come per il rostro *Egadi 6*. Non essendo stato completamente ripulito dalle concrezioni marine, in aggiunta ai campioni metallici si sono potuti prelevare alcuni sali di alterazione ancora aderenti alle pareti esterne del rostro. L'analisi di questi sali potrà

⁸ Foto dell'archivio della Soprintendenza del Mare di Palermo.

fornire indicazioni sul tipo di degrado che hanno subito i rostri e dare indicazioni per la loro conservazione.



Figura 8. Foto del rostro Egadi 7 con misure⁹.

I due elmi di tipo montefortino presentano uno stato di conservazione molto differente uno dall'altro, che ha guidato in modo obbligato la scelta del campionamento (Figura 9). Dall'elmo danneggiato, infatti, è stata presa un piccolo frammento metallico che era già stato trovato staccato. Dall'elmo integro invece, non potendone intaccare la struttura con un prelievo del metallo, si è deciso di fare due prelievi a bisturi di due patine che presentavano colorazioni differenti.



Figura 9. Foto dell'elmo integro con misure.

⁹ Foto dell'archivio della Soprintendenza del Mare di Palermo.

5.2 – Caratteristiche di un rostro.

Il rostro è un oggetto bronzeo molto pesante che veniva inserito nella parte terminale del dritto di prua, della chiglia ed in alcuni casi delle cinte laterali nelle antiche navi da guerra. Era una potente arma da combattimento che serviva per colpire nelle fiancate le navi nemiche poco sotto la linea di galleggiamento, causandone il rapido affondamento.

La maggior parte delle informazioni che abbiamo su questo tipo di oggetti ci proviene dall'iconografia o da fonti letterarie. Un affresco assiro a Til Barsi mostra come la parte sporgente a prua della nave fosse rivestita in bronzo al fine di proteggere la struttura della nave in caso di urti violenti (Mark, 2008). Altre rappresentazioni su vasi micenei testimoniano invece come in origine questa parte della nave fosse solo una parte terminale ma senza alcun rivestimento come rinforzo o per scopi bellici. Le prime testimonianze di rostri per scopi bellici risalgono al 700 a.C. e si hanno prove dell'uso di quest'arma fino la V sec. d.C. (Hockmann, 2000). Esistono inoltre molte rappresentazioni greche, etrusche e romane che mostrano un'estensione della chiglia in entrambe le parti terminali delle navi da guerra che fanno presupporre che quest'arma fosse presente anche a poppa della nave (Mark, 2008).

I ritrovamenti di rostri sono avvenimenti rari ed attualmente sono solo tre i rostri di cui si possono trovare in letteratura dati per eventuali confronti.

Per dare dei riferimenti precisi durante l'esposizione di questo lavoro è utile descrivere brevemente e visivamente le parti funzionali di un rostro. I termini usati da Steffy nel 1991 per descrivere il rostro di Athlit, con le successive correzioni proposte da Pridemore nel 1996 sono quelli che si è deciso di seguire anche in questo scritto (Tusa, 2012a).

In un rostro le parti fondamentali sono tre: il camino superiore, la piastra inferiore e la struttura centrale (Figura 10).

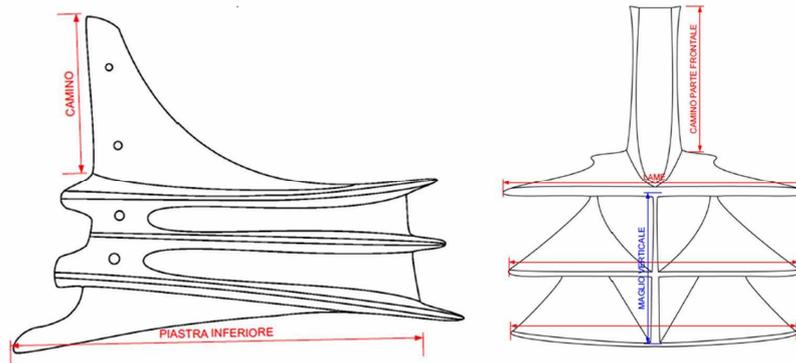


Figura 10. Identificazione delle parti di un rostro.

Il camino, a sezione trapezoidale, era fissato alla ruota di prua con chiodi di bronzo. Le tre lamine piatte che lo costituiscono vanno a fasciare la parte bassa della prua, e la lamina anteriore leggermente arcuata non si annulla sulla superficie della lama superiore, ma continua in rilievo su di essa, assumendo la stessa configurazione del fendente verticale centrale.

La piastra inferiore leggermente ricurva aderiva alla porzione più esposta della chiglia, proteggendola e rinforzandola. Anche questa parte era fissata al legno della nave con chiodi di bronzo.

La struttura centrale è la parte più robusta e possente del rostro. Essa è infatti l'arma che veniva utilizzata per colpire le navi nemiche, costituita da un solido maglio verticale che costituisce il centro di tre robuste lame orizzontali e sovrapposte che fungevano da fendenti (Steffy, 1991).

5.3 - Il prelievo dei campioni.

Il campionamento è la prima fase dell'indagine diagnostica ed è un momento fondamentale per lo studio del reperto. È un'operazione che va programmata in base alle necessità diagnostiche e alla minor invasività possibile. Il prelievo dei campioni è infatti una fase delicata perché microdistruttiva nei confronti del manufatto. I campioni dovranno, per i motivi appena citati, provenire da zone poco visibili, avere dimensioni minime ed essere il più possibile rappresentativi del sistema preso in analisi. Nella pratica non è facile conciliare queste regole ma è possibile adattarsi alle diverse situazioni facendo opportune scelte.

Per questo lavoro di tesi si sono potuti effettuare sui rostri presi in esame numerosi prelievi di campioni anche in zone diametralmente opposte nello stesso reperto. Questo è stato possibile grazie alla dimensione notevole dei rostri, alla loro conformazione ed al fatto che ancora non erano stati completamente restaurati. Ogni rostro è stato campionato in più punti distanti fra loro per avere maggior possibilità di ottenere un alto numero di informazioni ed un buon numero di campioni su cui poter fare dei confronti. Volendo effettuare uno studio di caratterizzazione della lega con SEM (microscopio a scansione elettronica) è stato necessario prelevare campioni metallici con una grandezza sufficiente per la successiva agevole preparazione del campione e soprattutto per una buona visione della trama della lega. Per questo motivo, dopo aver effettuato alcune prove su un pomello di bronzo, si è optato di prelevare i campioni con un avvitatore a batteria munito di punta da trapano per metalli del diametro di 3mm che ha permesso di ottenere dei trucioli millimetrici sufficientemente grandi allo scopo. Per ogni punto di prelievo è stata utilizzata una punta sempre nuova che è stata continuamente bagnata con acqua in modo da evitarne il surriscaldamento, che avrebbe prodotto l'inquinamento del campione.

Questa tipologia di intervento ha permesso di prelevare il campione da un unico foro suddividendone, quando possibile, le diverse frazioni in base alla profondità.

Altri campioni di dimensioni maggiori sono stati invece prelevati con seghetto da alcuni punti sporgenti del manufatto dove vi era lo spazio per effettuare tale operazione.

I sali di corrosione sono stati recuperati per l'*Egadi 6* dagli scarti della pulizia a secco

effettuata dalla restauratrice della Soprintendenza, e per gli altri due rostri il prelievo è avvenuto mediante l'uso del bisturi.

Il rostro *Egadi 6* è l'unico dei tre che presentava ancora all'interno del fuso di alloggiamento alcuni frammenti lignei della nave che sono stati recuperati e catalogati come prelievo, insieme ad altri tre piccoli frammenti che invece si trovavano esternamente sopra la lama centrale, probabilmente residui lignei di una nave nemica.

Differente è invece stato il prelievo dei campioni per quanto riguarda i due elmi. Dall'elmo integro si sono potuti eseguire solo due prelievi superficiali a bisturi delle patine di alterazione che presentavano due colorazioni e due consistenze molto differenti l'una dall'altra: una nera pastosa e una verde compatta (Figura 11). Dal secondo elmo, che è stato ritrovato fortemente danneggiato, è stato possibile prelevare una piccola porzione di lamina già staccata dal manufatto e non utile alla sua eventuale ricostruzione, ma utile invece come campione per la caratterizzazione della lega.

Si riportano di seguito le schede di campionamento (Tabella 3-5), dove vengono espone le modalità di prelievo per ogni reperto ed evidenziato il punto di campionamento rispetto alla struttura totale del manufatto. Per i prelievi con avvitatore vengono indicate anche le diverse profondità raggiunte suddivise in due o tre frazioni.

Tabella 3: Punti di prelievo dei campioni del rostro Egadi 5.

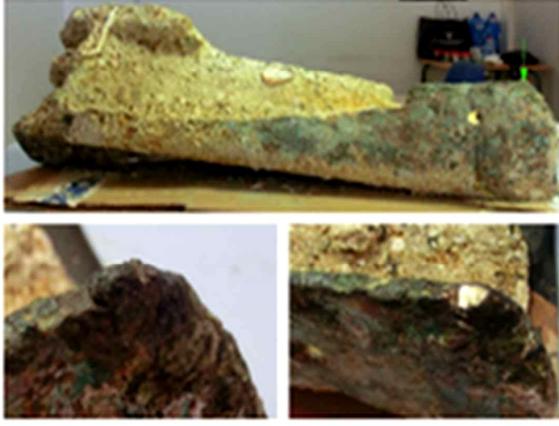
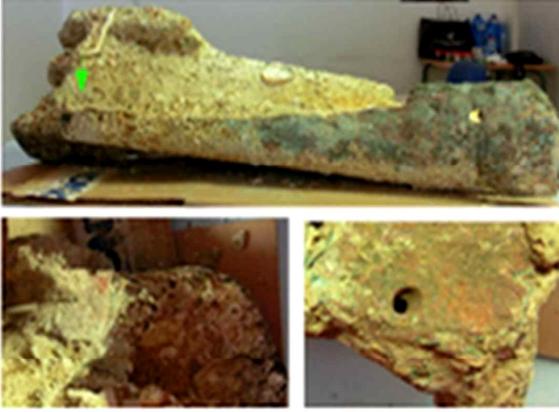
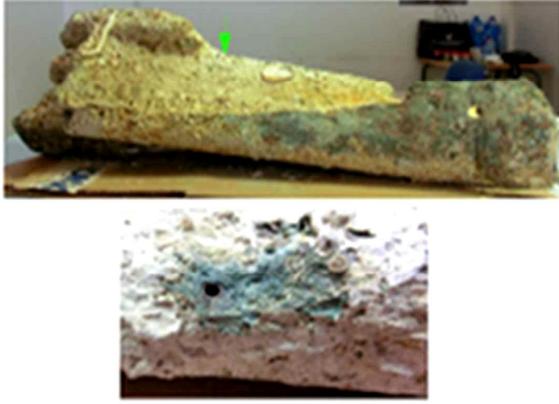
Rostro	Campione	Strumento di prelievo	Punto di prelievo
<i>Egadi 5</i>	E5-1	Coltello	
	E5-2 E5-2A 0,5 cm E5-2B 1 cm E5-2C 1,5 cm	Scalpello e bisturi Trapano	
	E5-3A 0,7 cm E5-3B 2 cm	Trapano	

Tabella 4: Punti di prelievo dei campioni del rostro Egadi 6.

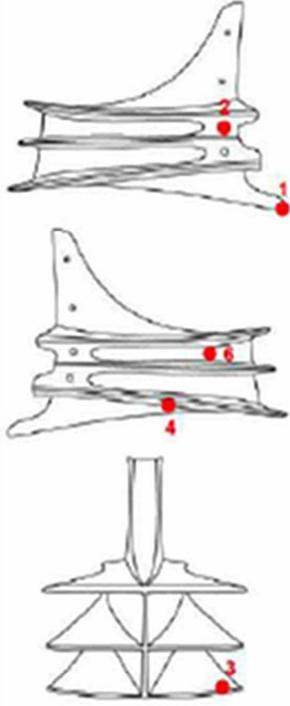
Rostro	Campione	Strumento di prelievo	Punto di prelievo
	E6-1	Scalpello	
	E6-2	Trapano (fresatura del foro lato sx fra lama superiore e lama centrale)	
	E6-3A 1 cm E6-3B 2,5 cm	Trapano	
	E6-4A 1 cm E6-4B 2 cm	Trapano	Lama inferiore lato dx da sotto
	E6-6 pezzetto interno alla concrezioni concrezioni varie		Tra lama superiore e lama centrale del lato dx.

Tabella 5: Punti di prelievo dei campioni del rostro Egadi.

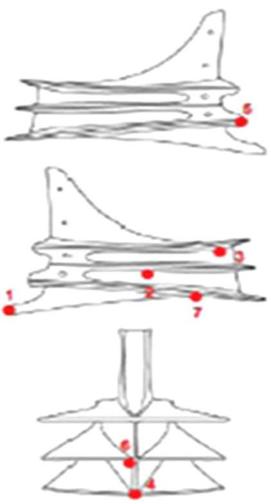
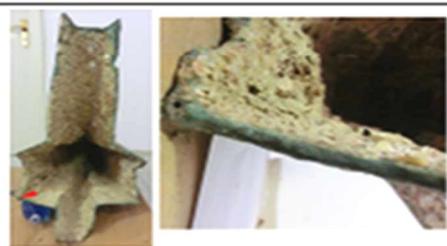
Rostro	Campione	Strumento di prelievo	Punto di prelievo
<p>Egadi 7</p> 	E7-1	Seghetto	
	E7-2 concrezione lato dx sotto lama centrale	Bisturi	
	E7-3 concrezione lato dx sotto lama superiore	Bisturi	
	E7-4A 1 cm E7-4B 2.5 cm	Trapano	
	E7-5A 1 cm E7-5B 2.6 cm	Trapano	
	E7-6A 2,1 cm	Trapano	
	E7-7A 1,5 cm	Trapano	Lama inferiore lato dx da sotto a metà della lunghezza



Figura 11. Punti di prelievo dei campioni di patine differenti dell'elmo integro.

5.4 – Preparazione dei campioni.

Le differenti tecniche di analisi strumentale hanno richiesto diverse preparazioni dei campioni. Si riportano quindi qui in seguito delle brevi descrizioni delle preparazioni dei campioni effettuate per i diversi tipi di analisi.

◆ ICP-MS e ICP-OES

una piccola quantità di trucioli di ogni campione, prelevati con l'avvitatore elettrico, e una piccola porzione dei campioni più grandi prelevata a scalpello o seghetto, è stata portata in soluzione con 2 ml di HNO₃, in concentrazione al 65%, e 6 ml di HCl, in concentrazione al 37%. Queste soluzioni sono quindi state poste in un forno a microonde per ottenere una completa digestione dei campioni. Tutte le soluzioni dei campioni sono state poi portate a 50 ml in volume con acqua deionizzata a 18M^Λ. Per ogni soluzione dei campioni sono state preparate anche due soluzioni a diluizioni diverse: una diluita 10 volte e una 100 volte.

◆ XRD

tutti i campioni analizzati con l'XRD devono essere macinati molto finemente per prevenire fenomeni di orientazione preferenziale delle fasi cristalline presenti. La quantità di campione necessaria all'analisi è di pochi mg e quando la quantità è inferiore si può comunque tentare l'analisi stendendo il campione su un dischetto di silice amorfa che non emette segnale e non dà interferenze. I prodotti di degrado prelevati dai rostri e dagli elmi sono stati macinati in un piccolo mortaio, bagnando di tanto in tanto il campione con dell'etanolo per aiutare la macinazione.

◆ SEM-EDS

alcuni trucioli di ogni campione, i pezzi più grandi prelevati a scalpello o seghetto e una

porzione della lamina dell'elmo ed alcune concrezioni saline sono stati inglobati in resina epossidica. Successivamente all'indurimento è stata effettuata la lappatura, in flusso d'acqua, utilizzando carte abrasive con *grit* crescente e con usura differente: 800P usate, 1200P usate e 4000P nuove. Una volta raggiunto il livello voluto per l'osservazione del campione, le sezioni trasversali così ottenute sono state lucidate con un panno abrasivo 6000P. Non dovendo analizzare le sezioni in alto vuoto non è stato necessario effettuare l'elettrodeposizione di uno strato di grafite sulla superficie di queste per renderle conduttive. Si sono analizzate anche alcuni sali di alterazione tal quali ed alcune polveri, che sono state fatte aderire a dischetti portacampioni adesivi.

5.5 - Presentazione e discussione dei risultati.

5.5.1 – Analisi statistica multivariata.

Il trattamento statistico dei dati è stato effettuato sui dati ottenuti dalle analisi ICP-MS e ICP-OES attraverso due metodi di Pattern Recognition: la cluster analysis e l'analisi delle componenti principali (Piazza, 2008).

La matrice di dati presa in considerazione per l'analisi chemiometrica è composta da 19 oggetti (campioni) per 43 variabili (elementi chimici). Questa matrice ha una dimensione eccessiva rispetto al numero di campioni, e non è compatibile con la maggior parte delle metodiche di Pattern Recognition. Per questo motivo è stata operata la scelta di costruire due sotto-matrici dalla matrice totale dei dati compositivi. La prima matrice contenete gli elementi maggiori, minori ed in traccia, assieme ai tre rapporti isotopici del piombo (19 per 34), e la seconda matrice contenente i tre rapporti isotopici e gli elementi delle terre rare(19 per 12). In questo modo la prima matrice contiene le variabili compositive che descrivono la tecnologia produttiva adottata (materie prime e tecnica fusoria impiegate) mentre la seconda matrice contiene variabili compositive che potrebbero dare informazioni sulla provenienza delle materie prime. I dati relativi ai rapporti isotopici del piombo che possono fornire indicazioni sulla provenienza delle materie prime utilizzate, entrano quindi a far parte di entrambe le sotto-matrici, nella prima come indicatore tecnologico, nella seconda come indicatore di provenienza. Le analisi di Pattern Recognition verranno effettuate sulle due sotto-matrici appena descritte.

La cluster analysis ricerca l'esistenza di gruppi all'interno di una popolazione di dati, descritta da una struttura multivariata, partendo dal presupposto che non vi sia nessuna analogia nota a priori tra i dati. È uno strumento che quindi si basa sul concetto di analogia, il quale a sua volta viene definito sulla base di una metrica.

Per la cluster analysis effettuata sui campioni presentati in questo lavoro si è utilizzata la

distanza Pearson r e il metodo di Ward.

Il dendrogramma è il grafico che permette visivamente di ricavare informazioni sulla gerarchia delle similarità tra i campioni.

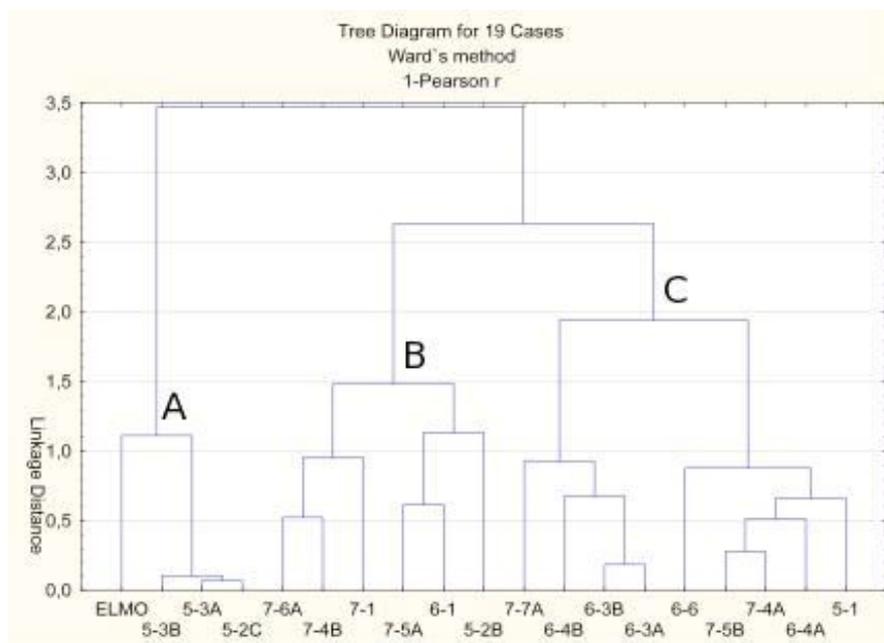


Figura 12. Dendrogramma sugli oggetti per la prima matrice (elementi maggiori, minori, in traccia e i rapporti isotopici del piombo).

Il dendrogramma risultato dall'analisi della prima matrice di dati, mostra come i campioni si possano suddividere in tre cluster (A, B e C) ma non con una buona similarità tra di essi, e di come campioni provenienti dallo stesso rostro non trovino appartenenza ad un unico cluster (Figura 12). I campioni di uno medesimo manufatto sono infatti anche molto distanti tra loro nel dendrogramma e non si notano nemmeno similitudini tra campioni prelevati a profondità simili. In sostanza la similitudine inter-reperto è maggiore di quella intra-reperto. Questo può essere dovuto o ad una elevata disomogeneità intrinseca dei reperti oppure al fatto che i reperti derivino dalla stessa partita. La disomogeneità intrinseca (intra-reperto) può derivare dal modo in cui è stata prodotta la lega: dalle materie prime

utilizzate, dall'introduzione di rottame e dalla tecnica fusoria. I rostri appartengono all'età repubblicana, tuttavia, essi hanno caratteristiche compositive molto simili a manufatti romani di epoca più tarda. Nel periodo romano imperiale, infatti, per la grande statuaria venivano realizzate leghe contenenti un 20% di Pb e una quantità di Sn \leq 10% (Leoni, 1984). Questo è dovuto a motivazioni economiche oltre che tecnologiche poiché il Pb aumenta la colabilità della lega. Nel caso di leghe contenenti elevate percentuali di Pb, il fenomeno della macro-segregazione (di tale elemento) può essere di entità elevata, con variazioni all'interno del reperto del 15-20%. In questi casi, minore è la quantità di campione prelevato, maggiori potranno essere le differenze nelle % degli elementi di alligazione e delle impurezze presenti (Leoni, 1984).

Riguardo alla relazione storico-produttiva esistente tra i rostri esaminati, secondo le fonti storico-archeologiche, il rostro *Egadi 7* è antecedente al rostro *Egadi 6* (Tusa, 2012b).

Il rostro *Egadi 7* appartiene al I programma di fabbricazione, mentre il rostro *Egadi 6* al II. Roma ebbe, infatti, 5 fasi di costruzioni navali dal 255 a.C. fino alla battaglia finale nel 241 a.C.. Vennero costruite 140 navi in due progetti costruttivi distinti durante il 255 a.C., circa 110 navi vennero realizzate in 2 progetti costruttivi nel 250 a.C. e almeno 200 navi vennero costruite per la battaglia che ebbe luogo nel 241 a.C., per un totale di circa 450 navi (Polibio, 2001). Secondo un'ipotetica seriazione dei programmi di costruzione dei rostri basata sulle loro iscrizioni, *Egadi 7* potrebbe essere associato ad uno dei due progetti del 255 a.C., mentre *Egadi 6* potrebbe essere parte di un progetto costruttivo del 250 a.C. Secondo questa interpretazione storico-archeologica, dunque, i due rostri non appartengono ad un'unica fase produttiva ma, a due fasi distinte. La loro disomogeneità intrinseca (intra-reperto), è quindi paragonabile a quella che si osserva tra reperti differenti (inter-reperto), prodotti in momenti distinti ed è dovuta alla tecnologia di produzione adottata (materie prime e tecnica fusoria).

Questi dati dimostrano quanto lo sforzo costruttivo sia stato imponente e concentrato in poco meno di quindici anni e abbia richiesto, non solo, il reperimento di grandi quantità di materie prime, minerali e probabilmente rottami, ma anche di legname.

I reperti lignei conservati a contatto con il metallo comportano notevoli difficoltà

interpretative per la difficoltà nell'ottenimento dei tre piani di osservazione orientati correttamente, che permettono l'assegnazione della specie.

Nel rostro *Egadi 6*, un frammento prelevato all'interno del rostro (parte bassa posteriore) e un frammento prelevato sul lato esterno destro, corrispondono a legno di conifera, pino (*Pinus sp.*) o abete rosso (*Picea abies*); non si esclude, comunque la possibilità che si tratti di tasso (*Taxus baccata*). Invece, il campione ligneo prelevato all'interno del camino (parte superiore del camino – *Egadi 6*) è olmo (*Ulmus sp.*). L'uso di legno di conifere (generalmente tenero) per sostenere la fodera metallica appare insolito. Quindi, a meno che non si tratti realmente di *Taxus*, questa assegnazione indica un reperimento frettoloso del materiale necessario alla costruzione delle navi. Considerando la cantieristica navale dell'epoca questo potrebbe essere possibile con l'avvicinarsi di una battaglia, e con la costruzione di molte navi in un intervallo di tempo abbastanza limitato.

Il campione dell'elmo pare molto differente da tutti gli altri campioni e quindi dai rostri.

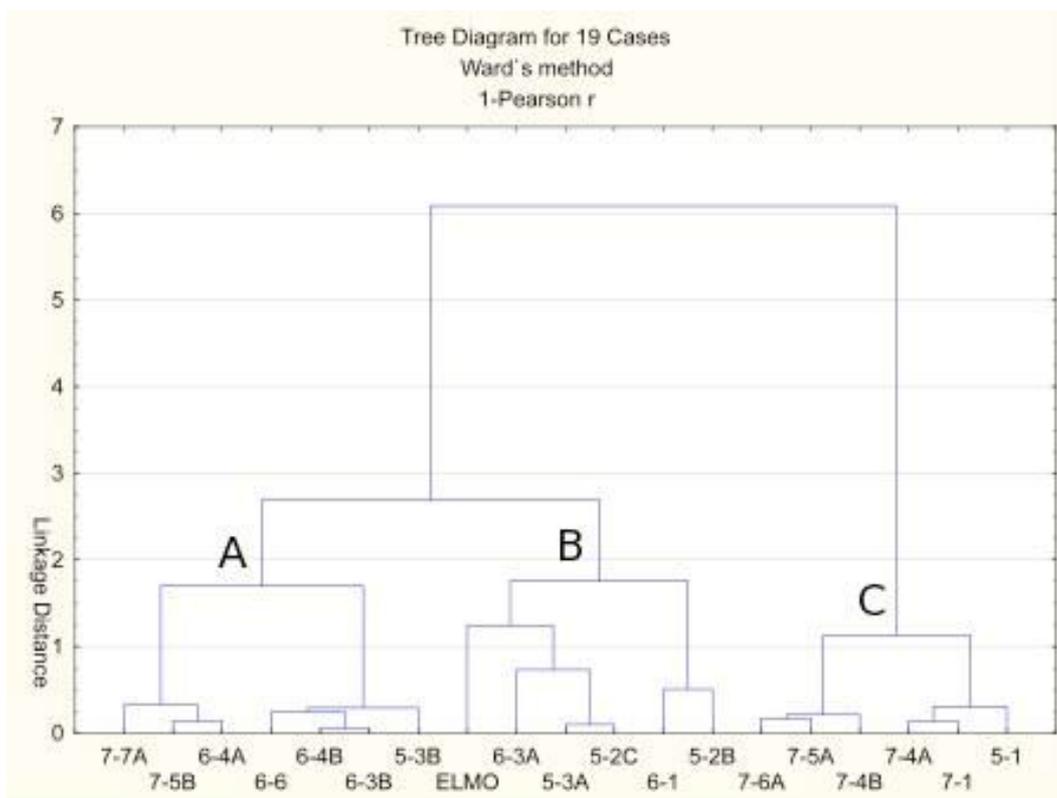


Figura 13. Dendrogramma sugli oggetti per la seconda matrice (terre rare e rapporti isotopici del piombo isotopi).

Questo secondo dendrogramma (Figura 13) è invece il *cluster* effettuato sulla matrice delle terre rare con i tre rapporti isotopici. Anche in questo caso la suddivisione dei campioni appare molto eterogenea ma con una maggiore similarità tra gli oggetti, che potrebbe essere dovuta alla forte correlazione che in natura si riscontra tra le terre rare.

L'Analisi delle Componenti Principali (PCA) è una tecnica di analisi multivariata di Pattern Recognition fondamentale per estrarre l'informazione contenuta in una serie di dati sperimentali, che possano essere organizzati in modo da formare una matrice.

La PCA consente di valutare le correlazioni tra variabili, evidenziando la loro rilevanza nella descrizione della struttura dei dati e fornendo la dimensionalità del modello, che

coincide con il numero di componenti principali sufficiente a descrivere adeguatamente la struttura dei dati. Ogni componente principale, che è una combinazione lineare di tutte le variabili originali del sistema, raccoglie su di sé le informazioni dai gruppi di variabili. Le variabili generalmente sono correlate tra loro e quindi tendono a concentrare il loro peso su una o su poche componenti principali. Ad ogni componente principale quindi, viene associata la cosiddetta varianza spiegata che è massima nella prima componente principale estratta, e poi tende a diminuire fortemente con le estrazioni successive.

Le componenti principali individuano quindi un modello rappresentativo della matrice originale dei dati e sono estratte con l'obiettivo di rendere massima la varianza spiegata da ognuna di esse.

Nell'analisi multivariata effettuata sulla matrice delle sole terre rare e dei tre rapporti isotopici del piombo le prime due componenti principali mostrano una varianza cumulativa spiegata del 79%, con la prima componente principale che ha una varianza spiegata molto elevata del 56%. Questo è probabilmente dovuto alla forte correlazione esistente tra gli elementi delle terre rare, come detto anche in precedenza per la cluster analysis.

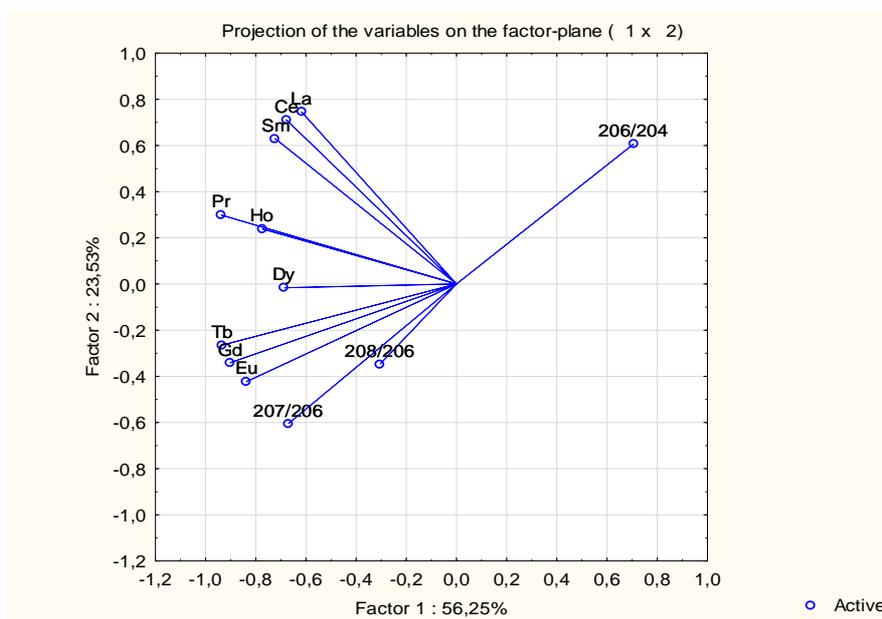


Figura 14. Loading plot per la seconda matrice (terre rare e isotopi).

Il loading plot delle variabili considerate per questa matrice (Figura 14), mostra come tutte le variabili abbiano un contributo significativo in tutte e due le componenti principali, e di come i rapporti isotopici 206/204 e 207/206 abbiano una marcata correlazione inversa. Nei reperti metallici gli elementi delle terre rare sono presenti generalmente in quantità modeste, come nel caso dei reperti esaminati, in quanto esse in natura sostituiscono l'alluminio e quindi sono più abbondanti nei reperti di natura argillosa o contenenti impurezze di natura argillosa.

Per la prima matrice invece, quella contenente gli elementi maggiori, minori ed in traccia, ad esclusione delle terre rare, e compresi i tre rapporti isotopici, vi è una varianza cumulativa spiegata bassa che con le prime due componenti principali raggiunge il 53%. La prima componente principale ha una varianza spiegata del 29%, che indica quindi una bassa correlazione tra le variabili. Questa situazione potrebbe essere dovuta alle dimensioni della matrice di partenza che presenta un numero di variabili (elementi chimici) molto maggiore rispetto al numero di oggetti (campioni), ma anche ad una scarsa correlazione tra gli elementi analizzati dovuta alle metodologie di produzione e lavorazione dei manufatti. Per avvalorare o meno le correlazioni tra gli elementi chimici in presenza di una varianza totale spiegata così bassa si prende in esame la cluster analysis effettuata sulle stesse variabili del sistema (*Q-mode*).

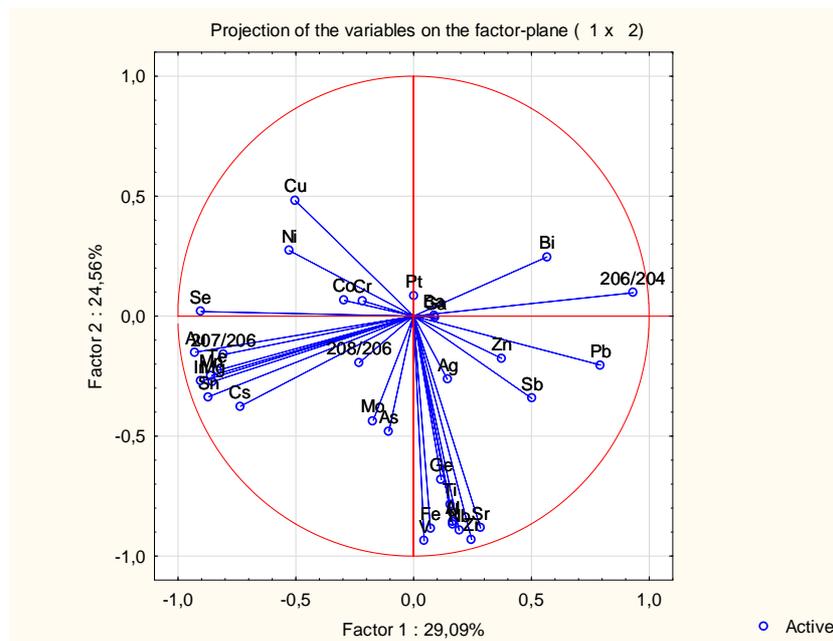


Figura 15. Loading plot per la prima matrice (elementi maggiori, minori, in traccia e rapporti isotopici del piombo).

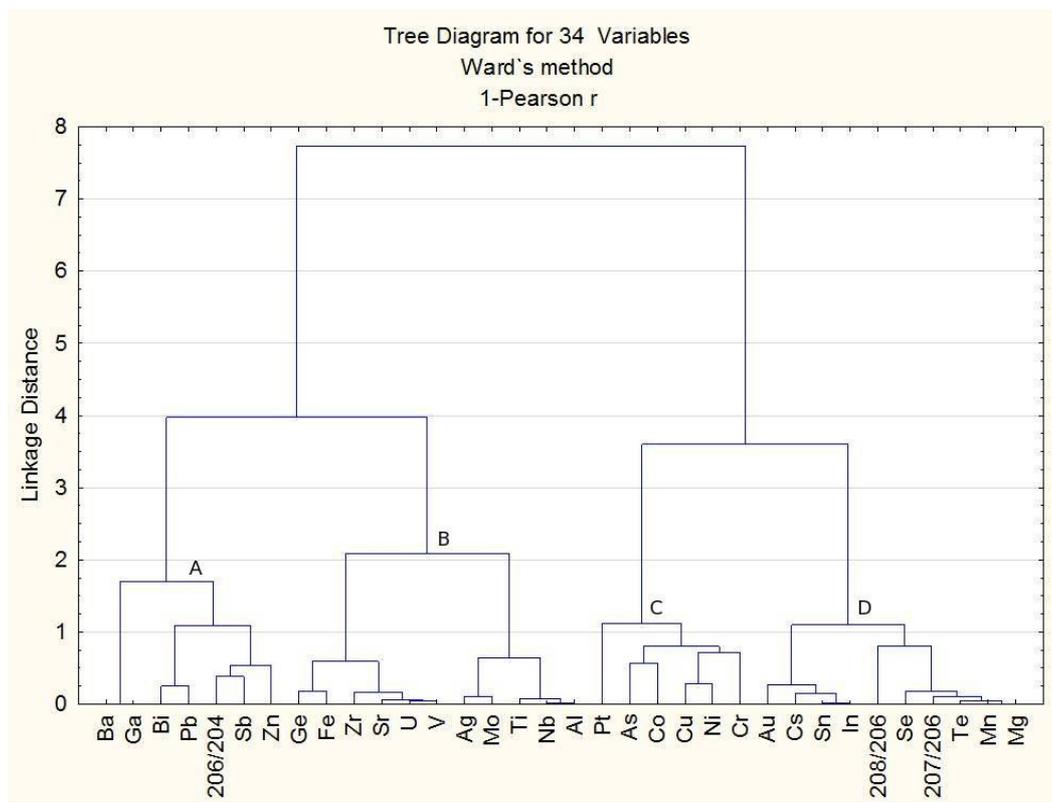


Figura 16. Dendrogramma sulle variabili per la prima matrice (elementi maggiori, minori, in traccia e isotopi).

Le variabili compositive che mostrano una forte correlazione nel loading plot delle prime due componenti principali (Figura 15) appartengono ai medesimi cluster e sottocluster del dendrogramma, costruito sulle stesse variabili compositive (*Q-mode*). Questo avvalorata le correlazioni fornite dalla PCA per le variabili stesse. Ad esempio Ni e Cu sono correlati nella PCA e appartengono allo stesso sottocluster (*cluster C* in Figura 15), ciò indica che l'introduzione del Ni nella lega è legata alla fonte di Cu. Analogamente Pb, Sb, Bi, Zn presentano una buona correlazione reciproca e nuovamente appartengono al medesimo cluster (*cluster A* in Figura 16). Questo permette di stabilire che l'introduzione di Sb, Bi nella lega è dovuta alla fonte di Pb utilizzata. Infine Au, Mn, Cs, Se sono legati alla fonte di Sn (*cluster D* in Figura 15).

Generalmente, Sb e As derivano da un minerale di rame solfureo e sono rivelabili nella lega in misura maggiore, quanto inferiore è stato il grado di affinamento del fuso (Ingo, 2006). Nel presente caso, solo As è correlato alla fonte di rame, mentre Sb è associato a quella di piombo.

Per lo stesso motivo anche le correlazioni inverse tra gli elementi chimici risultano avvalorate. La correlazione inversa della coppia Cu e Ni con il gruppo di elementi Pb, Sb, Bi, Zn indica che il Pb deriva da una aggiunta intenzionale. Questo è in accordo con le evidenze mineralogiche in base alle quali normalmente i minerali di Pb non sono associati a quelli di Cu.

5.5.2 – Analisi compositiva e microstrutturale della lega.

5.5.2.1– ICP-MS e ICP-OES.

Per ottenere delle indicazioni sull'area di provenienza dei materiali che compongono la lega, dei manufatti esaminati, è stata fatta l'analisi degli isotopi del piombo. I valori dei rapporti isotopici ottenuti, confrontati con i data base di riferimento per le differenti aree geografiche, permettono di stabilire a quale popolazione di dati essi si sovrappongono. Le combinazioni di rapporti isotopici ottenibili sono varie e ognuna è più significativa rispetto ad un'altra per le diverse aree geografiche. Gli autori di studi archeometrici utilizzano nelle loro ricerche differenti rapporti isotopici, sostenendo tesi diverse su quali siano i migliori da usare in questo campo. Per i nostri 19 campioni si è scelto di tenere in considerazione il lavoro di Noel H. Gale e Z. Stos-Gale presentato su *Archaeometry*, come una base dati di riferimento per i giacimenti europei (Gale, 1995; Gale, 1996; Gale, 1997).

I risultati ottenuti per i rapporti isotopici sono stati plottati su grafici bidimensionali assieme ai dati delle differenti aree geografiche, utilizzando i rapporti 208/206 vs 207/206. Ulteriori grafici di confronto sono stati costruiti anche con i rapporti 207/206 vs 206/204, qui non riportati. L'isotopo 204 essendo molto poco abbondante in natura può fornire dei valori non sufficientemente accurati per la strumentazione a disposizione (ICP-MS) con quadrupolo. Si riportano qui di seguito la tabella con i rapporti isotopici ottenuti per i 19 campioni (Tabella 6) e tutti i grafici costruiti per le diverse aree geografiche (Figure 17-23).

Tabella 6: Valori medi dei rapporti isotopici dei campioni con le relative deviazioni standard(sd).

campioni	208/206	sd	207/206	sd	206/204	sd
E5-1	2,07200	0,00981	0,83750	0,00257	18,71000	0,05002
E5-2B	2,06900	0,02006	0,83560	0,00736	18,66000	0,16430
E5-2C	2,06500	0,01265	0,83360	0,00660	18,66000	0,09858

E5-3A	2,06400	0,00698	0,83550	0,00414	18,58000	0,09544
E5-3B	2,05600	0,01799	0,83480	0,00705	18,66000	0,17920
E6-1	2,07000	0,00621	0,83470	0,00159	18,81000	0,02816
E6-3A	2,07000	0,01485	0,83430	0,00379	18,71000	0,07737
E6-3B	2,06400	0,01322	0,83440	0,00180	18,72000	0,07383
E6-4A	2,07100	0,00536	0,83380	0,00263	18,80000	0,05876
E6-4B	2,06500	0,00701	0,83420	0,00260	18,78000	0,09119
E6-6	2,06200	0,00926	0,83470	0,00308	18,79000	0,06263
E7-1	2,07700	0,01245	0,83740	0,00282	18,76000	0,06385
E7-4A	2,07300	0,00838	0,83550	0,00365	18,78000	0,04474
E7-4B	2,07800	0,00591	0,83780	0,00130	18,73000	0,04609
E7-5A	2,07500	0,00283	0,83520	0,00139	18,71000	0,02679
E7-5B	2,07000	0,00835	0,83310	0,00399	18,81000	0,07164
E7-6A	2,07300	0,00236	0,83570	0,00203	18,76000	0,03647
E7-7A	2,06600	0,00309	0,83290	0,00254	18,77000	0,03767
ELMO	2,08300	0,00461	0,85160	0,00231	18,13000	0,08

Rapporti isotopici campioni

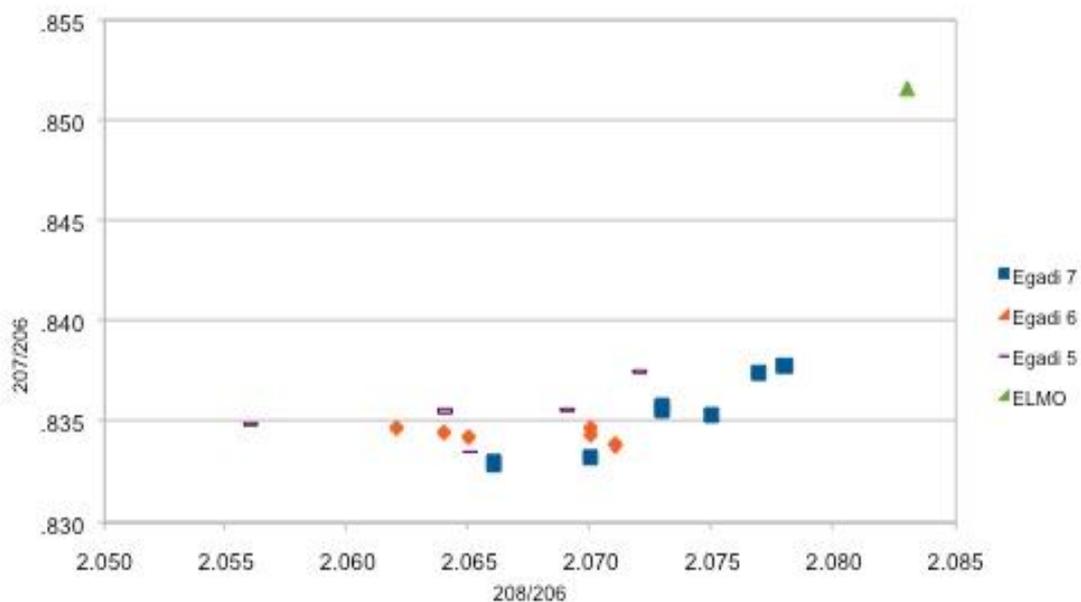


Figura 17. Grafico dei rapporti isotopici $^{207}\text{Sr}/^{206}\text{Sr}$ vs $^{208}\text{Sr}/^{206}\text{Sr}$ dei campioni analizzati.

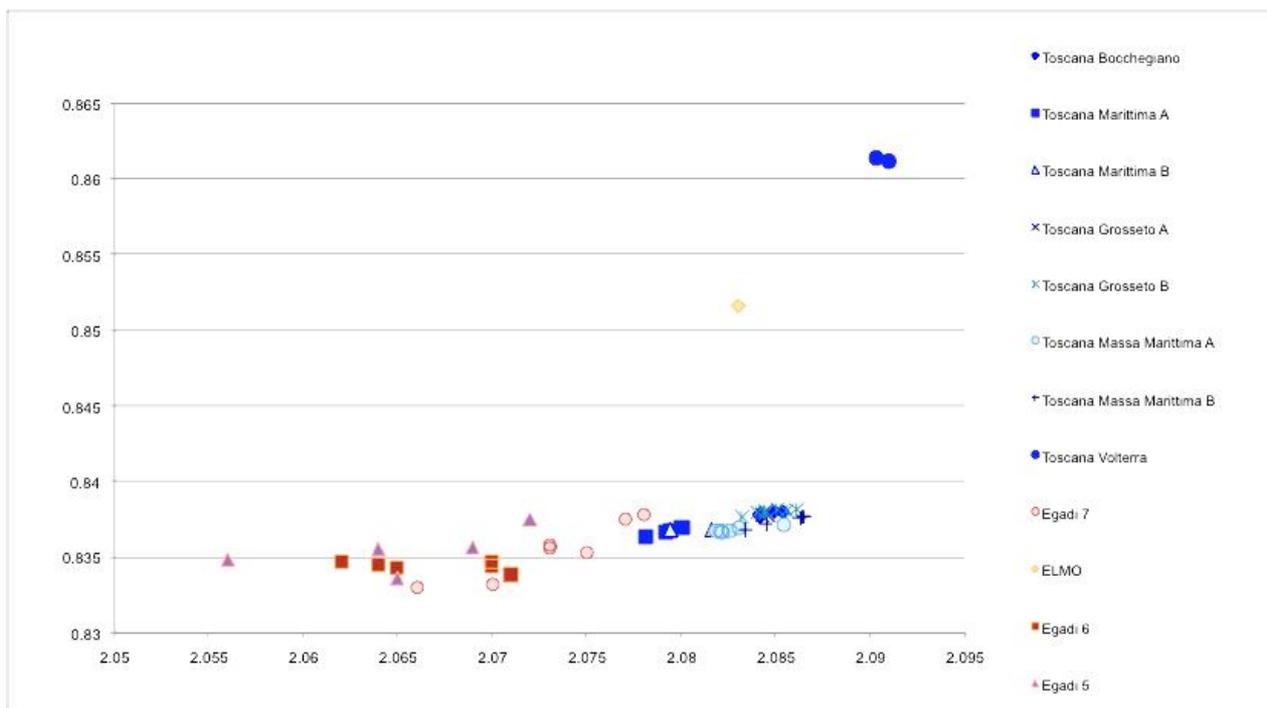


Figura 18. Grafico dei rapporti isotopici 207/206 vs 208/206 per la Toscana ed i campioni analizzati.

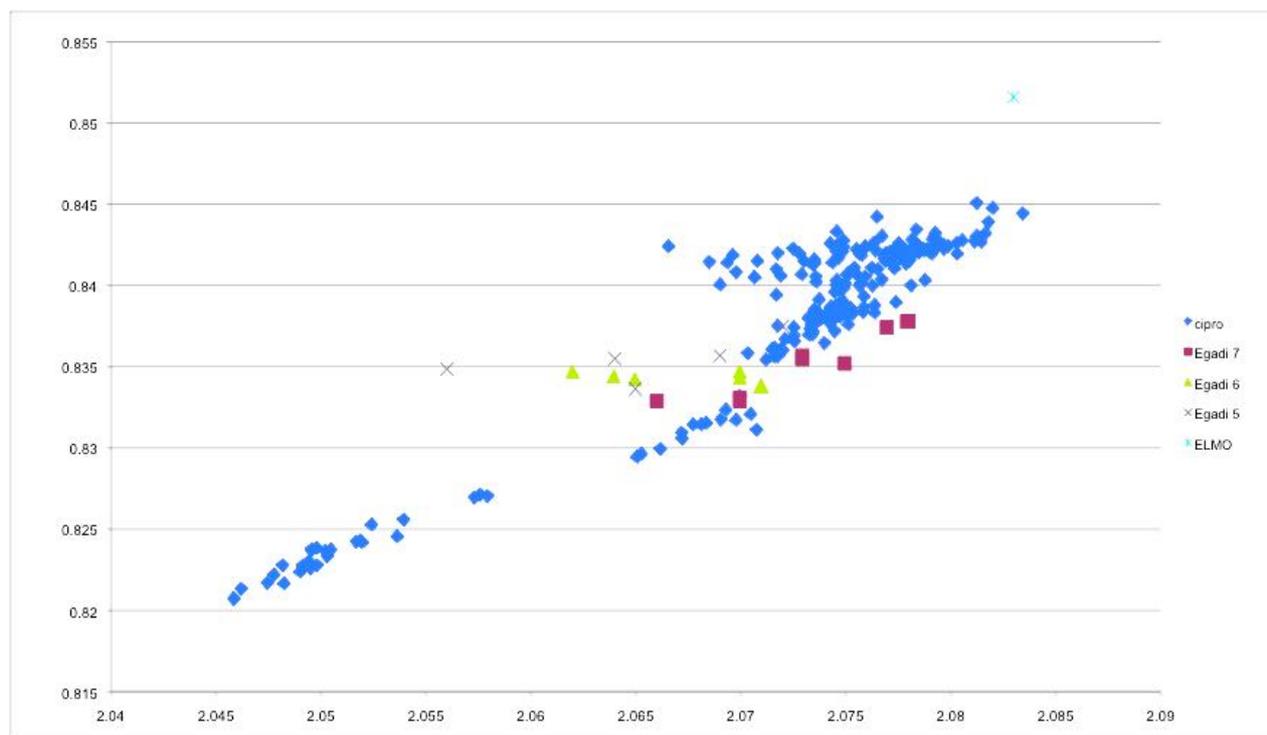


Figura 19. Grafico dei rapporti isotopici 207/206 vs 208/206 per Cipro ed i campioni analizzati.

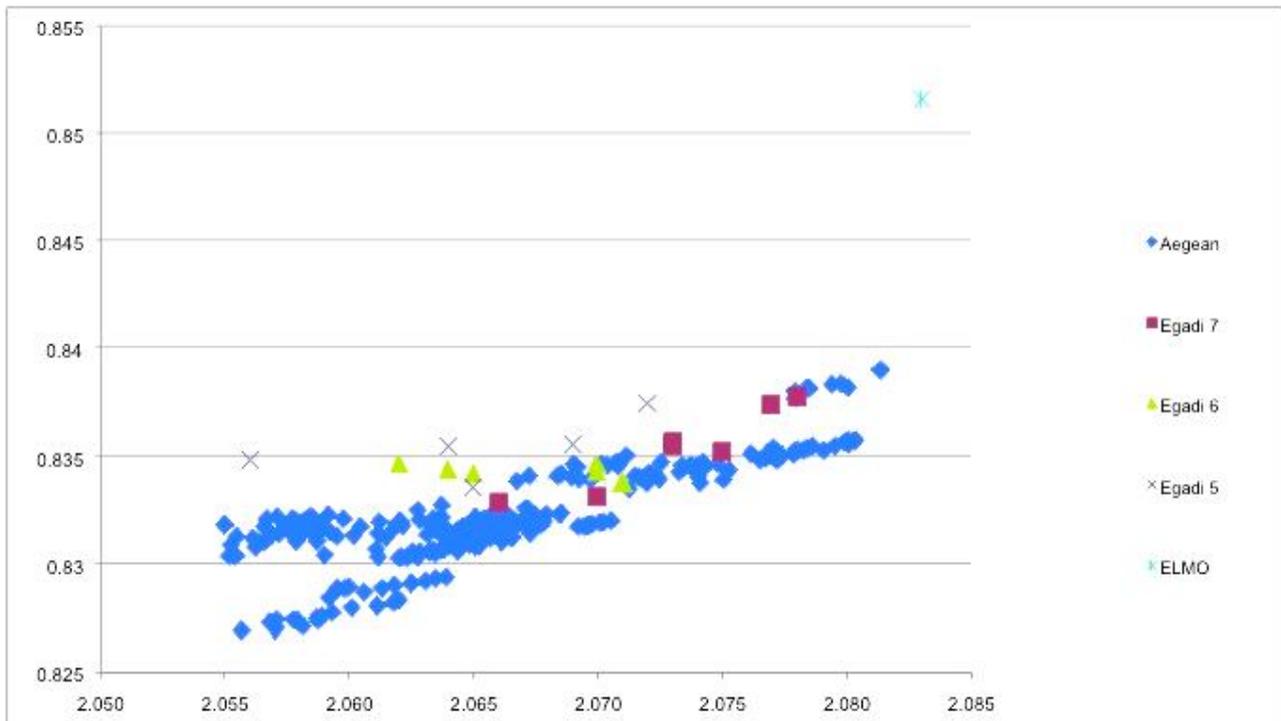


Figura 20. Grafico dei rapporti isotopici 207/206 vs 208/206 per la Grecia ed i campioni analizzati.

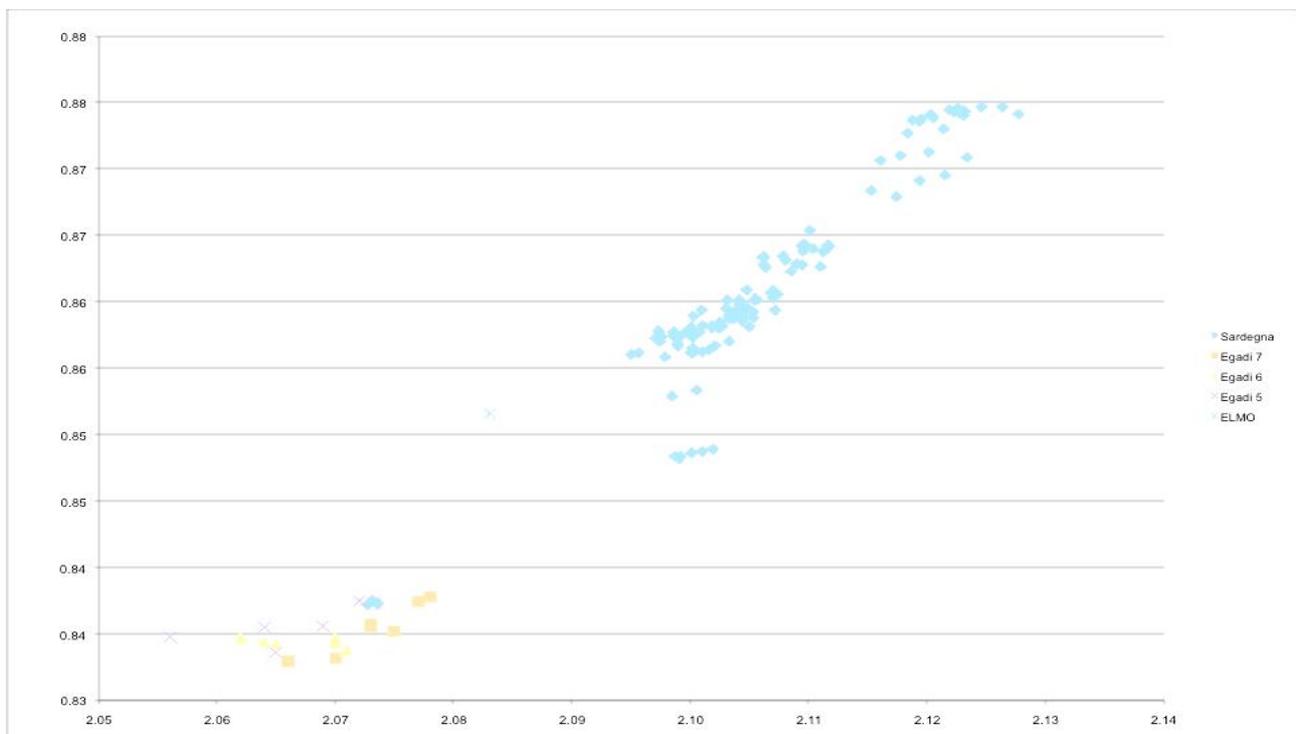


Figura 21. Grafico dei rapporti isotopici 207/206 vs 208/206 per la Sardegna ed i campioni analizzati.

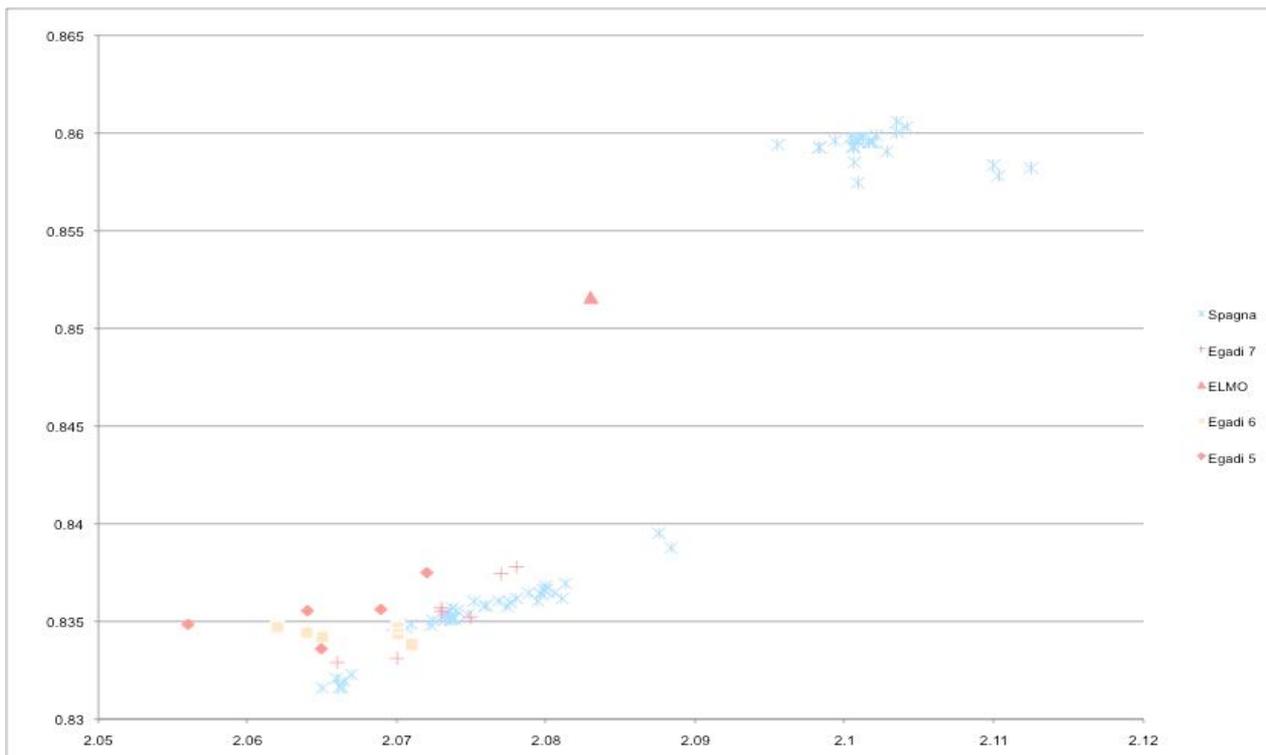


Figura 22. Grafico dei rapporti isotopici 207/206 vs 208/206 per la Spagna ed i campioni analizzati.

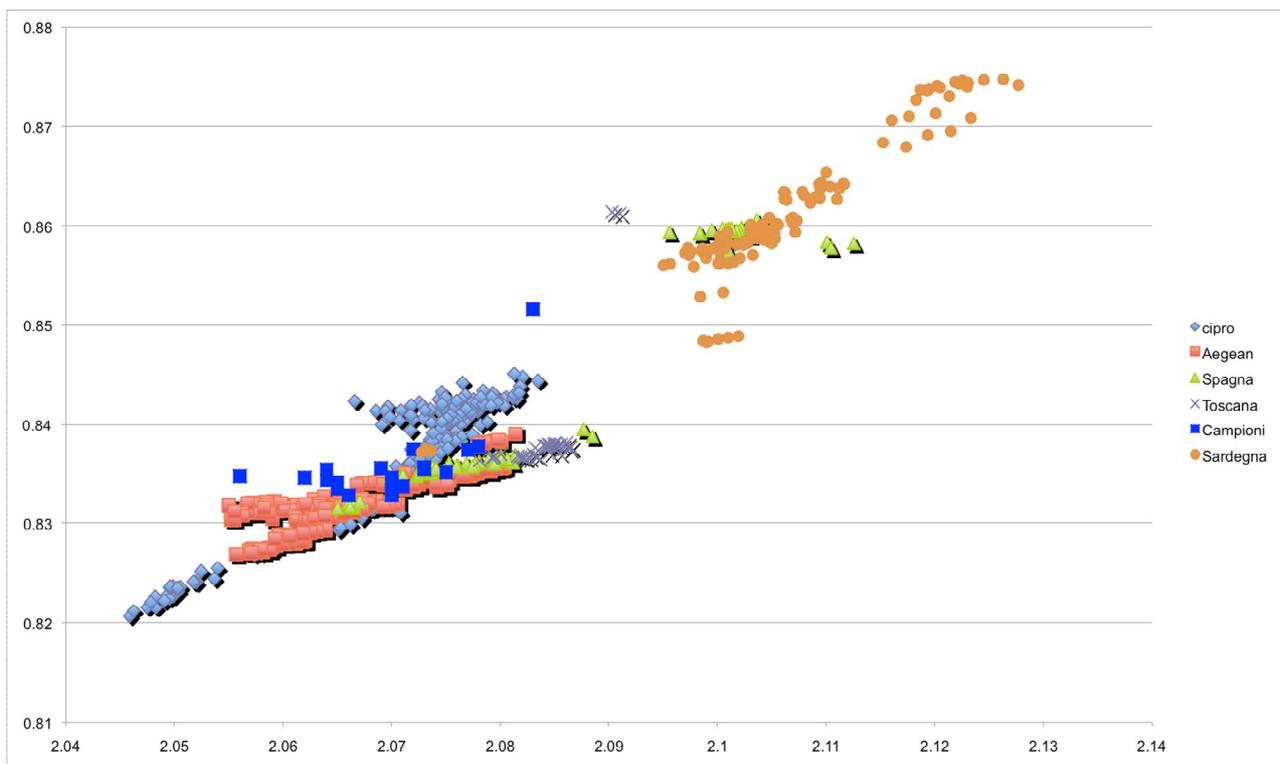


Figura 23. Grafico dei rapporti isotopici 207/206 vs 208/206 di tutti i giacimenti considerati e dei campioni analizzati.

Nel grafico con i soli campioni (Figura 17) si vede come i campioni provenienti da uno stesso rostro abbiano valori dei rapporti isotopici poco raggruppati tra loro e come il campione prelevato dall'elmo abbia dei rapporti isotopici molto differenti da tutti gli altri campioni analizzati.

Dagli altri grafici (Figure 18-23) si può notare come i campioni prelevati dai rostri abbiano una similitudine con le miniere delle aree geografiche spagnola e greca, ma non si sovrappongono completamente a nessuna delle due, mentre il campione dell'elmo non risulta avere alcuna similitudine con nessuna delle aree geografiche considerate.

Durante il periodo storico nel quale vengono collocati i reperti analizzati, i territori dominati dalla Repubblica di Roma erano solo quelli della penisola italiana, escluse le isole, l'attuale Puglia e parte della Basilicata, che erano sotto dominio greco. I romani quindi avevano poche risorse minerarie su cui fare affidamento, ovvero le sole miniere toscane, e probabilmente le materie prime venivano importate attraverso scambi commerciali (Domergue, 2008). È quindi probabile che i rostri, non avendo dei rapporti isotopici completamente sovrapponibili con nessuna delle fonti minerarie per le aree geografiche considerate, siano stati prodotti con materiali provenienti da giacimenti differenti, forse anche con apporto di rottami (Gale, 1982).

Per indagare la composizione elementare della lega le soluzioni dei campioni diluite e non diluite sono state analizzate con ICP-MS e ICP-OES. Con l'ICP-MS si sono analizzati molti elementi minori, in traccia ed ultratraccia mentre con l'ICP-OES sono stati analizzati gli elementi maggiori tra quelli costituenti la lega, presenti nei campioni in concentrazione troppo elevata per una quantificazione con l'ICP-MS, e alcuni elementi maggiori e minori, come ad esempio Fe e As, che all'ICP-MS possono risultare interferiti.

I risultati delle diverse diluizioni sono stati poi confrontati tra loro e, per ogni elemento analizzato, sono stati scelti i dati più affidabili, basandosi sulla precisione della misura e sul confronto dei risultati dell'ICP-OES. Affinchè la presentazione dei dati fosse di più facile visione, gli elementi maggiori e minori presenti vengono riportati in percentuale in peso mentre gli elementi in traccia ed ultratraccia vengono riportati in mg/kg (Tabelle 8-10C).

Tabella 7: Percentuali in peso degli elementi maggiori per i diversi campioni.

wt. %	Cu	Sn	Pb
E5_1	69,90	9,91	16,57
E5_2B	76,36	8,80	8,65
E5_2C	80,97	8,89	9,18
E5_3A	82,18	8,81	9,02
E5_3B	82,81	8,77	9,57
E6_1	9,94	9,57	51,72
E6_3A	72,55	8,60	17,14
E6_3B	70,27	8,70	17,04
E6_4A	71,07	8,38	20,21
E6_4B	72,46	8,42	19,93
E6_6	68,22	8,43	21,06
E7_1	64,84	8,05	25,46
E7_4A	62,58	7,65	29,70
E7_4B	58,65	6,22	34,45
E7_5A	51,71	6,78	31,83
E7_5B	66,02	8,78	24,87
E7_6A	14,04	1,05	53,66
E7_7A	66,41	8,42	23,90
ELMO	68,55	17,82	0,15

Tabella 8: Percentuali in peso di alcuni elementi nei campioni.

wt. %	Fe	Co	Zn	As	Ag	Sb	Bi
E5_1	0,11	0,05	0,03	0,23	0,06	0,08	0,07
E5_2B	0,48	0,10	0,01	0,25	0,21	0,05	0,01
E5_2C	0,33	0,11	0,01	0,26	0,02	0,05	0,01
E5_3A	0,33	0,11	0,01	0,26	0,02	0,05	0,02
E5_3B	0,34	0,11	0,01	0,25	0,02	0,05	0,01
E6_1	1,31	0,03	0,04	0,33	0,04	0,25	0,04
E6_3A	0,19	0,06	0,03	0,22	0,03	0,16	0,03
E6_3B	0,19	0,06	0,03	0,23	0,04	0,14	0,04
E6_4A	0,21	0,06	0,03	0,24	0,04	0,18	0,04
E6_4B	0,22	0,01	0,00	0,24	0,04	0,16	0,04
E6_6	0,02	0,07	0,03	0,23	0,05	0,18	0,03
E7_1	0,17	0,05	0,06	0,24	0,06	0,15	0,11
E7_4A	0,13	0,06	0,05	0,23	0,05	0,13	0,09
E7_4B	0,02	0,01	0,01	0,19	0,06	0,15	0,09
E7_5A	0,90	0,06	0,05	0,20	0,05	0,13	0,09

E7_5B	0,19	0,05	0,05	0,24	0,05	0,16	0,06
E7_6A	0,02	0,01	0,01	0,03	0,05	0,03	0,24
E7_7A	0,15	0,05	0,05	0,25	0,05	0,14	0,06
ELMO	0,37	0,05	0,00	0,20	0,02	0,02	0,00

Tabella 9: Terre rare espresse in mg/kg (i risultati con l'asterisco [*] non sono affidabili in quanto affetti da errore superiore al 10%).

mg/kg	La / 139	Ce / 140	Pr / 141	Sm / 147	Eu / 153	Gd / 157	Tb / 159	Dy / 163	Ho / 165
E5_1	0,091	0,147	0,089	0,031*	0,191	0,337	0,028	0,056	0,006
E5_2B	0,429	0,781	0,154	0,066	0,177	0,341	0,029	0,119	0,014*
E5_2C	0,076	0,135	0,078	0,019*	0,164	0,287	0,024	0,090	0,009*
E5_3A	0,073	0,146	0,080	0,017*	0,169	0,294	0,023	0,087	0,011*
E5_3B	0,065	0,126*	0,074	0,015	0,159	0,284	0,023	0,077	0,007*
E6_1	0,833	1,095	0,218	0,107	0,172	0,341	0,030	0,064	0,010
E6_3A	0,096	0,150	0,081	0,014*	0,153	0,267	0,021	0,078*	0,007
E6_3B	0,092	0,148	0,080	0,018	0,158	0,276	0,021	0,071	0,007
E6_4A	0,102	0,138	0,080	0,019	0,164	0,295	0,023	0,067	0,007
E6_4B	0,099	0,149	0,080	0,017*	0,164	0,292	0,022	0,077	0,008
E6_6	0,098	0,133	0,074	0,025*	0,151	0,274	0,021	0,066*	0,006
E7_1	0,119	0,137	0,080	0,026*	0,220	0,266	0,021	0,046*	0,004
E7_4A	0,085	0,117	0,072	0,022	0,140	0,249	0,019	0,042	0,004*
E7_4B	0,079	0,112	0,062	0,018	0,125	0,227	0,018	0,067	0,006*
E7_5A	0,150	0,230	0,082	0,024*	0,133	0,251	0,020	0,060*	0,006*
E7_5B	0,109	0,158	0,083	0,023	0,174	0,305	0,024	0,077*	0,006
E7_6A	0,008*	0,021	0,009	0,005*	0,016	0,031	0,002*	0,027	0,003
E7_7A	0,105	0,155	0,086	0,021	0,175	0,298	0,024	0,064	0,006
ELMO	0,200	0,350	0,196	0,047*	0,391	0,708	0,057	0,1	0,011

Tabella 10A: Elementi minori e in tracce espressi in mg/kg (i risultati con l'asterisco [*] non sono affidabili in quanto affetti da errore superiore al 10%)

mg/kg	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Ni
E5_1	336,553	6,946	0,960	10,997	34,845	2,350	460,692
E5_2B	343,603	997,352	51,016	24,893	68,232	8,701	355,282
E5_2C	17,175	20,593	1,590	15,377	51,973	7,503	370,486

E5_3A	114,803	7,816	0,491	14,670	59,636	2,280	375,291
E5_3B	49,948	16,433	0,365	14,591	50,930	6,329	379,758
E6_1	1366,092	951,614	36,268	122,344	38,809	23,890	187,627
E6_3A	71,673	7,709	0,673*	17,261	60,860	2,089	363,518
E6_3B	17,466	6,483	0,374*	13,055	59,393	0,536	382,753
E6_4A	55,433	5,367	0,322	14,813	43,543	1,281	376,175
E6_4B	15,441	9,350	0,655*	19,693	54,624	1,971	377,020
E6_6	373,143	13,266	0,697	20,036	46,932	5,071	414,985
E7_1	125,921	21,611	0,606	14,894	56,845	4,843	453,606
E7_4A	20,351	7,557	0,330	16,247	42,527	4,409	479,062
E7_4B	56,757	9,868	0,533	20,052	56,595	3,507	396,146
E7_5A	845,230	183,299	23,766	42,875	57,302	28,771	420,904
E7_5B	67,753	20,296	1,348	16,622	51,011	6,359	455,644
E7_6A	12,117	6,482	0,388	13,831	38,373	2,999	106,920
E7_7A	55,347	12,477	0,643	16,017	54,904	4,666	435,488
ELMO	14472,864	23,517	0,888	48,336	51,142	352,600	497,229

Tabella 10B: continuazione della Tabella 10A.

mg/kg	Ga	Ge	Se	Sr	Zr	Nb	Mo
E5_1	0,308	2,440	10,642	18,892	0,029	0,008*	0,248
E5_2B	1,251	2,549	12,324	9,499	0,750	0,177	9,124
E5_2C	1,006	2,172	12,658	1,937	0,061	0,016*	0,149*
E5_3A	0,956	2,459	13,185	2,701	0,060	0,015	0,091
E5_3B	1,000	2,296	12,604	1,570	0,007*	0,004*	0,088
E6_1	1,257	4,312	8,941	460,450	1,823	0,209	1,143
E6_3A	0,486	2,235	11,513	2,667	0,081	0,017*	0,082
E6_3B	0,482	2,395	11,921	3,590	0,005*	0,008*	0,061
E6_4A	0,476	2,025	11,994	2,290	0,035	0,013	0,036
E6_4B	0,468	2,340	11,828	45,655	0,071*	0,019	0,018*
E6_6	0,029	0,984	9,595	4,416	0,049	0,008*	0,372
E7_1	35,882	2,783	10,104	36,198	0,470	0,026	2,281
E7_4A	0,313	2,637	10,555	1,438	0,031	0,027*	0,080
E7_4B	0,023	1,395	10,605	3,004	0,043	0,023	0,074*
E7_5A	0,756	4,082	9,505	68,729	0,117	0,031	0,797
E7_5B	0,345	2,540	9,869	19,242	0,079	0,029*	0,146
E7_6A	0,028	0,862	12,268	1,917	0,044	0,011*	0,056

E7_7A	0,352	2,894	10,310	6,614	0,055	0,015	0,227
ELMO	0,235	2,079	22,506	19,010	0,101	0,019	1,948

Tabella 10C: Continuazione della Tabella 10B.

mg/kg	In	Te	Cs	Ba	Pt	Au	U
E5_1	119,534	18,851	0,447	8,722	0,027	6,064	0,030
E5_2B	100,639	20,311	0,479	12,486	0,052	8,202	0,023
E5_2C	109,322	20,757	0,396	7,999	0,053*	9,051	0,011*
E5_3A	102,351	22,209	0,421	7,271	0,034*	8,231	0,012
E5_3B	106,639	19,901	0,447	7,348	0,058*	8,966	0,001*
E6_1	101,149	22,995	0,583	26,832	0,025	4,877	0,613
E6_3A	92,459	19,003	0,525	9,158	0,048	5,318	0,006
E6_3B	94,316	20,289	0,482	8,502	0,045	5,153	0,001*
E6_4A	101,789	18,213	0,531	7,693	0,043	5,596	0,002*
E6_4B	89,483	15,632	0,476	8,304	0,041	5,035	0,004
E6_6	95,875	19,229	0,378	9,301	0,035	6,187	0,179
E7_1	92,942	18,093	0,432	1148,014	0,026*	4,503	0,009
E7_4A	95,446	20,428	0,380	10,950	0,032	4,963	0,004*
E7_4B	73,079	7,280	0,377	5,578	0,044	4,798	0,004
E7_5A	80,405	18,377	0,384	7,101	0,029	4,078	0,095
E7_5B	93,123	17,098	0,548	6,590	0,034*	4,683	0,010*
E7_6A	12,050	26,721	0,101	3,215	0,031	1,317	0,004*
E7_7A	103,815	15,933	0,711	6,046	0,586	5,067	0,013
ELMO	219,011	85,505	0,994	18,609	0,048	14,561	0,105

I risultati presentati in Tabella 7 indicano l'utilizzo di un bronzo ad alto contenuto di piombo per la produzione dei tre rostri. La marcata aggiunta di piombo nella lega bronzea è tipica del periodo romano e, come riportato nella parte introduttiva di questo lavoro di tesi, le ragioni dell'aggiunta di questo materiale alla produzioni di bronzi erano molteplici. Rispetto ad altri rostri di cui si ritrovano informazioni in letteratura, i rostri delle Egadi hanno composizione simile al rostro di Acqualadroni, circa del I°sec. a.C., rinvenuto al largo di Messina nel 2008 ed avente una lega con la seguente composizione in peso percentuale:

Cu 70%, Sn 10% e Pb 20% (Caruso, 2011). I rostri siciliani, anche se di epoche differenti, appaiono quindi simili per la composizione dei componenti maggiori della lega, ma mostrano sostanziali differenze se confrontati con il rostro di Athlit, di epoca ellenistica e formato da una lega con Cu 90% e Sn 10%, e con il rostro di Belgammel, del I° sec. d.C., composto da una lega all' 87% di Cu, 7% di Sn e 6% di Pb (Oron, 2006; Adams, 2012).

Nella tabella si può anche notare come la composizione della lega non sia costante in tutti i punti di campionamento ma vari nella concentrazione dei tre elementi principali anche di molto, indipendentemente dalla profondità del campionamento. Questo potrebbe essere dovuto al tipo di lavorazione con cui i rostri sono stati prodotti. Oron infatti nel riesame del rostro di Athlit espone una sua teoria, riportata nel primo capitolo di questa tesi, secondo cui il rostro sarebbe stato fuso in un pezzo unico ed in posizione verticale, quindi con la testa del rostro verso il basso. Questa teoria applicata alla produzione dei rostri delle Egadi fornirebbe una spiegazione plausibile alle grandi differenze nella quantità di piombo che presentano i campioni prelevati dalla testa del rostro e dalle zone centrali rispetto a quelli prelevati nelle zone posteriori. Il piombo infatti durante la fusione, avendo peso specifico maggiore rispetto al rame e allo stagno, tende a scendere e a spostarsi nel fondo del crogiolo. Durante la colata nello stampo è quindi possibile che questo venga versato dal crogiolo per ultimo e che, non avendo il tempo di depositarsi sul fondo dello stampo a causa della viscosità del fuso in fase di raffreddamento, si accumuli in maggior quantità nella parte posteriore del manufatto. Questa ipotesi spiegherebbe le differenze riscontrate nei campioni dei rostri *Egadi 5 e 6*. La maggiore omogeneità nella quantità di piombo riscontrata tra i campioni prelevati dal rostro *Egadi 7* può essere dovuta sia a rabbocamenti dello stampo con colate distinte, sia ad una maggiore uniformità di temperatura del fuso, durante la fase di gettata e di raffreddamento (Leoni, 1984; Craddock, 1987). Va sottolineato comunque il fatto che le quantità medie di piombo da rostro a rostro sono molto differenti e quindi la miscela dei metalli era variabile, anche per le difficoltà che si potevano riscontrare nel preparare grandi quantità di metallo fuso.

Le percentuali in peso del rame sembrano essere inversamente proporzionali alla quantità di piombo, mentre le quantità di stagno sembrano essere piuttosto costanti ad eccezione del campione *E7-6A* che ne ha appena l' 1,05%.

L'elmo presenta invece una differente composizione della lega con una percentuale in peso del rame del 68,55%, dello stagno del 17,82% e del piombo solo del 0,15%. Queste percentuali indicano che a differenza dei rostri l'elmo è fatto di una lega binaria di rame e stagno senza l'aggiunta di piombo, nella quale la quantità di stagno è molto elevata rispetto le quantità riscontrate in letteratura, che limiterebbero la presenza del metallo ad un massimo del 14%.

5.5.2.2– SEM-EDS.

◆ Egadi 5 -1, Egadi 5-2C, Egadi5-3B

I campioni raccolti per il rostro *Egadi 5* sono tre e corrispondono a parti ben distinte e distanziate del reperto stesso. Uno di essi è costituito da un frammento metallico staccato per scalpellatura, siglato come *Egadi5-1*. Gli altri due campioni corrispondono, invece, al materiale prelevato per trapanazione più in profondità, in seguito alla rimozione progressiva del materiale più superficiale alterato. La posizione dei punti di campionamento, le tabelle dei dati EDS e le immagini microstrutturali (in elettroni retrodiffusi, BSE ed SE) sono riportati in appendice A.

Lo studio SEM-EDS compositivo e microstrutturale dei tre campioni non evidenzia differenze morfologiche o compositive evidenti, nonostante il primo dei tre (*Egadi5-1*) essendo un frammento relativamente grande rispetto ai trucioli ottenuti per trapanazione, renda possibile una più esaustiva osservazione tessiturale della lega. Come già spiegato nel paragrafo 5.3 la scelta della procedura di campionamento è stata obbligata dalla inamovibilità dei reperti, situati presso la soprintendenza di Palermo.

Il rostro *Egadi 5* è un bronzo a basso contenuto di Sn ($\text{Sn} < 10\%$, Tabella 7). La composizione chimica della matrice a rame prevalente, espressa come percentuale in atomi (At. %) è la seguente: Cu 91-95%, Sn 4.5-6% e Pb 1-2%; in alcune aree analizzate all'interno della matrice è presente anche Fe (1% circa). All'interno della matrice sono presenti dendriti piombiche micrometriche di forma globulare, particolarmente luminose all'osservazione BSE (*Back Scattered Electrons*) di composizione variabile: Cu 30-66%, Sn 3-6.6%, Pb 32-65%.

Durante il raffreddamento del materiale, infatti, la maggior parte del Pb presente nella lega, dà origine a dendriti a causa della bassissima solubilità del Pb nel Cu, allo stato solido. Dunque, all'aumentare della quantità di Pb in un bronzo, aumenta il volume occupato dalle dendriti globulari distribuite all'interno della matrice, con una diminuzione

della resistenza meccanica della lega stessa per discontinuità (Ingo, 2006; Scott, 1991; Leoni, 1984). Nel rostro in esame *Egadi 5*, prevalgono le dendriti con una quantità di Pb del 30-35%, quantità corrispondente al limite inferiore dell'intervallo di variabilità soprariportato, in accordo con il fatto che tale rostro presenta la più bassa percentuale di Pb (8-9% in peso, Tabella 7) determinata tramite ICP-OES, tra i rostri esaminati. Le dimensioni micrometriche di tali formazioni dendritiche è in accordo con la quantità di Pb abbastanza contenuta osservata in questo rostro e indica un raffreddamento relativamente rapido, che ne ha limitato l'accrescimento (Leoni, 1984).

All'interno della matrice piombica sono presenti anche isole abbastanza estese e ricorrenti, meno luminose rispetto alla matrice stessa, a causa del loro contenuto di Cu inferiore (80-82%) e di Sn maggiore (14-18%), con piccole quantità di Pb (1-2%). Queste aree originano durante la fase di raffreddamento del fuso, e corrispondono a fenomeni di segregazione microstrutturale.

Inoltre, in reperti di grandi dimensioni, durante la colata, si verificano differenze di temperatura consistenti da parte a parte (disomogeneità di temperatura). Nelle zone prime a solidificare si avrà la separazione di lega a più bassa % di Sn mentre il liquido, arricchitosi in Sn, potrà fluire in altra zona del getto. Ciò comporta il verificarsi di sensibili fenomeni di segregazione, non a livello microstrutturale, ma fra le varie parti del getto. Si originano cioè dei fenomeni di macro-segregazione, pertanto, in campioni prelevati in diverse parti del getto si possono osservare variazioni apprezzabili nelle % di Sn, proprio come riscontrato nei rostri esaminati (Leoni, 1984).

All'interno della matrice sono presenti anche relitti solfurei di forma irregolare costituiti prevalentemente da Cu e S, talvolta associato al Fe (6% circa), indicativo della presenza di calcopirite nel minerale di rame utilizzato. La loro presenza nella lega è indicativa di un mancato processo di rifinitura del fuso, il quale avrebbe agevolmente permesso l'eliminazione di tali relitti del minerale di rame impiegato, grazie ad una rifusione del materiale in crogiolo all'aperto e successiva schiumatura (Craddock, 1987).

◆ Egadi 6 -1, Egadi 6-3B, Egadi6-4B

I tre campioni raccolti per il rostro *Egadi 6* corrispondono a parti ben distinte e distanziate del reperto stesso, ma tutte situate nella sua parte inferiore. Uno di essi è costituito da un frammento metallico staccato per scalpellatura, siglato come *Egadi6-1*. Gli altri due campioni corrispondono, invece, al materiale prelevato per trapanazione più in profondità. Per l'ultimo dei tre punti di campionamento presentati *Egadi6-4B*, è stata analizzata anche la frazione superficiale dello stesso (*Egadi6-4A*). La posizione dei punti di campionamento, le tabelle dei dati EDS e le immagini microstrutturali (in elettroni retrodiffusi, BSE ed SE) sono riportati in appendice A.

Lo studio dei tre campioni non evidenzia differenze morfologiche o compositive marcata, nonostante il primo dei tre (il frammento *Egadi6-1*) renda possibile una più esaustiva osservazione tessiturale della lega.

Come il precedente, il rostro *Egadi 6* è un bronzo a basso contenuto di Sn ($\text{Sn} < 10\%$ in peso). La composizione chimica della matrice a rame prevalente, espressa come % degli elementi è la seguente: Cu 92-94%, Sn 4.5-6,5% e Pb 1-2%. All'interno della matrice sono presenti dendriti globulari micrometriche ad elevato contenuto di Pb: Cu 30-38%, Sn 3-4%, Pb 59-69%, in accordo con l'elevata percentuale di Pb (17-21% in peso) determinata tramite ICP-OES. Anche in questo caso, le dimensioni micrometriche di tali formazioni dendritiche indicano un raffreddamento relativamente rapido.

Anche in questo reperto, sono presenti isole abbastanza estese e ricorrenti, meno luminose rispetto alla matrice stessa, a causa del loro contenuto di Cu inferiore (80-82%) e del contenuto di Sn maggiore (14-17%), con piccole quantità di Pb (1-2%). Queste aree originano durante la fase di raffreddamento del fuso.

All'interno della matrice sono presenti anche relitti solfurei di forma globulare costituiti prevalentemente da Cu e S, talvolta associato al Fe (3-6% circa), indicativo della presenza di calcopirite nel minerale di rame utilizzato, oltre che di un mancato processo di rifinitura del fuso, che ne avrebbe permesso l'eliminazione.

Le zone alterate, sono caratterizzate da un elevato contenuto di Cl, Cu e Pb e originano dall'immersione del metallo in mare.

◆ Egadi 7 -1, Egadi 7-4B, Egadi7-5A, Egadi 7-5B, Egadi 7-6A

I campioni raccolti per il rostro *Egadi 7* sono cinque e corrispondono a parti ben distinte e distanziate del reperto stesso. Uno di essi è costituito da un frammento metallico staccato per scalpellatura, siglato come *Egadi7-1*, gli altri quattro corrispondono, invece, al materiale prelevato per trapanazione più in profondità. La posizione dei punti di campionamento, le tabelle dei dati EDS e le immagini microstrutturali (in elettroni retrodiffusi, BSE ed SE) sono riportati in appendice A.

Il rostro *Egadi 7* è un bronzo a basso contenuto di Sn (Sn<8% in peso). La composizione chimica della matrice a rame prevalente, espressa come % degli elementi è la seguente: Cu 91-94%, Sn 4-8% e Pb 1-4%. All'interno della matrice sono presenti dendriti piombiche micrometriche di forma globulare: Cu 21-63%, Sn 1-6.%, Pb 31-75%. Nel rostro in esame *Egadi 7*, prevalgono le dendriti con una quantità di Pb molto elevata, in accordo con il fatto che tale rostro presenta l'elevata percentuale di Pb (25-34.5% in peso) determinata tramite ICP-OES. Le dimensioni micrometriche di tali formazioni dendritiche indica un raffreddamento relativamente rapido.

All'interno della matrice piombica sono presenti isole meno luminose rispetto alla matrice stessa, contenenti Cu (80-82%) e Sn (17-18%), con piccole quantità di Pb (1% circa), formatesi durante la fase di raffreddamento del fuso.

All'interno della matrice sono presenti anche relitti solfurei di forma globulare costituiti prevalentemente da Cu e S (anche in presenza di piccole quantità di Fe, Pb e Sn).

Le zone alterate, sono caratterizzate da un elevato contenuto di Cl, Cu e Pb e originano dalla costante interazione del metallo con i cloruri e l'acqua, per immersione in mare.

In questo reperto sono state osservate delle dendriti piombiche ricche in Bi (18-23%), talvolta in associazione ad Ag(9-10%), in accordo con l'analisi ICP-MS che in esso rivela

la maggiore quantità di Bi tra i rostri esaminati.

Oltre alle zone alterate caratterizzate da un elevato contenuto di Cl, Cu e Pb, in questo rostro, ed in particolare nel campione *E7-5A-B* corrispondente ad un punto alla base del rostro, sono state individuate zone alterate con composizione chimica più complessa. Oltre alla presenza di Cu (34-38%), Cl (26-28%), Pb (11-15%) e Fe (4-10%), sono presenti anche Si (5-6%), Al (2-5%) e Mg (3-4%), elementi che molto probabilmente derivano dalla contaminazione indotta dal suolo, dal fondale marino con il quale la base del rostro è stata a contatto.

L'omogenizzazione è il trattamento termico che elimina i fenomeni di micro- e macro-segregazione originatisi all'interno di un manufatto durante la fase di raffreddamento. Nel caso dei rostri esaminati, le indagini compositive e microstrutturali descrivono la disomogeneità dei reperti e attestano l'assenza di un trattamento termico di omogenizzazione, post-raffreddamento (Scott, 1991; Leoni, 1984).

◆ Elmo

Nettamente distinto dai rostri è il campione di elmo montefortino del quale è stato analizzato un frammento di lamina. La microstruttura del campione è prevalentemente di tipo granulare, compromessa dall'alterazione che dà origine o accentua la presenza di strati con differente contrasto di grigio all'osservazione BSE. La microstruttura granulare è dovuta alla lavorazione del manufatto post-raffreddamento, in particolare alla battitura a caldo e a freddo, oltre agli eventuali trattamenti termici. Questo tipo di microstruttura, rispetto a quella a matrice compatta, seppur in presenza di dendriti, comporta una perdita di resistenza meccanica del manufatto. Inoltre, durante la lavorazione, le impurezze introdotte attraverso le materie prime, tendono a migrare a bordo di granulo accelerando il degrado nello spazio intergranulare. La disomogeneità compositiva osservata in questo campione e la presenza di elementi chimici derivanti dalla contaminazione in ambiente

marino, sembrano essere in accordo con la microstruttura osservata.

Da un punto di vista compositivo, il reperto presenta un contenuto di Sn più elevato rispetto ai rostri, come evidenziato dall'analisi ICP-OES. Tuttavia, vi sono al suo interno notevoli differenze compositive anche tra strati accostati e granuli.

Vi sono relitti solfurei di forma globulare costituiti prevalentemente da Cu e S con quantità minori di Fe, Pb e Sn). Si osservano zone ad elevato contenuto di Sn (28-57%), contenenti Cu (22-46%), Fe (2-9%), Si (5-9%) e in alcuni casi Mg (18-22%). Sono presenti zone ad elevato contenuto di Cu (Cu 92.2%, Sn 8%).

Una delle due superfici del campione presenta uno strato esterno molto alterato contenente Sn, Cu (45% e 22% rispettivamente) e Fe in quantità abbastanza elevata (14%), oltre a Si (11%). La sua limitata estensione e cattiva conservazione, non permettono di stabilire se si tratti di uno strato alterato (come sembra indicare la presenza di Si), o se si tratti invece di un ricoprimento Sn, Cu, Fe al fine di aumentare la durezza superficiale del manufatto. Inoltre, la contemporanea presenza di Fe e Si all'interno di un manufatto (o di parte di esso) sono indice di un processo di scorificazione del Fe effettuato per aggiunta di materiale siliceo (sabbia), al fine di eliminare il metallo per schiumatura sottoforma di fayalite (Fe_2SiO_4) (Craddock, 1987).

5.5.3 – Analisi SEM-EDS e XRD dei prodotti di alterazione.

Le indagini diffrattometriche sono state effettuate su alcuni dei campioni prelevati dai tre rostri, in particolare su quelli in cui la lega appariva maggiormente degradata, quali trucioli parzialmente polverizzati o spesse concrezioni superficiali. In alcuni casi, i prodotti di degrado, di aspetto polveroso, sono stati separati dai trucioli metallici tramite lavaggio in acqua deionizzata e analizzati dopo successiva asciugatura, per un'accentuazione del segnale diffrattometrico. Di seguito vengono riportate le principali fasi cristalline individuate nei tre rostri esaminati e sulla superficie esterna dell'elmo.

Rostro *Egadi 5* - Campione *E5-2A*

- ◆ Quarzo
- ◆ Cuprite (Cu_2O)
- ◆ Cerussite (PbCO_3)

Rostro *Egadi 6* - Campione *E6-2*

- ◆ Cerussite syn
- ◆ Paratacamite, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
- ◆ Atacamite syn, $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Rostro *Egadi 7* - Campione *E7-2*

- ◆ Cerussite syn
- ◆ Cuprite
- ◆ Picchi non identificati

Rostro *Egadi 7* - Campione *E7-4B*

- ◆ Cerussite PbCO_3
- ◆ Cuprite
- ◆ Enstatite syn,
- ◆ Carbone

Rostro *Egadi 7* - Campione *E7-5A*

- ◆ Cotunnite, (PbCl_2)
- ◆ Bollite, Ag, Pb, Cu, Cl, OH
- ◆ Lurionite PbOHCl

Elmo - partina nera superficiale

- ◆ Aragonite syn, CaCO_3 ,
- ◆ Magnasio calcite

Elmo - partina rossa superficiale

- ◆ Cuprite Cu_2O
- ◆ Paratacamite syn,

Elmo – patina verde superficiale

- ◆ Mg-Calcite,
- ◆ $\text{MgSnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- ◆ Paratacamite syn, $\text{ClCu}_2(\text{OH})_3$

Tra i prodotti di alterazione ricorrenti del Cu vi sono i cloruri e gli idrossicloruri (Paratacamite, Atacamite) assieme alla cuprite. I composti del Cu(II) (paratacamite), assieme alla cuprite, rallentano il processo di degrado del Cu, il quale, in presenza di cloruri passa attraverso la formazione di cloruro rameoso (CuCl) che, in presenza di ossigeno e acqua dà origine a prodotti di alterazione instabili e solubili quali l'atacamite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (e i suoi polimorfi). Tali composti reagiscono con il rame per formare nuovamente CuCl e acqua. Quindi, Cu, Cl, O e H_2O vengono trasformati in cuprite e atacamite in un continuo processo ciclico che sfigura l'oggetto (Ingo, 2006; Leoni, 1984).

Tra i prodotti di alterazione del Pb si osservano cloruri (Cotunnite, PbCl_2), idrossicloruri (Lurionite PbOHCl) e carbonati (cerussite PbCO_3).

Infine, tra i prodotti di alterazione del rostro *Egadi 7* e dell'elmo, assieme all'aragonite (CaCO_3), sono presenti sali magnesiaci quali magnasio-calcite ed enstatite calcica, che spiegano la presenza di Mg rivelata tramite l'analisi SEM-EDS in molte delle zone alterate dei campioni esaminati. Tali composti di alterazione, nei quali sono presenti elementi chimici estranei alla lega (Si, Al, Fe, Ca, Mg), sono dovuti alla contaminazione da parte del fondale; nel caso esaminato i composti di alterazione contenenti Mg sono prevalenti rispetto a quelli del Ca. Nella patina verde dell'elmo (che contiene stagno in quantità relativamente levata) è stata rivelata la fase $\text{MgSnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (stannato di Mg idrato) che attesta la partecipazione del Mg nell'alterazione della lega.

I dati diffrattometrici ottenuti trovano sostegno nelle analisi SEM-EDS effettuate su una campionatura scelta di concrezioni e aree alterate dei campioni, presentate in % atomica al fine di permettere una valutazione stechiometrica e quindi un'associazione diretta alle fasi cristalline rivelate. Ad esempio, per il rostro *Egadi 6* prevalgono le aree contenenti Cu/O, Pb/O, Pb/C/O, Cu/Cl/O in pieno accordo con i dati diffrattometrici ottenuti per le alterazioni di questo rostro. Per l'elmo, invece, prevalgono le aree Cu/Cl. Nel rostro *Egadi 7* è stato diffusamente rivelato il Mg, anche in associazione a Sn, Cu, Pb, Si, Fe. Infine, nel rostro *Egadi 5*, l'analisi EDS permette di individuare prevalentemente aree che originano dalla contaminazione da parte del terreno, contenenti Na, Si, Al, Cl, P, Ca la cui presenza non emerge dal dato diffrattometrico probabilmente a causa della loro struttura amorfa.

Nelle pagine seguenti vengono riportati alcuni tra i diffrattogrammi più significativi (Figure 24-27).

E7-4B

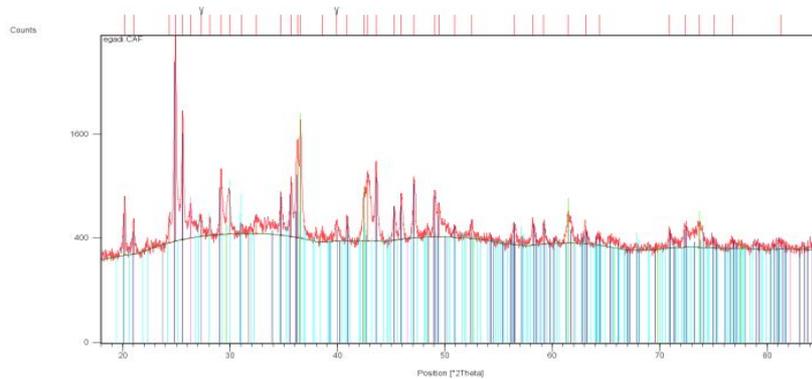


Figura 24. Diffrattogramma del campione E7-4B.

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ.[°2Th]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	01-085-1088	59	Cerussite	0,000	0,724	PbCO ₃
*	01-077-0199	42	Cuprite, syn	0,000	0,440	Cu ₂ O
*	01-076-0525	23	Enstatite calcian, syn	0,000	0,156	Mg _{0.94} Ca _{0.05} SiO ₃
*	01-075-0444	35	Carbon	0,000	0,109	C

ELMO PARTE NERA

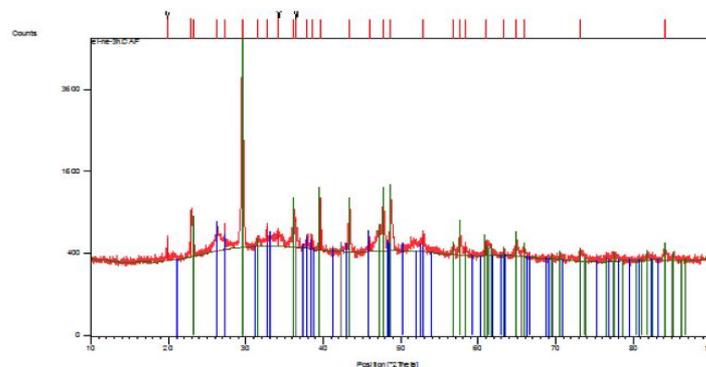


Figura 25. Diffrattogramma del campione Elmo parte nera.

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ.[°2Th]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	00-005-0	45	Aragonite, syn	0,000	0,070	CaCO ₃
*	01-089-1	77	Magnesium calcite,..	0,000	0,936	(Mg _{0.03} Ca _{0.97})CO ₃

ELMO PARTE ROSSA

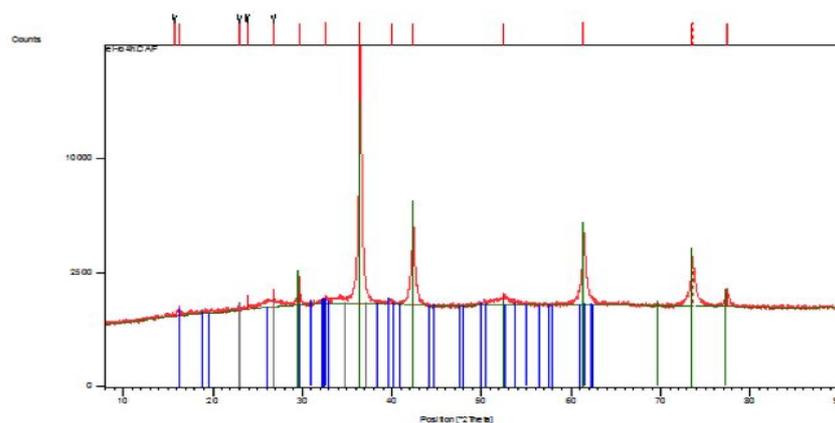


Figura 26. Diffattogramma del campione Elmo parte rossa.

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ.[°2Th]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	00-005-0	74	Cuprite, syn	0,000	0,649	Cu ₂ O
*	00-023-0	33	Paratacamite, syn	0,000	0,011	Cu ₂ Cl(OH) ₃

ELMO PARTE VERDE

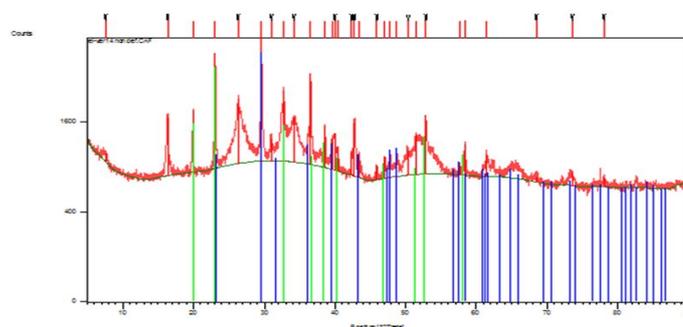


Figura 27. Diffattogramma del campione Elmo parte verde.

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ.[°2Th]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	01-089-1	52	Magnesium calcite,..	0,000	0,610	$(\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97})\text{CO}_3$
*	00-028-0	46	Magnesium Tin Oxid..	0,000	0,542	$\text{MgSnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Conclusioni.

L'analisi di reperti di grandi dimensioni attraverso un numero contenuto di campioni di peso relativamente piccolo, deve essere sempre affrontata con cautela in quanto la loro rappresentatività nei confronti del reperto potrebbe non essere elevata. Questo caso è il più frequente negli studi archeometrici sia per la necessità di operare in modo conservativo nei confronti del reperto in esame, sia per le difficoltà operative talvolta legate al campionamento. Il ricorso ad una metodologia analitica che comprende tecniche d'indagine complementari tra loro permette di valutare la rappresentatività dei campioni prelevati e quindi di associare i risultati ottenuti dal reperto stesso. In questo lavoro, lo studio compositivo puntuale e l'osservazione microstrutturale effettuata al SEM (indagini SEM-EDS) si integra con l'analisi ICP-OES ed ICP-MS del campione massivo in soluzione. Lo studio SEM-EDS fornisce informazioni importanti sulla tecnologia produttiva (materie prime, tecnica fusoria e di lavorazione), mentre l'analisi ICP-OES ed ICP-MS fornisce la concentrazione di un numero elevato di elementi chimici, che danno informazioni sul tipo di materie prime utilizzate, sulla loro provenienza e su alcuni aspetti della tecnologia produttiva adottata. Inoltre, i dati SEM-EDS rendono possibile o facilitano l'assegnazione delle fasi cristalline che costituiscono le patine di degrado, grazie all'individuazione della loro stechiometria.

I rostri analizzati sono bronzi romani di epoca repubblicana, a basso contenuto di Sn (<10% in peso) con quantità di Pb abbastanza elevate (15-53% in peso), analogamente a quanto riscontrato per la grande statuaria di epoca imperiale più tarda. Certamente, una simile quantità di Pb, deriva da un'aggiunta intenzionale del metallo dettata da motivazioni economiche e tecnologiche, poiché il Pb aumenta la colabilità del fuso ottenuto. Tale aggiunta è suggerita dalla correlazione negativa tra Cu e Pb nel loading plot delle prime componenti principali (PC2/PC1). L'analisi delle componenti principali ha fornito un valore della varianza totale spiegata del sistema in esame molto basso. Tuttavia, le correlazioni osservate tra le variabili compositive trovano riscontro nella cluster analisi, effettuata sulle stesse variabili del sistema, quindi esse sono correlate tra loro.

La composizione chimica (analisi ICP-OES) varia sensibilmente all'interno di uno stesso

rosto con campioni contenenti percentuali di Pb differenti. La disomogeneità compositiva osservata è in accordo con la colatura nello stampo in senso verticale (con la testa del rostro verso il basso). In tal modo, si creano delle differenze compositive abbastanza marcate tra le due estremità del rostro (la testa ed il camino) dovute alla differenza di peso specifico tra i metalli costituenti la lega. Questo è osservabile nei rostri *Egadi 5 ed Egadi 6*, mentre il rostro *Egadi 7* ha una composizione chimica molto più omogenea. Si esclude l'utilizzo di uno stampo a due gusci per la mancata presenza delle bave di fusione, sempre presenti lungo il piano di giunzione delle due metà dello stampo.

Un fattore che influisce sull'omogeneità di composizione in un bronzo è la velocità di raffreddamento, quanto più è bassa, tanto più il reperto è omogeneo da un punto di vista compositivo e microstrutturale. Il grado di accrescimento delle stesse dendriti piombiche è legato alla velocità di raffreddamento ed è tanto minore quanto più rapido è il raffreddamento stesso.

La presenza di relitti solfurei (analisi SEM-EDS) indica che il fuso è stato colato nello stampo direttamente dalla fornace senza alcun processo di affinamento (riscaldamento in crogiolo) che, avrebbe portato agevolmente alla loro eliminazione per schiumatura.

La presenza di aree con quantità di Sn più elevate (15-20%) rispetto alla matrice a rame prevalente, originano durante il raffreddamento per la scarsa solubilità dello stagno nel rame. Anche in questo caso, le variazioni compositiva osservate sono dovute alle differenti velocità di raffreddamento da parte a parte del reperto.

Solamente l'elmo presenta una microstruttura granulare e con degrado a strati, per la lavorazione post-raffreddamento (trattamenti termici o meccanici), mentre i rostri non sembrano aver subito alcuna lavorazione.

Riguardo alla provenienza delle materie prime il valore dei rapporti isotopici e il confronto con i dati di letteratura disponibili per le fonti minerarie di area Mediterranea non permettono di individuare una netta sovrapposizione con i dati di alcun giacimento. Le similitudini maggiori si osservano con i dati relativi alle miniere spagnole e greche che, secondo le fonti storiche, non erano ancora sfruttate dai Romani in epoca repubblicana. Se questo è vero, rimane da chiarire dove i Romani reperirono quantità di metalli così

grandi e in un intervallo di tempo limitato, per la realizzazione delle centinaia di rostri necessari per le battaglie punico-romane.

Le zone degradate sono costituite da composti di alterazione passivanti o protettivi del Cu(II) (cuprite, paratacamite) ma anche da prodotti dannosi per il Cu, come l'atacamite, veicolo di un ciclo di alterazione continuativo che porta alla trasfigurazione dei reperti. Si osservano diffusamente prodotti di alterazione quali cloruri e idrossi-cloruri, in accordo con l'immersione prolungata in acqua di mare. Riguardo al loro stato di conservazione, quindi, i reperti necessiteranno di un monitoraggio costante nel tempo e di un trattamento specifico per la stabilizzazione dei prodotti di corrosione, per quanto possibile viste anche le dimensioni dei reperti.

Il naturale sviluppo di tale lavoro consiste nell'estensione dello studio archeometrico agli altri sette rostri rinvenuti nella stessa campagna di indagine, attorno all'isola di Levanzo. Questo ulteriore studio permetterebbe di individuare differenze ed analogie tra i reperti, a sostegno dei dati presentati in questo lavoro.

Bibliografia.

- Adams J.R., Antoniadou A., Hunt C.O., Bennet P., Croudace I.W., Taylor R.N., Pearce R.B., Earl G.P., Flemming N. C., Moggeridge J., Whiteside T., Oliver K., Parker A.J., *The Belgammel Ram, a Hellenistic-Roman Bronze Proembolion Found off the Coast of Libya: test analysis of function, date and metallurgy, with a digital reference archive*, International Journal of Nautical Archaeology, doi: 10.1111/1095-9270.12001, 2012.
- Alföldy G., *Storia sociale dell'antica Roma*, Il Mulino, Bologna, 1997.
- Armigliato A., Valdré V., *Microscopia Elettronica a Scansione e Microanalisi*, I,II, Ed. Lo Scarabeo, Bologna, 1980.
- Barbante C., *Appunti di lezione del corso: Metodologie di indagine con laboratorio*, Università ca' Foscari, Venezia, 2008/2009.
- Bringmann K., *Storia Romana*, Il Mulino, Bologna, 1998.
- Caruso F., Saladino M.L., Spinella A., Di Stefano C., Tisseyre P., Tusa S., Caponetti E., *Physico-chemical characterization of the Acqualadrone rostrum*, Archaeometry, 53, 2011, pp.547-562.
- Craddock P.T., Meeks N.D., *Iron in ancient copper*, Archaeometry, 29, 1987, pp.187-204.
- Eisenberg S., *Metallurgical Analysis of the Ram*, in *The Athlit ram*, Edited by Lionel Casson and J. Richard Steffy, Texas A & M University press, Texas, 1991,

pp.40-50.

- Domergue C., *Les mines antiques: la production des métaux aux époques grecques et romaine*, A. e J. Picard, 2008.
- Gale N.H., Stos-Gale Z., *Bronze Age Copper Sources in the Mediterranean: A New Approach*, *Science*, 216, 1982, pp.11-19.
- Gale N.H., Stos-Gale Z., Houghton J., Speakman R., *Lead isotope data from the isotrace laboratory, Oxford: Archaeometry data base 1, ores from the Western Mediterranean*, *Archaeometry*, 37, 1995, pp. 407-415.
- Gale N.H., Stos-Gale Z., Annetts N., *Lead isotope data from the isotrace laboratory, Oxford: Archaeometry data base 3, ores from the Aegean, part1*, *Archaeometry*, 38, 1996, pp. 381-390.
- Gale N.H., Stos-Gale Z., Maliotis G., Annetts N., *Lead isotope data from the isotrace laboratory, Oxford: Archaeometry data base 4, ores from Cyprus*, *Archaeometry*, 39, 1997, pp.237-246.
- Giardino C., *I metalli nel mondo antico – Introduzione all'archeometallurgia*, Ed. Laterza, 1998.
- Healy J.F., *Miniere e metallurgia nel mondo greco e romano*, L'Erma di Bretschneider, Roma, 1993.
- Hockmann O., *Stern rams in Antiquity*, *The International Journal of Nautical Archaeology*, 29, 2000, pp.136-142.

- ICDD - International Center for Diffraction Data, The Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), 2003.

- Ingo G.M., De Caro T., Riccucci C., E. Angelini, Grassini S., Balbi S., Bernardini P., Salvi D., Bouselmi L., Cilingiroglu A., Gener M., Gouda V.K., Al Jarrah O., Khosroff S., Mahdjoub Z., Al Saad Z., El-Saddik W., Vassiliou P., *Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archeological artefacts from Mediterranean basin*, Applied Physics A-Materials Science & Processing, 83, pp. 513-520, 2006.

- Leoni M., *Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte – corrosione e conservazione dei manufatti metallici*, OpusLibri, Firenze, 1984.

- Mark S., *The Earliest Naval Ram*, The International Journal of Nautical Archaeology, 37, 2008, pp.253-272.

- Oron A., *The Athlit ram bronze casting reconsidered: scientific and technical re-examination*, Journal of Archaeological Science, 33, 2006, pp. 63-76.

- Piazza R., *Dispense di lezione: Chemiometria*, Università Ca' Foscari, Venezia, a.a.2008/2009.

- Polibio, *Storie* vol. 1, Rizzoli, Milano, 2001.

- Scott D.A., *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*, The Getty Conservation Institute, 1991.

- Skoog D.A., Leary J.J., *Chimica analitica strumentale*, ed. EdiSES s.r.l., Napoli, 1995.

- Stefanelli L.P.B., Di Paolo M.C., *Il bronzo dei romani: arredo e suppellettile*, L'Erma di Bretschneider, Roma, 1990.

- Steffy J.R., *The Ram and Bow Timbers: A Structural Interpretation*, in *The Athlit ram*, Edited by Lionel Casson and J. Richard Steffy, Texas A & M University press, Texas, 1991, pp.6-39.

- Tusa, S. – Cecilia A. Buccellato, *The Acqualadroni Ram Recovered Near the Strait of Messina, Sicily: Dimensions, Timbers, Iconography and Historical Context*, *The International Journal of Nautical Archaeology*, doi: 10.1111/1095-9270.12000, 2012a.

- Tusa S., Royal J., *The landscape of the naval battle at the Egadi Islands (241 a.C.)*, *Journal of Roman Archaeology*, 25, 2012b, pp.8-48.

- Zangara S., *Battaglia delle Egadi: ora parla l'archeologia*, *Archeologia Viva*, 151, 2012, pp.66-71.

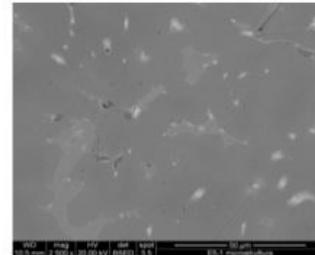
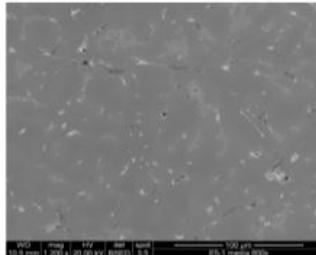
Appendice A.

Analisi con ESEM-EDS dei metalli

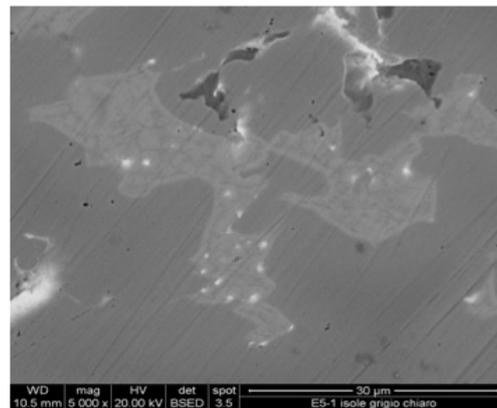
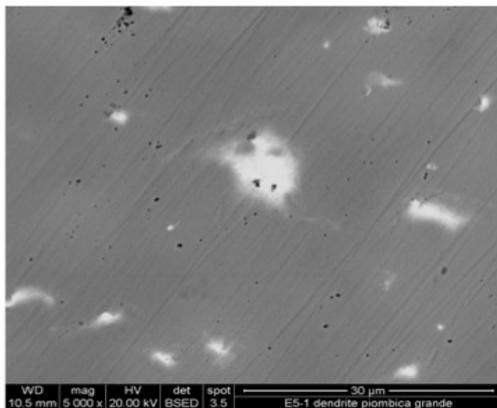
Rostro Egadi 5

Campione

- E5-1



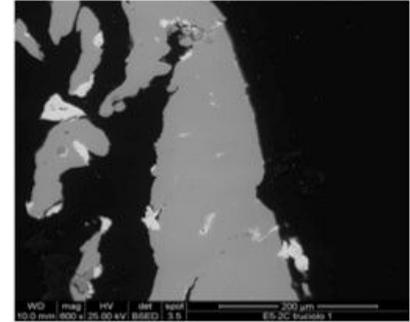
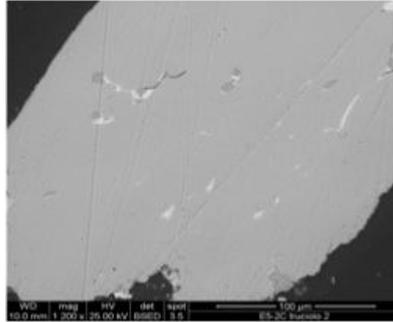
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % Cl	At % S
Zona salina bianca	17,20	2,37	54,19		26,24	
Analisi media lega	91,17	6,86	1,97			
Relitto grigio chiaro	83,32	14,62	2,06			
Dendrite luminosa	61,28	6,68	32,04			
Relitto grigio scuro	70,47	2,18		0,70		2,18



Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb
Matrice	92,69	6,08	1,22
Granulo in relitto grigio chiaro	84,42	14,55	1,03
Spot luminoso in relitto grigio chiaro *	68,36	10,16	21,48
Dendrite Pb *	61,61	6,36	32,03

Campione

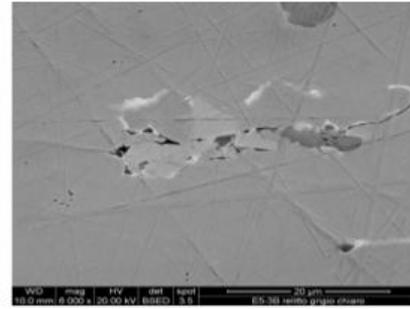
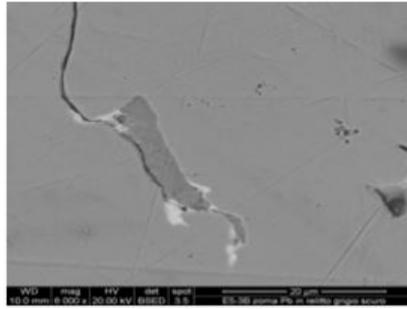
- E5-2C



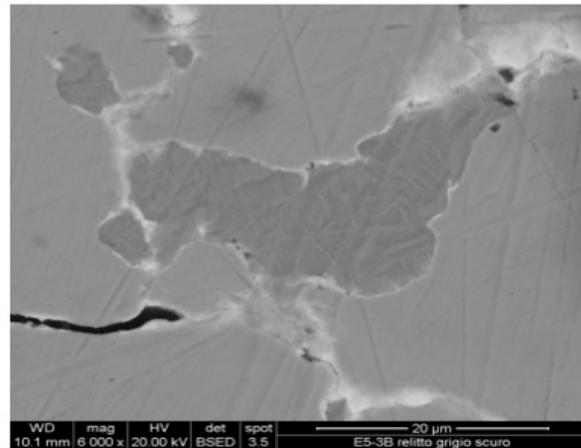
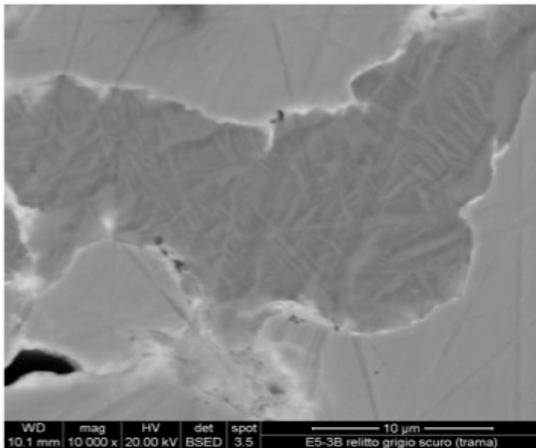
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % S
Matrice truciolo 2	93,78	5,19		1,03	
Matrice truciolo 3	93,51	4,62	0,78	1,09	
Dendrite Pb truciolo 2	30,60	3,56	65,84		
Matrice truciolo 1	94,58	4,52		0,90	
Matrice truciolo 1	92,40	6,21	0,69	0,69	
Relitto grigio tr1	55,10			5,87	39,03
Dendrite Pb tr1	46,92	2,85	50,23		

Campione

- E5-3B



Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % S
Matrice truciolo1	94,18	4,97	0,85		
Spot zona Pb in relitto grigio scuro	66,42	4,09	27,67	1,82	
Relitto grigio scuro truciolo2	59,59	1,59		6,10	32,72
Dendrite Pb o spot tr2	65,87	4,97	29,16		
Bava Pb chiara tr2	56,29	4,71	39,00		
Relitto grigio scuro parte chiara(trama) tr2	67,81	1,49			30,70

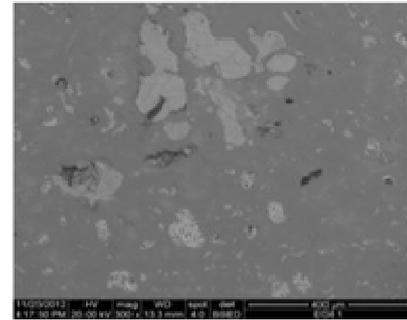
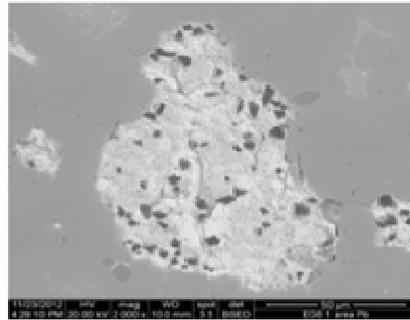
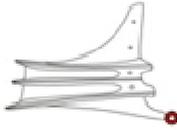


Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb
Dendrite Pb tr2	64,63	5,10	30,27
Matrice tr2	94,90	4,27	0,83
Relitto grigio chiaro tr3	83,03	15,08	1,89
Relitto grigio chiaro tr4	81,28	17,97	0,75

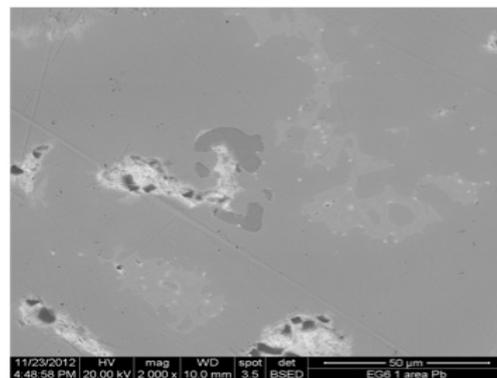
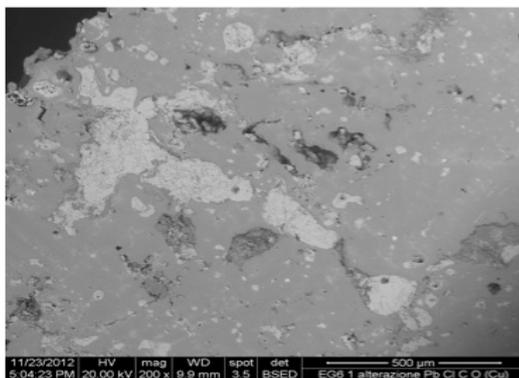
Rostro Egadi 6

Campione

• E6-1

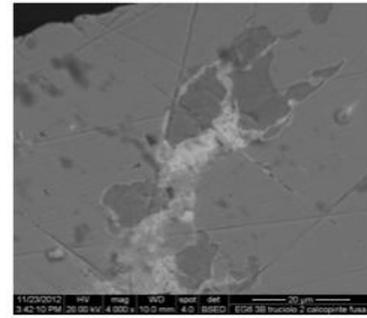
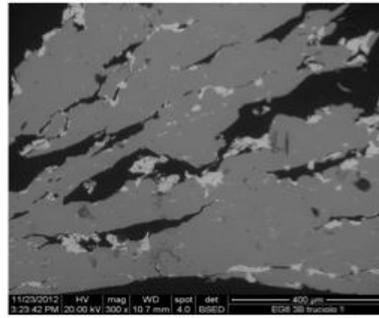
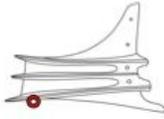


Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % Cl	At % Si
Cristallo scuro	10,78		6,70			82,52
Area Pb parte luminosa	30,94		69,06			
Incluso grigio scuro	73,70	2,52	15,93	4,97		2,88
Relitto grigio chiaro	79,77	16,08	1,98			2,18
Relitto grigio chiaro	80,48	15,38	2,07			2,07
Zona alterata	29,53	2,22	29,91		38,34	



Campione

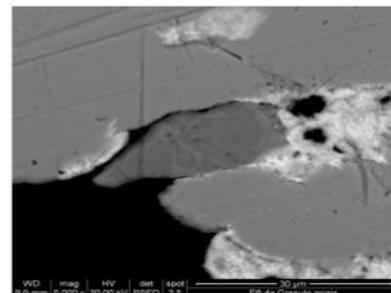
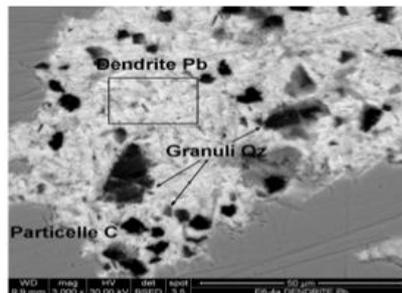
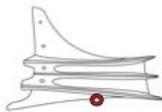
- E6-3B



Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % S
Relitto irregolare parte chiara	66,22	1,12		1,02	31,63
Relitto irregolare parte scura	57,62	1,14		6,758	34,48
Dendrite Pb	37,78	3,29	58,93		
Matrice	92,53	6,09	1,38		
Matrice	91,94	6,50	1,56		
Dendrite Pb truciolo2	30,68	3,24	66,08		

Campione

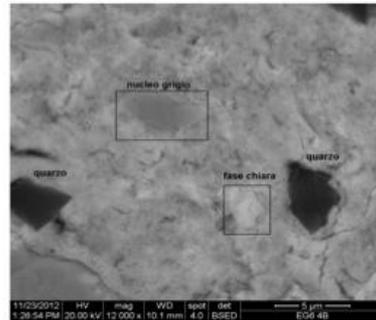
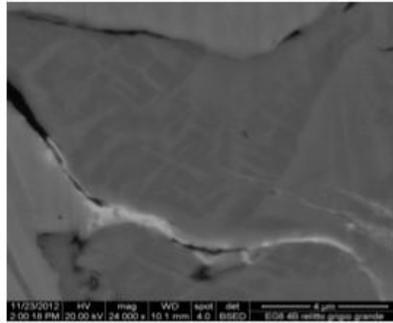
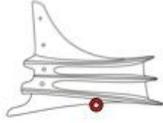
- E6-4A



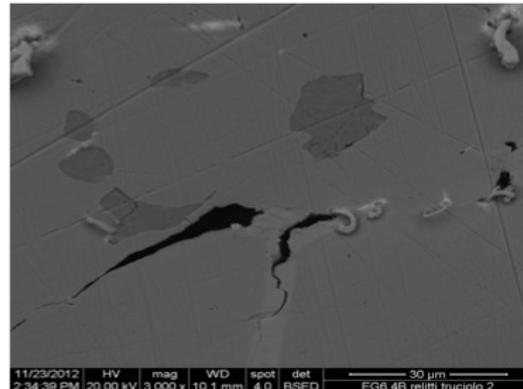
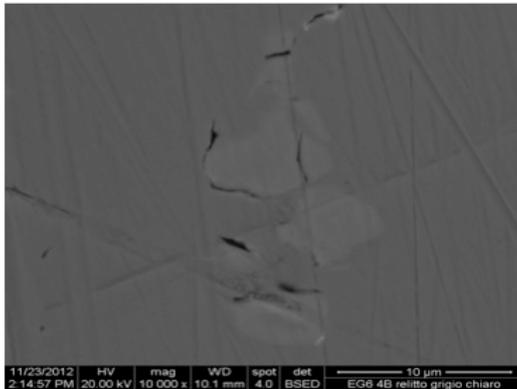
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % Si	At % P
Area Pb	16,77	2,28	66,03		10,64	4,28
Granulo grigio scuro	72,19	1,24	17,65	6,68	1,46	0,78
Matrice	92,32	5,94	1,14	0,60		

Campione

- E6-4B



Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % Si	At % S
Matrice area	93,79	4,72	0,80	0,68		
Relitto grigio scuro *	61,65	1,33		5,29		31,72
Granulo quarzifero	12,07	0,97	4,50		82,45	
Nucleo grigio	83,92	5,88	7,93		2,27	
Fase chiara	35,85	3,66	60,49			
Relitto grigio grande parte scura	58,06	1,30		6,27		34,37

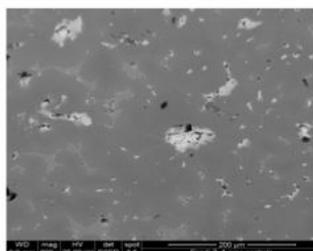
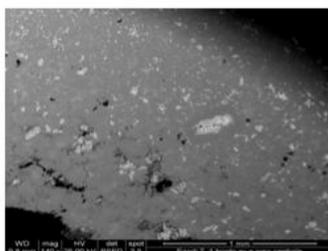
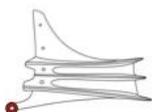


Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % Si	At % S
Relitto grigio grande parte chiara	61,26	1,32		3,06	1,60	32,76
Relitto grigio chiaro	81,84	16,95	1,21			
Matrice truciolo2	92,67	6,21	1,12			

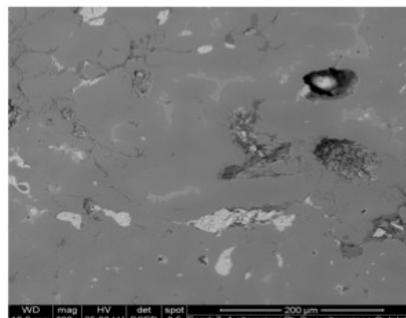
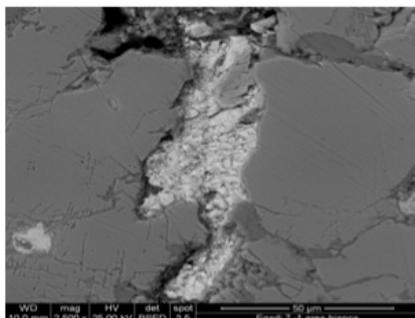
Rostro Egadi 7

Campione

- E7-1



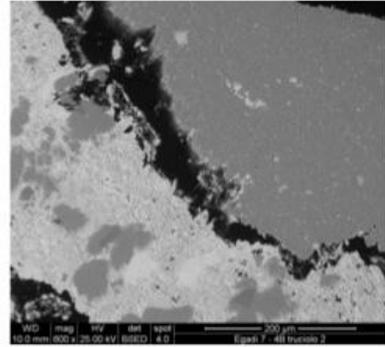
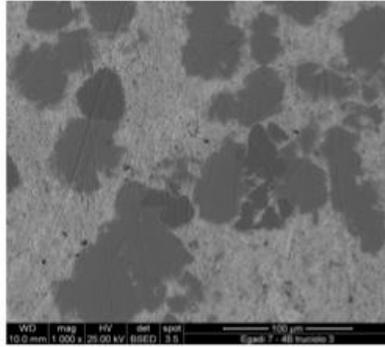
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % S
Matrice in area centrale	94,23	4,96	0,81		
Relitto grigio chiaro in area centrale	81,75	17,33	0,92		
Relitto grigio scuro in area centrale	63,33	1,84	2,80	2,58	29,45
Dendrite Pb in area centrale	32,05	4,46	63,48		
Matrice bordo	92,86	6,25	0,89		
Relitto grigio scuro bordo	68,30	1,61			30,09



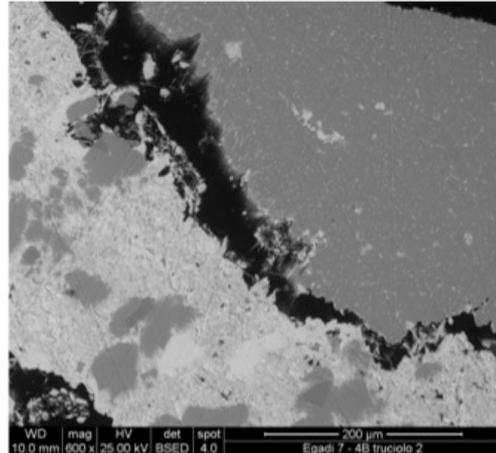
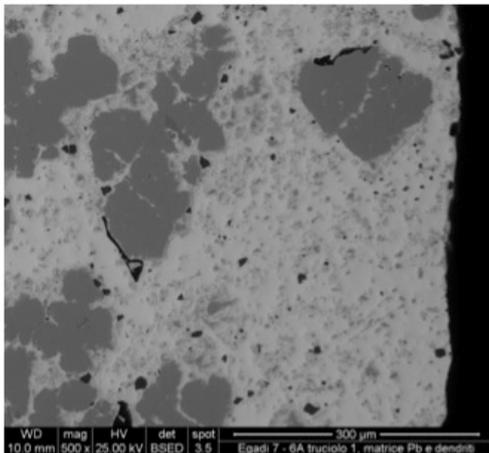
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Cl	At % S	At % Bi	At % Ag
Alterazione grigia bordo	85,58	2,53		3,84	8,05		
Relitto grigio chiaro bordo	57,67	30,48	7,06	4,80			
Area bianca bordo	52,89	3,96	25,42			17,73	
Dendrite Pb e Bi bordo	53,59	4,16	10,07			23,14	9,03
Alterazione Pb bianca	32,59	2,79	33,17	31,44			
Alterazione Cu(globuli)	66,90	1,55	2,74	28,80			

Campione

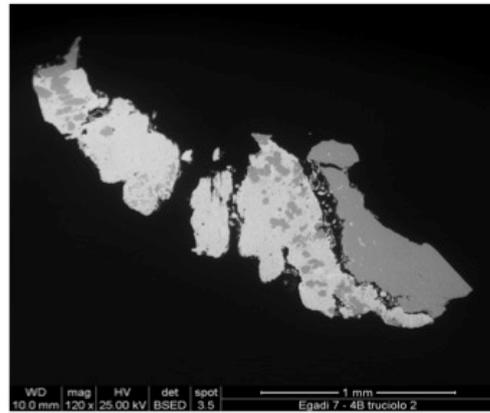
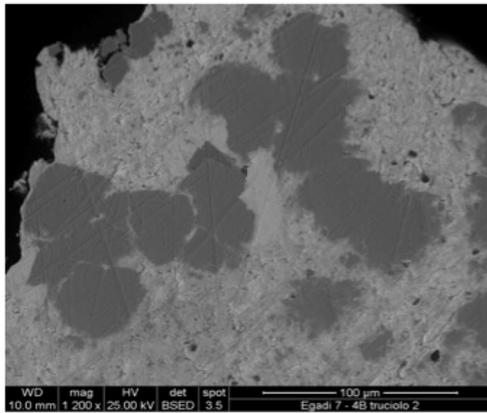
- **E7-4B** (manca la mappatura di un truciolo)



Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % S
Zona Pb bianca truciolo2			100,00		
Grano grigio scuro in zona Pb tr2	60,16		5,25	2,53	32,06
Zona Pb truciolo3	17,33		82,67		
Zona Pb grano grigio più scuro tr3	63,57		4,87	0,73	30,82
Zona Pb grano grigio tr3	91,66	3,36	4,98		



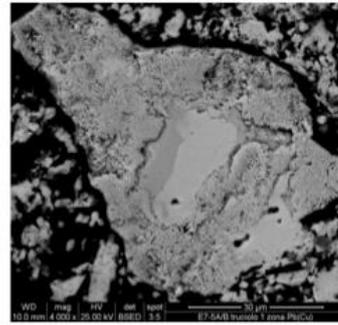
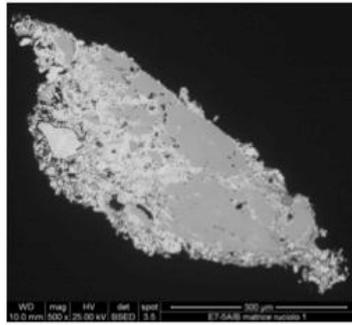
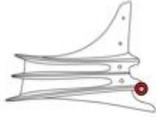
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Si	At % Al
Dendrite Pb	55,38	3	38,44	1,11	2,07
Dendrite Pb grande ext	21,08	1,35	77,55		
Matrice	92,75	5,31	1,93		
Dendrite Pb tr2	39,20	3,80	57		
Matrice tr2	92,44	5,41	2,15		



Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb
Matrice Pb zona compatta tr2	21,14	2,97	75,90
Matrice Pb zona non compatta tr2	21,56	3,03	75,41
Dendrite grigia in porzione chiara tr2	92,23	3,92	3,84

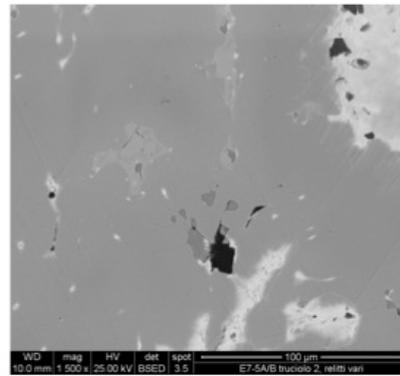
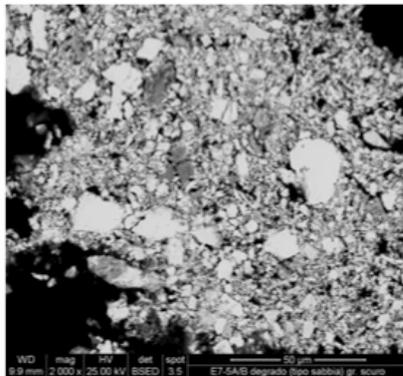
Campione

- E7-5A-B

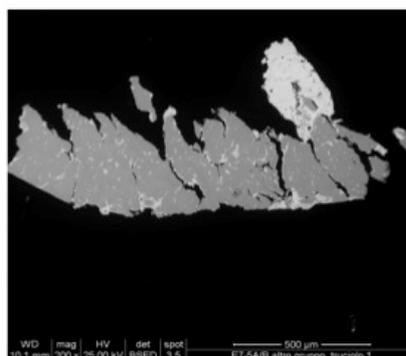
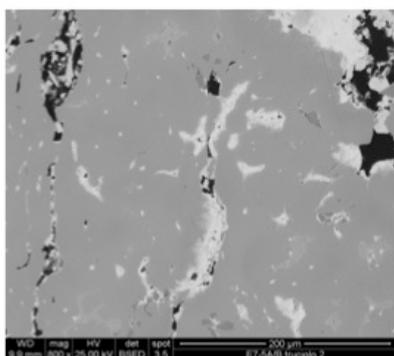


Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % Al	At % Cl	At % Si	At % Na
Matrice truciolo1	91,46	6,08	1,55	0,92				
Nucleo grigio scuro in zona Pb tr1	4,66	0,46	6,31	0,76	18,62		53,88	15,66
Nucleo gr chiaro in zona Pb tr1	95,46		4,54					
Zona Pb chiara tr1	13,25		86,75					
Zona Pb chiara2 tr1	25,61		74,39					
Degrado (tipo sabbia) granulo bianco	4,93		46,25	2,19		46,63		

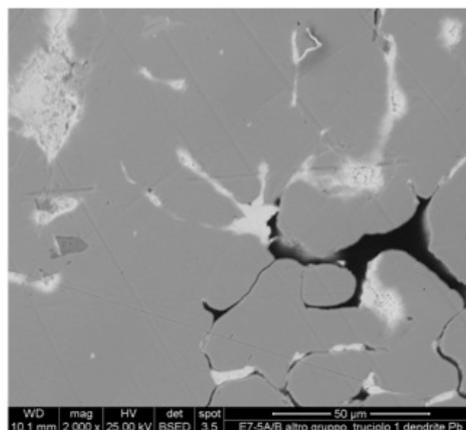
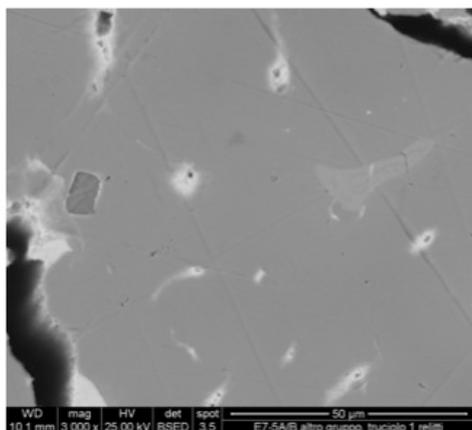
Campione



Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % Cl	At % Zn	At % Ni	At % Ca	At % Si	At % Al	At % Mg
Degrado (tipo sabbia) granulo scuro	33,98	0,85	11,24	9,55	26,04	1,06	0,80	1,09	6,08	4,88	4,44
Degrado (tipo sabbia) 2 granulo scuro	38,12	0,93	14,60	3,54	29,49	1,28	1,35	0,46	4,96	2,20	3,07
Matrice * truciolo2	93,05	5,85	1,09								
Relitto grigio chiaro tr2	80,68	17,99	1,34								



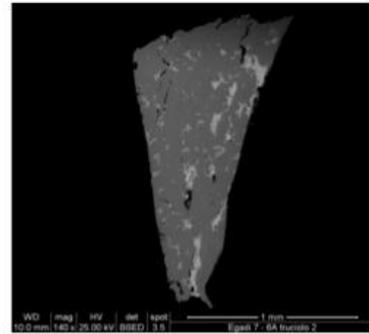
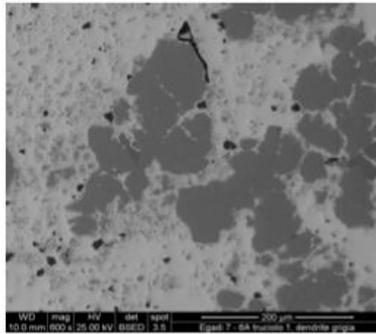
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % Cl	At % S	At % Ag
Relitto grigio scuro tr2	64,59	1,68		2,43		31,30	
Dendrite Pb tr2	40,83	5,86	53,31				
Dendrite Pb2 tr2	29,96	4,21	38,92		28,43		
Dendrite Pb-Ag tr2	45,44	5,02	38,92				10,63
Altro gruppo dendrite Pb grande	7,22		92,78				
Altro gr relitto grigio chiaro tr1	81,41	17,50	1,09				



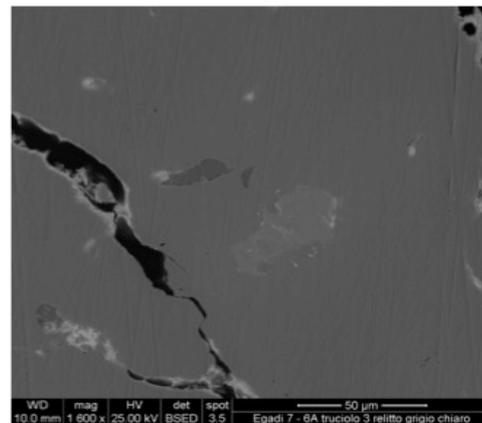
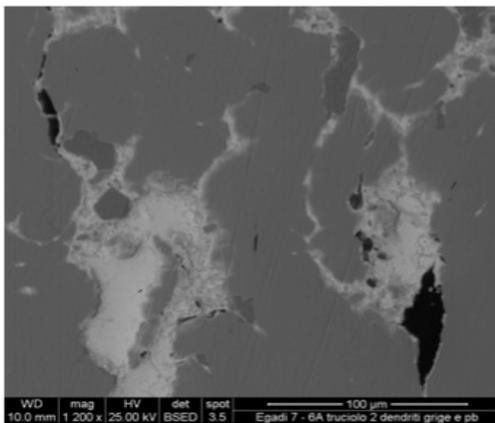
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb
Altro gr matrice tr1	92,85	6,24	0,91
Altro gr dendrite Pb tr1	37,47	5,35	57,19
Altro gr matrice tr2	92,27	6,57	1,16
Altro gr dendrite Pb tr2	27,38	5,51	67,11

Campione

• E7-6A



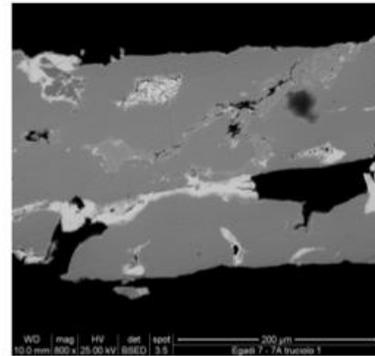
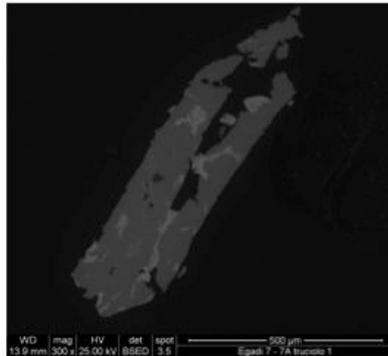
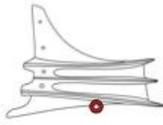
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % S
Matrice Pb area bianca truciolo1	17,04		82,96		
Dendrite grigia tr1	92,29	3,22	4,49		
Dendrite grigio scura tr1	62,69	0,78	4,42	1,71	30,39
Dendrite grigio scura2 tr1	60,58		7,38	1,40	30,19
Matrice tr2	93,34	5,27	1,39		
Relitto grigio scuro tr2	63,65	1,06	2,53	2,35	30,40



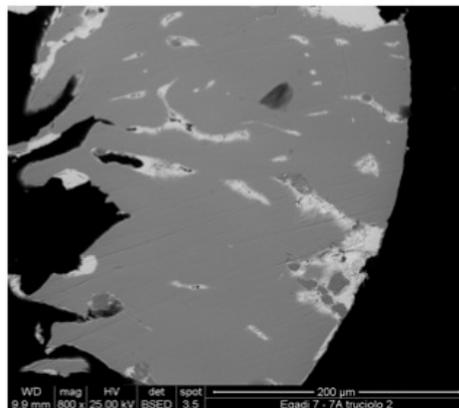
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % S
Dendrite Pb area compatta tr2	23,37	2,51	74,11		
Dendrite Pb zona grigio chiaro tr2	62,66	5,99	31,35		
Matrice tr3	93,51	5,56	0,93		
Relitto grigio scuro tr3	60,57	1,25		4,24	33,94
Relitto grigio chiaro tr3	80,13	18,79	1,08		

Campione

- E7-7A

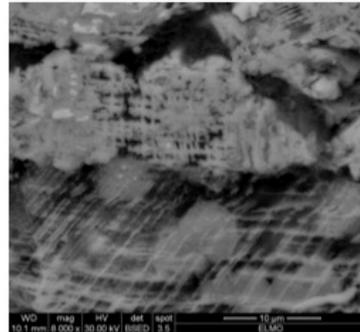
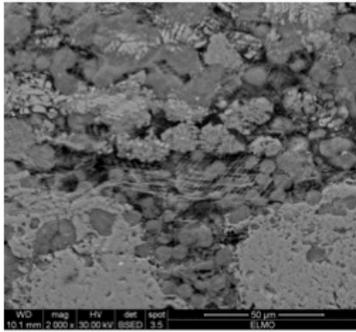


Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % S
Matrice truciolo1	90,65	8,21	1,14		
Dendrite Pb tr1	26,57	5,49	67,94		
Relitto grigio chiaro tr1	79,57	19,24	1,19		
Relitto grigio scuro tr1	61,38		2,64	2,59	33,39

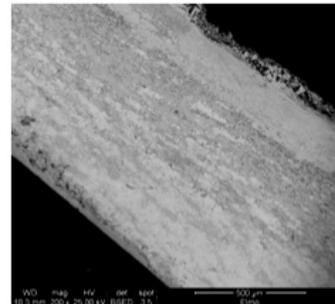
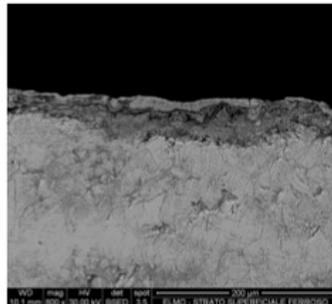
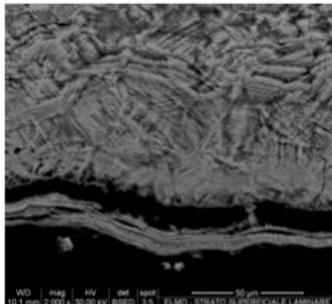


Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % S
Relitto grigio scuro tr2	63,37		3,15	1,50	31,98
Relitto grigio scuro interno tr2	55,30	1,05	2,48	6,72	34,44
Matrice tr2	93,78	5,36	0,86		
Dendrite Pb tr2	43,74	5,20	51,06		
Relitto grigio forma irregolare tr2	92,27	5,28	1,91		

Elmo



Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % Mg	At % Si	At % Cl
Grigio scuro parte interna	46,65	28,39	0,49	1,75	18,06	4,65	
Grigio chiaro parte interna	92,21	7,79					
Parte scura zona rete	63,24	16,12		1,38	17,13	2,14	
Grano chiaro in zona tra due strati	66,94	10,32		0,86	18,25	2,08	1,55
Grano scuro in zona tra due strati	37,30	21,53		1,25	35,50	3,38	1,04



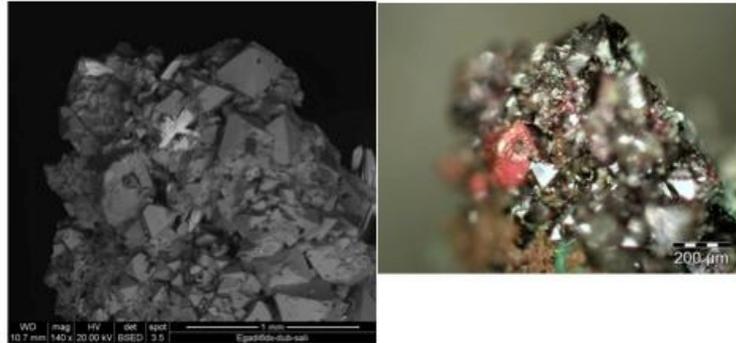
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % Mg	At % Si	At % Cl	At % S
Strato superficiale ferroso	22,25	45,49	0,92	13,86	5,99	11,49		
Strato laminare	27,98	52,70	1,69	8,86		8,77		
Strato grigio	17,23	44,15		8,11	22,58	5,52	0,75	1,67
Parte chiara ext dx	92,46	4,24					1,64	1,65
Parte grigia ext dx	30,03	57,80		2,45		7,84		1,88

Appendice B.

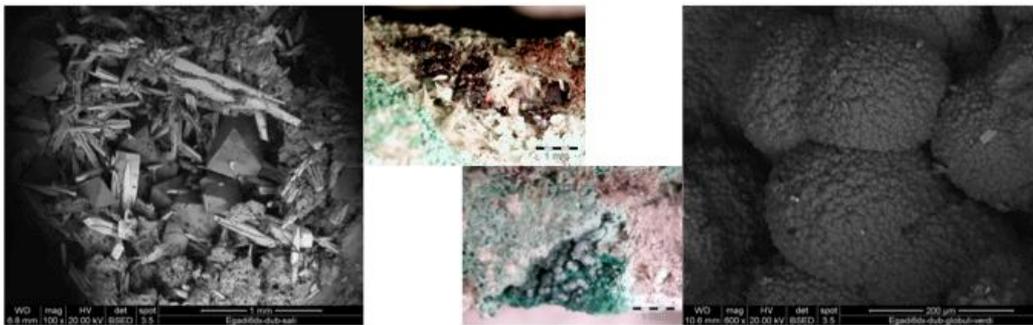
Analisi dei sali e delle concrezioni con ESEM-EDS

Rostro Egadi 6

Campione
•Dx dubbia
provenienza

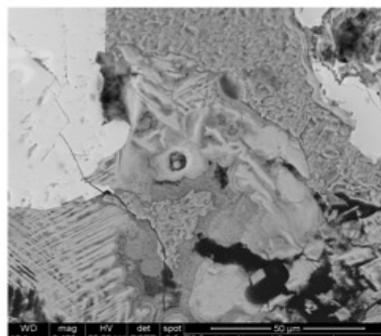
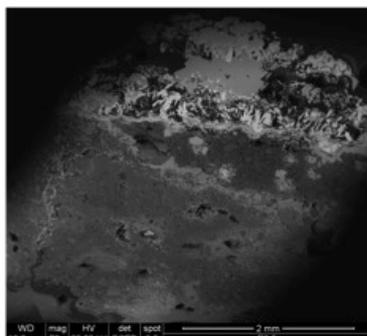


Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Pb	At % Cl	At % O
Cristallo rosso rubino (all'ottico)	41,42	0,36	2,07	56,15
Cristallo rosso rubino2	46,15	0,45	0,96	52,44
Cristallo bianco rettangolare	1,15	18,93	0,44	79,48

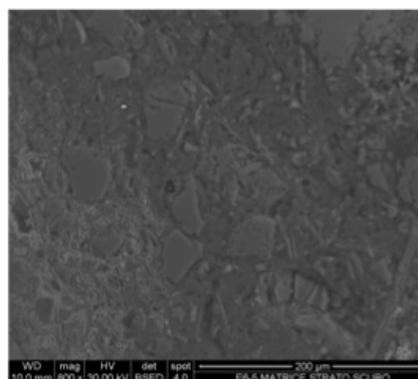
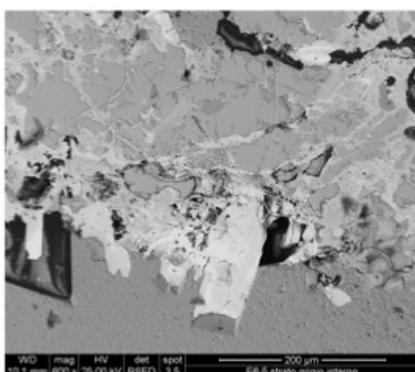


Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % C	At % Si	At % Cl	At % O	At % Mg	At % Na
Cristallo bianco rettangolare2	0,50		15,76		35,57			48,17		
Cristallo bianco irregolare	3,94	20,64	5,99	1,67	12,52			55,23		
Cristalli bianchi irregolare area	1,67	11,75	3,49	0,81	11,50	0,91	1,46	65,21	1,25	1,95
Globuli verdi	26,96		0,74				14,55	57,75		

Campione
•E6-5

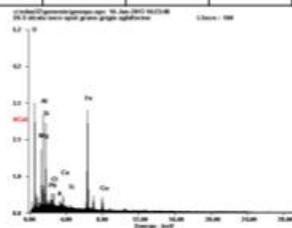
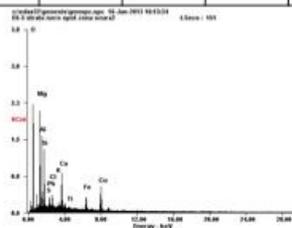


Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % Na	At % Si	At % Al
Zona grigio chiaro (#)	100						
Zona grigio chiaro aghiforme area	3	34,14	15,44	1,25	10,16	30,38	5,63
(#)grani grigi irregolari compatti	2,05	32,84	10,73	2,74	10,99	31,07	9,59

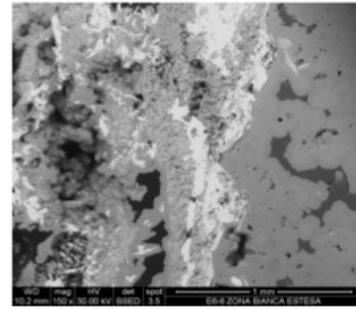
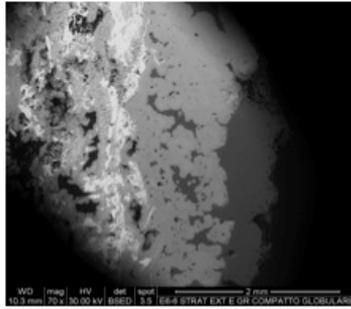


Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % P	At % Mg	At % Si	At % Cl	At % Ca	At% Al	At% Na
Strato grigio chiaro(\$) spot su grigio scuro	49,73	1,31	3,71		6,91	2,58	35,76			
(\$)dendriti bianche grani e bastoncelli			95,95					4,05		
(\$)dendriti bianche piccole	16,55	21,19	25,53			14,84	21,98			
Strato nero grani neri grandi				22,47		35,54		19,21	11,73	11,04

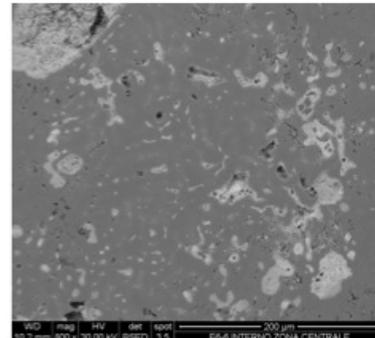
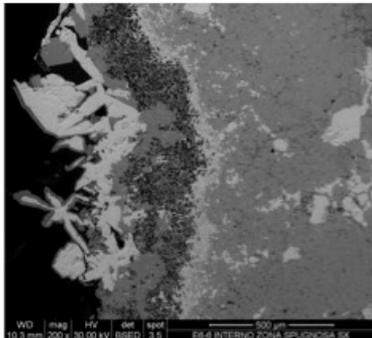
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Ca	At % P	At % Si	At % S	At % Al	At% Na	At% Fe	At% Mg
Strato nero grani grigi				1,24		93,97		1,76		1,25	1,77
Strato nero grigio compatto				93,07		4,94	1,99				
Strato grigio interno(&) grigio chiaro				19,21	22,47	35,54		11,73	11,04		
(&)relitto grigio scuro	53,63						46,37				
(&)bave chiare	22,94	24,61	36,05			16,41					
Strato chiaro zona grigio chiaro compatto	10,82	32,94	12,08			29,53		10,55		4,07	



**Campione
•E6-6**



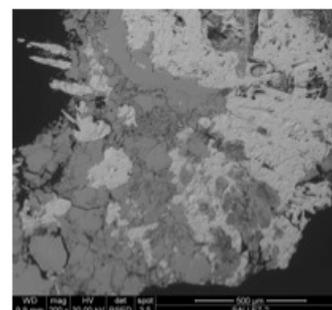
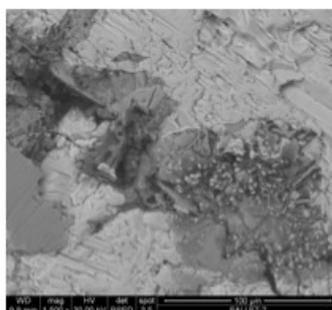
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Ca	At % Fe	At % Si	At % S	At % Al	At% Cl	At% Mg
Zona grigio scuro compatta esterna	3,96			72,08	0,82	4,65	1,74	2,41	2,25	12,09
Strato grigio compatto globulare area	59,04		3,14	2,14					35,68	
Grigio chiaro vicino zona bianca	36,06	26,12	9,04			4,51			24,27	
Zona bianca estesa area	11,95	5,55	82,50							



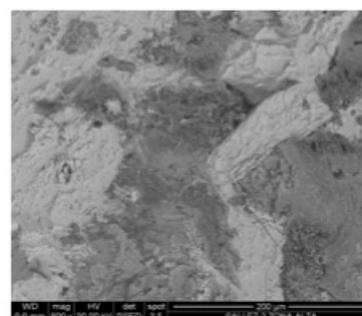
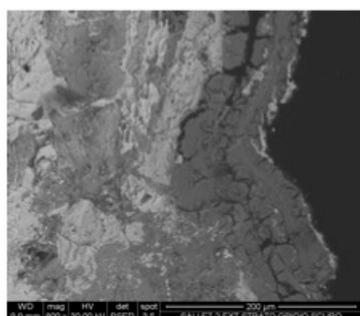
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % C	At % Si
Interno grigio chiaro matrice	91,58	6,86	1,56		
Interno grigio scuro trama	81,29	14,34	4,37		
Interno dendrite luminosa zona centrale	35,17	4,96	59,87		
Interno area spugnosa sx	2,21	3,93	1,14	92,17	0,55
Interno area spugnosa sx2	27,73	55,02	17,26	Presente ma non quant.	
Interno area estesa matrice	90,53	7,76			

Rostro Egadi 7

Campione
•E7-2

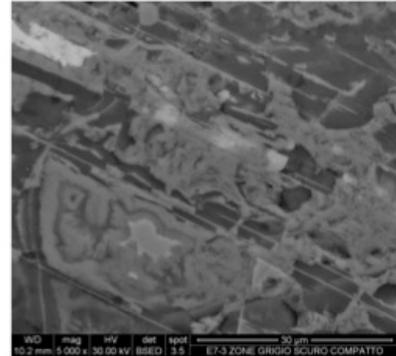
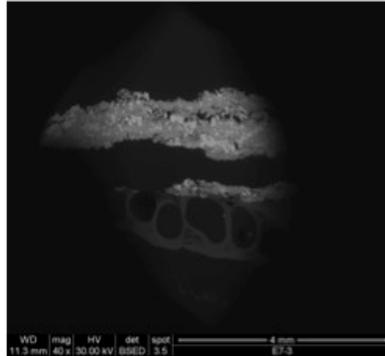


Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % Si	At % Mg
Zone grigie granulari	54,24	24,68	7,89	3,33	5,58	4,29
Zone grigie compatte	87,69	4,05	3,49	1,05	3,71	
Aree bianche irregolari	23,61	4,77	71,62			
Aree bianche irregolari grandi	4,16	2,86	89,44	3,54		
Zona grigia vicino globuletti bianchi	12,12	60,46	18,57	8,85		
Globuli grigi	18,48	5,66	75,86			

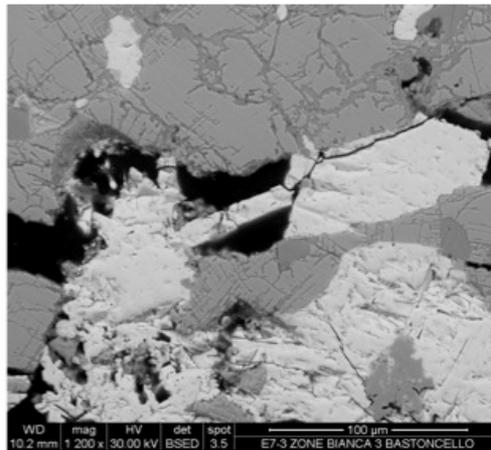


Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Ca	At % P	At % Fe	At % As	At % Si	At% Mg	At% Cl	At% V
Globuli bianchi	12,18	7,74	27,29	7,11	17,75	2,21	25,74				
Globuli grigi zona alta	4,30	37,61	7,83		3,47	2,59		7,32	36,89		
Rete grigia zona alta	4,86	50,99	16,17			12,43		11,08	4,47		
Est. strato compatto grigio scuro	7,53		8,45	2,98		69,21		8,17	3,66		
Est. strato compatto grigio scuro	28,21	2,20	7,73	2,09		32,97		7,00	3,10	15,78	0,92

**Campione
•E7-3**

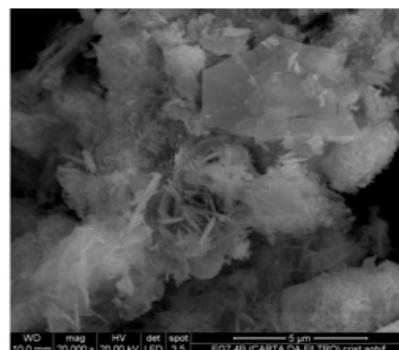
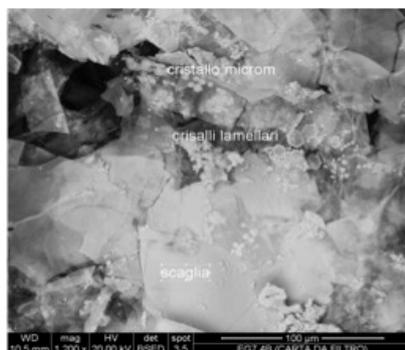


Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % Ca	At % Si	At % S	At % Cl	At% Mg
Conchiglia	2,18			0,54	87,02		1,81	0,90	7,55
Zone grigio scuro compatto	24,18	37,30	3,68	1,87		4,26			28,70
Zone grigio compatto	90,38	6,66	2,16	0,80					
Spot trama in grigio compatto	75,24	15,31	4,50	2,55		2,41			



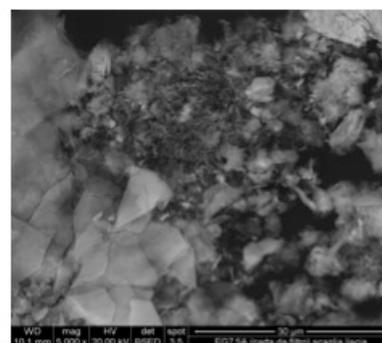
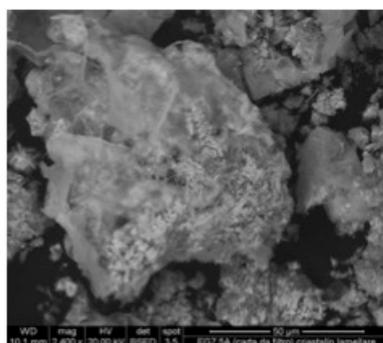
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe
Zona bianca bastoncello	23,58	5,38	71,03	
Zone bianche	25,39	5,78	66,09	2,74
Zona bianca estesa	13,75		86,25	

**Campione
•E7-4B**



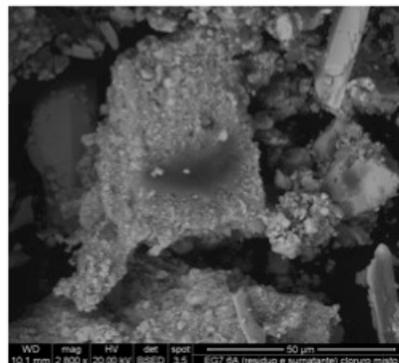
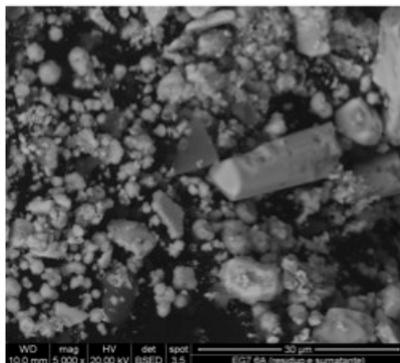
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Pb	At % Fe	At % C	At % O
Carta filtro(#) area			97,48	2,52		
(#) cristallo micrometrico			97,50	2,50		
(#) cristallo lamellare	46,54	3,38	47,61	2,48		
(#) polvere scaglia liscia			2,70		84,25	13,06
Deposito + surnatante			100			

**Campione
•E7-5A**

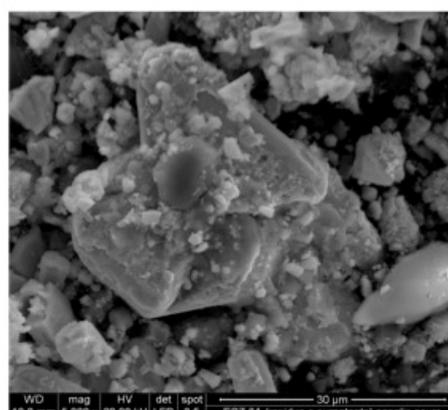
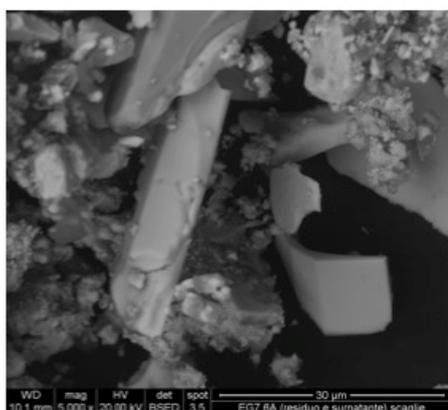


Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Pb	At % Fe	At % Al	At % Cl
Deposito + surnatante(#) cristallo um parallelepipedo		33,86			66,14
(#) cristallo um tondeggiante		34,82			65,18
(#) cristallo um bastoncello	3,40	45,30	1,60		49,70
Carta filtro(\$) lamellare	11,32	69,86	5,87		12,95
(\$) area liscia	9,90	45,90	18,51	12,99	12,71
(\$) scaglia liscia	7,70	37,90	2,03	47,16	5,21

**Campione
•E7-6A**



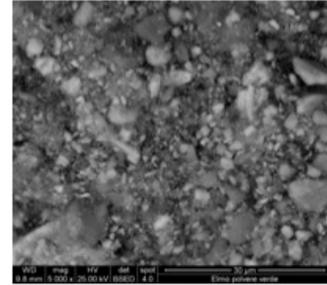
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Pb	At % Ca	At % Cl
Residuo + sumatante(#) cristallo parallelepipedo	3,84	39,90	2,92	53,34
(#) scaglia		33,05	1,67	65,28
(#) scaglia liscia	9,16	29,19	5,59	56,06
(#) bastoncino		32,78		67,22
(#) granuli	11,97	25,13	3,04	59,86
(#) Cl misti		17,59	18,48	63,93



Descrizione punto di analisi	At % Pb	At % Ca	At % Si	At % Cl	At% Al
(#) scaglia scura	8,85	5,84	9,57	18,85	57,18
(#) scaglia scura	9,50	6,11		20,62	63,78
(#) scaglia scura2	16,95	16,25	30,23	36,57	
(#) scaglia scura3	16,95	13,11	22,69	47,25	

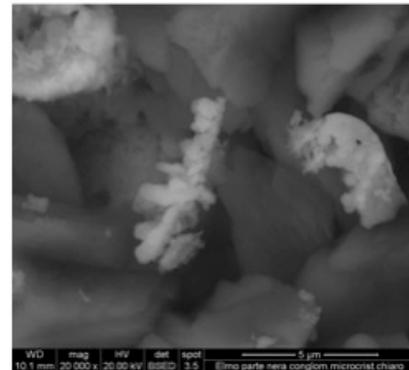
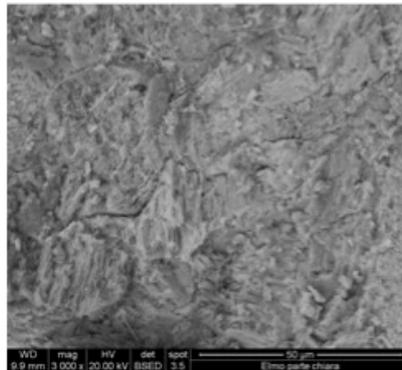
Elmo

Campione
•Polvere verde



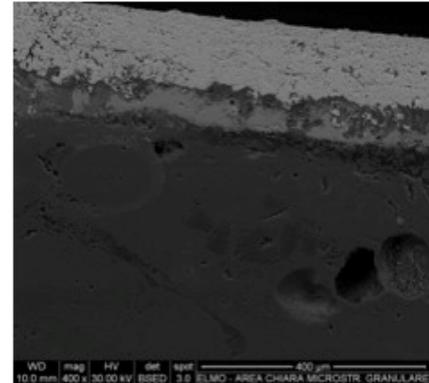
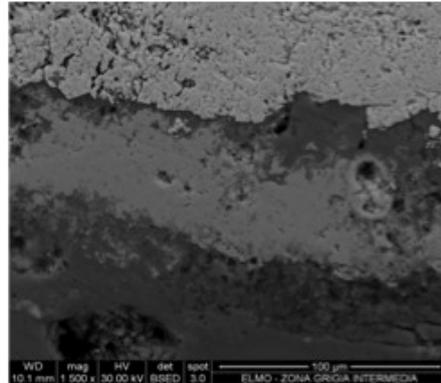
Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Fe	At % Ti	At % Ca	At % Sn	At % Cl	At % S	At % Si	At% Al	At% Mg
Analisi media	21,79	5,24	1,38	16,27	20,40	4,85	3,39	12,29	2,17	12,23
Granuli luminosi	15,43	4,98		9,14	34,94	4,99	1,97	15,02		13,55
Grani grigi grandi	16,25	3,89	1,41	22,85	15,52	3,70	4,07	15,85	3,48	12,98
Grani grigi scuri piccoli	16,53	4,33		17,39	17,50	3,51	2,31	13,46	1,91	23,06
Grani grigi scuri piccoli2	35,17	4,38		13,62	18,78	9,16	2,21	8,93		7,21

Campione
•Patina nera



Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Sn	At % Fe	At % Ca	At % Si	At % S	At % P	At% Mg	At% Al
Area microcristallina	17,17	1,81		71,94		5,35		3,74	
Conglomerato microcr chiaro	46,47	1,17		23,02		26,14		3,19	
Area parte chiara	50,02	15,07	2,65	7,86	2,09	13,60	0,91	5,76	2,04
Area parte chiara2	39,47	22,90	4,78	8,17	2,88	11,99		5,68	4,13

Campione
• **Concrezione**



Descrizione punto di analisi	At % Cu	At % Fe	At % Ca	At % Si	At % Cl	At % S	At% Mg	At% Al	At% Sr
Area chiara microstruttura int	97,28	0,63	2,09						
Area grigia intermedia	59,62	0,79	6,88	1,67	31,04				
Area grigio scuro tra due strati chiari	14,79		82,95		2,26				
Strato scuro	1,19	1,99	77,90	3,76		1,85	11,24	2,06	
Strato grigio scuro SX	9,00	4,08	81,21		1,60	1,77			2,34