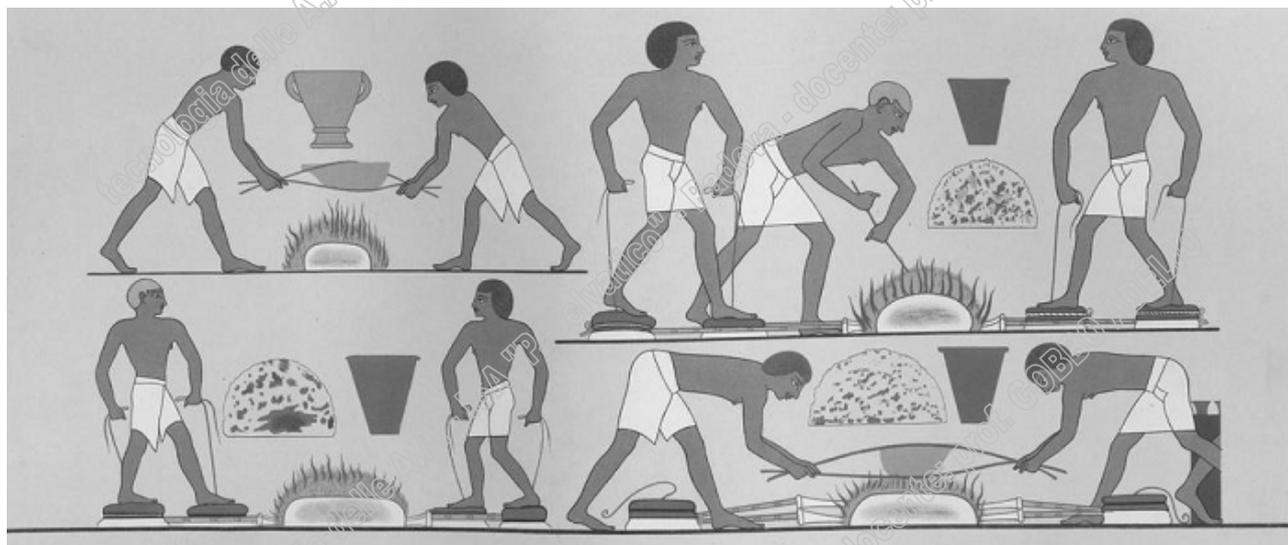


Sezione Arte dei Metalli e dell'Oreficeria

I° anno



*L'orizzonte delle fonti del rame si amplia: il nesso
minerale - metallo*

Premessa

L'oro era troppo raro (e troppo tenero¹) per trovare un'applicazione su vasta scala nella produzione di utensili comuni.

Anche per il rame nativo la situazione, in termini di abbondanza, non era di molto migliore. Per questo nella preistoria pietra, osso, legno, terracotta continuarono ad essere a lungo i materiali più diffusi. Insomma, i metalli a causa della loro rarità trovavano notevoli difficoltà nell'affermarsi sui materiali più tradizionali. Tuttavia il rame divenne meno raro (e meno caro) quando si scoprì che non occorre trovarlo necessariamente sotto forma di rame: era possibile ottenerlo anche partendo da certe "pietre" (che oggi noi chiamiamo **MINERALI**).

Non si sa esattamente come, dove o quando fu fatta questa scoperta e, forse, non si saprà mai.

Sia come sia, la scoperta definitiva può aver avuto luogo intorno all'**VIII millennio a.C.**² e può darsi che si sia verificata nella penisola del Sinai, ai confini orientali dell'Egitto, oppure nelle zone montagnose ad est della Sumeria, nell'attuale Iran o nella penisola anatolica. Può anche darsi che la scoperta si sia verificata in maniera indipendente in più località, in zone ricche di minerali affioranti in superficie. In ogni caso la scoperta che i metalli, in particolare il rame, potevano essere estratti dai rispettivi **minerali** permise il passaggio decisivo alla vera **ETÀ DEL RAME**.

Va segnalato che in natura i minerali si trovano sempre frammisti ad aggregati di varia natura (rocce) che costituiscono la parte sterile, cioè la **GANGA** del minerale. Essa è costituita in gran parte da silice (SiO₂), silicati, carbonati, ecc. Di conseguenza nel minerale che si trova in natura il contenuto reale in un dato metallo è in genere assai più basso di quello della formula chimica³.

I minerali di rame provenienti dalle attività minerarie successivamente dovevano essere sottoposti al **PROCESSO PIROMETALLICO**⁴, il processo più antico e tuttora più importante per la **METALLURGIA ESTRATTIVA** della maggior parte dei metalli. Va precisato che partendo dai minerali del rame (e non dal metallo nativo) il processo per l'ottenimento del metallo era decisamente più complesso.

In questo caso il processo pirometallurgico si basa sull'**effetto combinato** delle **alte temperature** e dell'**azione riducente** del combustibile o, meglio, dei **gas prodotti nella combustione**: ciò consente sia la **riduzione** del minerale a metallo che la **fusione** di quest'ultimo, permettendo almeno una sua parziale **separazione** dalla **ganga**⁵.

Per entrambe le esigenze del processo pirometallurgico il **carbone di legna** rappresentava il combustibile perfetto per l'estrazione del rame dai minerali. Tra i giacimenti dei minerali del rame quelli che più si prestavano al processo estrattivo primitivo erano proprio i **giacimenti più superficiali**, costituiti quasi sempre da prodotti di alterazione, originatisi a loro volta dalla reazione dei solfuri del rame con l'ossigeno atmosferico, l'acqua e l'anidride carbonica.

I più noti sono:

- la **cuprite** Cu₂O
- la **tenorite** CuO
- la **malachite** CuCO₃·Cu(OH)₂
- l'**azzurrite** 2CuCO₃·Cu(OH)₂

¹ L'oro puro è solo un po' più duro del piombo; ricordate Paperon de Paperoni che per saggiare la bontà dei suoi dobloni d'oro zecchino li mordeva tra i denti? In verità sconsiglio di utilizzare questo metodo di assaggio perché se invece di oro puro mordete con forza un oggetto di oro comune (in realtà una lega d'oro) c'è il serio rischio di dover poi ricorrere ad una dentiera!

² Alcuni Autori ritengono che tale scoperta sia più recente.

³ In metallurgia con il termine di MINERALE METALLIFERO si intende il minerale di un dato metallo più la ganga che inevitabilmente lo accompagna. Ovviamente il valore commerciale di un minerale metallifero dipende dalla quantità di ganga presente, che deve essere la più bassa possibile.

⁴ Dal greco *pirós* = fuoco.

⁵ Per una perfetta separazione dalla ganga sarebbe stato necessario poter fondere anch'essa, ma ciò fu possibile solo più tardi, con l'introduzione dell'uso dei FONDENTI.

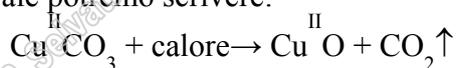
Le formule non diranno un granché a chi non ha un'adeguata preparazione chimica ma possiamo tentare di semplificare.

I primi due minerali chimicamente sono entrambi degli **ossidi di rame**⁶, le cui formule sono diverse a causa della diversa valenza del metallo. Nella cuprite il rame è monovalente ed è per questo che la formula del minerale è $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{I}}$ o, più semplicemente Cu_2O . Nella tenorite invece il rame è bivalente; conseguentemente la formula che identifica questo minerale è $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}^{\text{II}}$ o più semplicemente CuO .

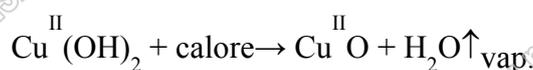
Gli altri due minerali sono una combinazione tra un **CARBONATO**, la cui formula è $\text{Cu}^{\text{II}}\text{CO}_3$ e un **IDROSSIDO**⁷, formula $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OH})_2$.

Avrete notato che sui quattro minerali del rame ben tre prevedono la presenza di rame bivalente (Cu^{II}). Tralasciando quindi, per semplicità, la cuprite, il bello di tutta la questione è che indipendentemente che si parta da un ossido, da un carbonato o da un idrossido, quando questi tipi di minerali vengono sottoposti a forte riscaldamento generano **SEMPRE** ... un ossido.

Con un linguaggio un po' dottorale potremo scrivere:

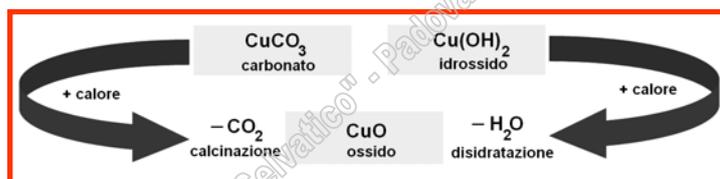


REAZIONE DI CALCINAZIONE



REAZIONE DI DISIDRATAZIONE

In pratica, riportando tutto ciò in uno schema, avremo:



Il passo successivo è quello di allontanare l'ossigeno dal rame: per raggiungere questo risultato occorre, di norma, l'ausilio di un **riducente**, cioè di una sostanza avida di ossigeno, in grado di legarlo a sé, liberando in questo modo il metallo.

Dove trovare questo **riducente**? Bene, questa volta siamo fortunati perché il riducente si forma dal combustibile, introdotto nel forno fusorio assieme al minerale, man mano che avviene la combustione. La sostanza in questione è un **gas**, il **monossido di carbonio** (CO) che manifesta due proprietà interessanti:

Il **monossido di carbonio** (CO):

- è un forte riducente, cioè va a caccia di ossigeno
- essendo un gas, lambendo e diffondendo con una certa facilità anche all'interno dei granuli di minerale, è in grado di strappare l'ossigeno e di liberare il rame.

Ma come si forma il monossido di carbonio?

Già sappiamo che il **carbone di legna** è formato principalmente da **carbonio**: nel corso della sua combustione si avrà:



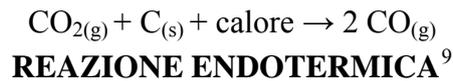
Questa reazione, fortemente esotermica, è la fonte di tutto il calore necessario per sviluppare le alte temperature, indispensabili per il processo estrattivo.

Tuttavia l'anidride carbonica (CO_2) ad alta temperatura non è stabile e a contatto con altro carbone rovente reagisce dando luogo alla formazione di **monossido di carbonio**:

⁶ Più precisamente l'ossido rameoso e l'ossido rameico.

⁷ Più precisamente tra il carbonato rameico e l'idrossido rameico, rispettivamente in un rapporto 1:1 e 2:1.

⁸ Che produce calore.



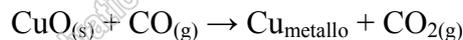
Quest'ultima reazione assorbe un po' del calore prodotto dalla reazione precedente ma il bilancio energetico resta di gran lunga favorevole, per cui la reazione complessiva sarà comunque esotermica.

Complessivamente la reazione globale sarà data dalla somma delle due precedenti reazioni e si avrà:



La quantità di CO rispetto alla CO₂ è influenzata grandemente dalla temperatura; in pratica sopra gli 800°C i gas di combustione sono costituiti dal solo CO.

La reazione vista prima generando il monossido di carbonio (CO) permette ora la riduzione dell'ossido di rame:



RIDUZIONE INDIRETTA

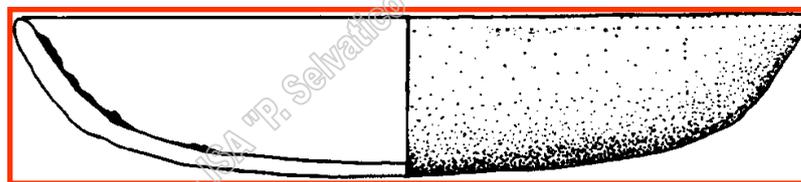
La conclusione di tutto questo discorso è che si dovrebbe formare del rame metallico: ma è tutto così semplice?

Come si è compreso il ruolo del carbone di legna nel processo estrattivo del rame dai suoi minerali è decisamente più complicato del ruolo assolto dal medesimo nella metallurgia estrattiva dell'oro. Infatti in natura l'oro è già metallo, non doveva quindi essere portato in questo stato, come invece occorre fare con i minerali del rame. In sostanza nella fusione dell'oro la reazione di combustione del carbone di legna assolveva al semplice ruolo di **motore termico** del processo, senza altre implicazioni e non era quindi necessario che il monossido di carbonio, sprigionato nella combustione venisse a contatto con il metallo aureo da fondere.

Avuto a disposizione un combustibile migliore della legna, assodata l'importanza di un apporto costante di aria (o meglio, di ossigeno) per garantire una buona combustione, si poteva pensare che il problema dello sfruttamento dei minerali del rame fosse stato risolto in maniera definitiva. In realtà sussistevano ancora tutta una serie di problemi al contorno che, se non superati, avrebbero reso il processo pirometallurgico così poco efficiente da risultare antieconomico, impedendo di fatto l'utilizzo dei minerali cupriferi come fonte per il rame.

Innanzitutto **dove** far avvenire materialmente le reazioni illustrate in precedenza?

A differenza del ciclo di estrazione dell'oro, in cui si utilizzavano dei semplici crogioli, con i **minerali del rame** si sfruttarono inizialmente con tutta probabilità delle larghe scodelle in terracotta, prive di ogni trattamento particolare, i cosiddetti «**vasi-forno**». Nei loro reperti solo la superficie interna si presenta parzialmente vetrificata e scorificata, indizio che la fonte di calore era posta dentro il recipiente, insieme al minerale e non fuori.



Ma perché poi il combustibile sarebbe stato posto all'interno del recipiente e non sotto, come fa (giustamente) vostra madre quando prepara il bollito della domenica?

Perché era assolutamente indispensabile che il carbone di legna bruciando, oltre a riscaldare il minerale, permettesse la sua riduzione, tramite il monossido di carbonio come intermedio.

Il risultato di tutto ciò era costituito da grosse **gocce metalliche** inglobate in una sorta di miscuglio eterogeneo, costituito da minerale non ridotto, ganga rimasta inalterata, cenere lasciata come

⁹ Che assorbe calore.

residuo dalla combustione del carbone di legna, il tutto intrappolato dentro una **scoria di fusione**, dall'aspetto vitreo che saldava tra loro i componenti e li "incollava" inoltre alla parete del contenitore. Era quindi necessario rompere il vaso-forno, frantumare la scoria e recuperare il metallo, separandolo dagli altri componenti residui.

Questa tecnica primitiva consentiva il trattamento solo di grezzi particolarmente ricchi in minerale cuprifero, con modeste quantità di ganga iniziale. Si trattava in ogni caso di un processo a bassa o bassissima efficienza perché se è vero che il minerale non ridotto, passato inalterato attraverso il processo pirometallurgico, poteva essere riciclato per una seconda carica ciò ovviamente non poteva essere valido per il carbone di legna che una volta bruciato era irrimediabilmente perduto.

Si trattava nella sostanza di trovare delle soluzioni che permettessero di:

- utilizzare grezzi metalliferi non particolarmente ricchi in rame
- sfruttare al meglio il calore prodotto nella combustione che, nel vaso-forno veniva viceversa disperso nell'ambiente
- consentire un contatto temporalmente adeguato tra il minerale da ridurre e il monossido di carbonio CO, che essendo un gas tendeva velocemente a sfuggire dal sistema di reazione
- garantire la presenza di aria (ossigeno) alle necessità della combustione, evitando nel contempo un contatto diretto tra il rame formato e l'ossigeno atmosferico che avrebbe causato una indesiderata riossidazione del metallo appena formato
- permettere la separazione netta della ganga dal metallo in formazione e ciò non poteva che avvenire tramite la fusione della ganga stessa.

Il primo punto, come vedremo, venne risolto attraverso un preventivo processo di **arricchimento** del minerale da inviare al processo pirometallurgico. Il secondo e terzo punto trovarono facile soluzione con l'abbandono dei vasi-forno e l'introduzione su vasta scala dei **forni fusori**. Gli ultimi due punti, più complessi, furono risolti solo più tardi con l'introduzione nella carica iniziale, oltre al minerale e al carbone di legna, di opportuni **fondenti**, detti anche **scorificanti**, sostanze in grado di abbassare la temperatura di fusione della ganga.

Attività metallurgiche preliminari: l'arricchimento del minerale

Prima di essere avviati ai forni fusori per ottenere il metallo, i minerali dovevano passare attraverso una laboriosa fase preliminare di **preparazione** in cui essi subivano un processo di **concentrazione** (detto anche di **arricchimento**) che aveva lo scopo di allontanare la maggiore quantità possibile di ganga, cioè la parte sterile del minerale metallifero

Ciò consentiva di migliorare notevolmente l'**efficienza** del successivo processo di estrazione in quanto, riducendo la quantità di sterile introdotto nel forno fusorio, diminuiva la quantità complessiva di **combustibile** necessaria al riscaldamento del minerale. In questo modo venivano inoltre ridotte le **perdite di metallo** che inevitabilmente si disperdeva, specie nei processi più primitivi, nella scoria di fusione.

Un primo arricchimento poteva avvenire direttamente all'interno della miniera, con una **selezione manuale**, che teneva conto del colore e del peso (o meglio della densità) dei pezzi che venivano via via staccati dalle pareti dei pozzi e delle gallerie.

Una volta portato in superficie il minerale veniva ulteriormente **frammentato** in dimensioni sempre più minute, operazione che consentiva la **liberazione** dei vari costituenti, inizialmente legati geneticamente tra di loro.

Grazie a questa operazione, che doveva richiedere notevole tempo e fatica, il minerale veniva frantumato a dimensioni minute.

Il grezzo poteva essere ulteriormente polverizzato con l'ausilio di macine a slitta azionate a mano, simili a quelle già da tempo utilizzate per macinare i cereali.

Più si proseguiva in questa divisione del minerale, processo indicato come **comminuzione** del materiale, più si ottenevano particelle di solo minerale e di sola ganga.

Una volta giunti alla granulometria voluta occorre adottare una idonea tecnica di separazione dello sterile dal concentrato, cosa che si poteva ottenere sfruttando le loro diverse proprietà.

Allo scopo poteva essere usata la tecnica della **levigazione**, già incontrata nell'estrazione dell'oro dalle sabbie aurifere. Il minerale polverizzato veniva posto sulla parte superiore delle **tavole di lavaggio**, semplici assi inclinati di legno grezzo. Successivamente veniva versata dell'acqua: la ganga più leggera era facilmente trascinata via, mentre il minerale, più pesante, rimaneva trattenuto dalle fibre del legno, costituendo così il **concentrato** che veniva raccolto.

A questo punto il minerale era quasi pronto per essere avviato al processo di estrazione. A causa delle **minute dimensioni** raggiunte, il minerale polverizzato, se usato tale e quale, avrebbe causato la **costipazione** dei **forni fusori** e ciò mal si conciliava con la necessità di garantire un buon afflusso d'aria, necessario alla combustione del carbone di legna con cui il minerale doveva essere mescolato.

Per evitare ciò venne presto in uso l'abitudine di **inglobare il concentrato**, prima dell'introduzione in fornace, in **palle di sterco animale**, sia per garantire una buona circolazione dei gas durante la fusione che per porre in intima combinazione il minerale con della materia organica che bruciando avrebbe creato le condizioni più idonee alla sua trasformazione in metallo. Non deve meravigliare l'utilizzo dello sterco di animali erbivori per questo scopo. Nei paesi poveri di combustibili solidi è ancora in uso raccogliere le deiezioni solide di tali animali, seccarle al sole per poi bruciarle in ambito domestico.

Un dei problema essenziali per garantire **efficienza al processo pirometallurgico** riguardava lo **sfruttamento ottimale del calore** liberato dalla reazione di combustione del carbone di legna, evitando la sua rapida dispersione nell'ambiente circostante. La soluzione era a portata di mano!



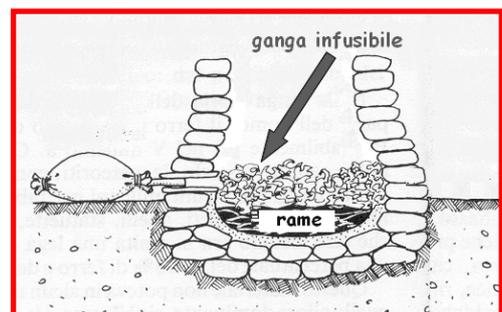
Sarebbe bastato scavare una piccola fossa incassata nel terreno, del diametro di una cinquantina di centimetri, magari spalmando il fondo della buca con uno strato di argilla per evitare che il "prezioso" rame fuso si infiltrasse tra le fessure del terreno sconnesso sottostante. Quindi si sarebbe potuto circondare il tutto con un basso muretto fatto alla meno peggio con dei blocchi di pietra e i giochi sarebbero stati fatti!

In realtà un forno di questo tipo non avrebbe mai potuto funzionare poiché sarebbe mancato un "attore" essenziale di tutto il processo: l'ossigeno atmosferico necessario per bruciare il combustibile.

Era quindi fondamentale apportare aria a sufficienza e qui i **soffiatoi a canna**, già incontrati nella metallurgia dell'oro, avrebbero dimostrato tutti i loro limiti: avendo aumentato la massa complessiva della carica, rispetto ai fusi-forno, anche una batteria di operai dotata di buoni polmoni alla fine si sarebbe sfiancata dalla fatica perché, come è noto, soffiare per un lungo periodo era ed è una cosa innaturale ed estenuante.

Anche i mantici, azionati a mano, alla lunga comportavano non poca fatica. Per questo, dove era possibile i forni venivano collocati sui **fianchi delle alture** in modo da poter sfruttare i **venti dominanti** e quindi garantire, senza fatica, un **flusso d'aria naturale**. In ogni caso, una volta ottenuto, in un modo o nell'altro, un adeguato apporto di aria, la temperatura nel forno poteva salire fino a permettere sia la **riduzione** che la **fusione** del rame che in tal modo poteva scivolare in basso. Sul fondo del forno si formava, dopo raffreddamento e solidificazione, una "panella" di rame.

In realtà, per liberare completamente il rame dalla ganga sarebbe stato necessario che anche quest'ultima fosse stata portata a fusione. Vediamo di capire il perché.



In maniera un po' approssimata cerchiamo di esemplificare graficamente le possibili situazioni che si potevano generare dopo la riduzione del rame, nel corso dei processi illustrati in precedenza.

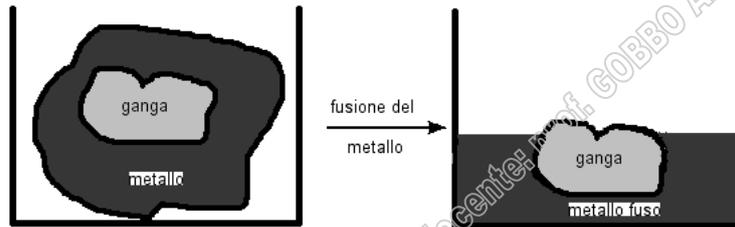


Figura 1 - A sinistra della figura: una possibile distribuzione metallo-ganga; il metallo sta all'esterno e il nocciolo è costituito dalla ganga. A destra: la fusione del metallo porta alla sua separazione dalla ganga.



Figura 2 - Quando invece il metallo che si forma dalla riduzione del minerale è occluso nella ganga, la fusione del metallo non porta ad alcuna separazione in quanto esso rimane comunque intrappolato all'interno della matrice sterile.

In definitiva, giungere a fondere il solo metallo nel corso del trattamento pirometallurgico si sarebbe ottenuto sul fondo del forno un massello di metallo, tuttavia sovrastato da ganga non fusa e "farcita" di altro prezioso metallo, un po' come l'uvetta nel panettone di Natale. Il recupero di tale metallo disperso avrebbe richiesto un'ulteriore, lunga e laboriosa frantumazione della ganga per liberare e recuperare il rame rimasto intrappolato dentro di essa. Bisognava escogitare un'alternativa. Quale poteva essere la soluzione?

Semplice! Fondere anche la ganga!



Figura 3 - L'ipotetica fusione della ganga avrebbe comportato la perfetta separazione con il rame e la formazione di uno strato di ganga fusa (detta scoria) galleggiante sul metallo fuso sottostante.

Facile a dirsi, difficile a farsi!

A prima vista questo obiettivo potrebbe sembrare irraggiungibile per le tecnologie pirometallurgiche primitive, giacché le **temperature di fusione** dei comuni componenti della **ganga** sono spesso elevatissime. Ad esempio la fusione della silice, la componente più frequente della ganga, avviene a 1550°C, quando è presente sotto forma di quarzo. Questo è un valore molto alto anche per le tecnologie moderne ed **irraggiungibile** per le antiche metallurgie che potevano sfruttare temperature massime attorno ai 1200 °C.

La fusione dello sterile era anche molto importante perché avrebbe migliorato la purezza del metallo. Infatti la scoria fusa diventava una vera e propria **FASE SOLVENTE** per molte **impurezze** che spesso si accompagnavano al metallo grezzo, vuoi perché presenti nel minerale di partenza, vuoi perché formatesi nel corso del processo pirometallurgico. Ciò era reso possibile dal fatto che la maggior parte dei **COMPOSTI METALLICI** sono più **solubili** nella **scoria liquida** che nel metallo fuso.

Tuttavia la temperatura di fusione della silice si sarebbe potuta abbassare, anche di molto, con l'utilizzo di opportuni **fondenti** o **scorificanti**.

Grazie all'uso di queste sostanze si sarebbe potuto fondere la ganga formando la **loppa** o **scoria**, una specie di lava vulcanica artificiale, fusa ed insolubile nel metallo liquido e più leggera di esso. A causa della sua minore densità essa avrebbe quindi galleggiato sul metallo fuso, un po' come fa l'olio versato nel minestrone.

In questo modo si sarebbe formato anche uno **STRATO DI PROTEZIONE ANTIOSSIDANTE** che avrebbe impedito al metallo fuso di venire a contatto con l'ossigeno atmosferico¹⁰, escludendo così il rischio di una sua possibile riossidazione, secondo la reazione:



Ma quali erano le sostanze fondenti necessarie? E dove procurarsele?

Per capirlo dobbiamo inoltrarci in alcune riflessioni chimiche sulla natura della **silice** (SiO₂). Essa è un **ossido a carattere acido**, in grado di **reagire** con **ossidi di natura basica**, formando **silicati**, dotati di **punti di fusione** nettamente **inferiori** rispetto alla silice pura e quindi molto più fusibili.

Silice, silicati, ossidi acidi, ossidi basici: sembrano cose da marziani! In realtà il frutto di queste combinazioni era l'antesignano del **VETRO**.

Sì, proprio il vetro che conosciamo! Intendiamoci, un vetro molto approssimato, a composizione molto variabile e casuale, in cui si trovavano intrappolati frammenti di combustibile, pezzi di minerale non ridotto, gocce ormai solidificate di rame metallico, residui di cenere originati dalla combustione del carbone di legna, parecchia ganga non fusa. Insomma una quasi schifezza! Inoltre questo vetro primitivo mancava della proprietà tipica del vetro moderno che conosciamo, la perfetta trasparenza!

Tuttavia era pur sempre un inizio e quello che sicuramente avrà colpito l'attenzione dei più curiosi era che questo materiale, **traslucido** come il ghiaccio ma **solido** a temperatura ambiente, dalle proprietà meccaniche tipiche di un **litoide**, assumeva **colorazioni variabili**, vuoi verdastre, vuoi bluastre ma a volte risultava anche rosso e persino nero. Un'altra interessante proprietà di questo strano materiale era che risultava capace di ricoprire le **pareti interne** dei blocchi di **arenaria** usati per la costruzione dei forni che alla fine, quando il forno veniva aperto per recuperare il rame metallico, risultavano ricoperte da una **vetrina colorata**, capace di nascondere l'aspetto "banale" della pietra di partenza e anzi rendendola lucente e colorata.

Di certo, prima o poi, a qualcuno sarà venuto in mente che tutto questo sarebbe potuto diventare utile in un altro contesto, in un settore molto lontano dalla metallurgia del rame: quello legato al miglioramento e alla **qualificazione superficiale** di piccoli **oggetti lapidei** (grani per collane, amuleti, ecc.) che già da molto tempo si producevano, per esempio usando la **steatite**, molto apprezzata essendo un materiale estremamente tenero, facile da modellare per incisione. Ma ritornando nel seminato, chi aveva a cuore solo l'ottenimento del rame non aveva molto da gioire: la parte di silice che arrivava a fondere era in ogni caso assai poca rispetto alla quantità complessiva, segno che gli ossidi basici a disposizione erano in quantità insoddisfacente.

Dove trovare allora per la silice quantità adeguate di ossidi basici necessari per la fusione totale della ganga? Ma soprattutto: chi ne aveva introdotto quantità sia pure modeste in grado in ogni caso almeno di avviare il processo di fusione della ganga? Per tutto questo la silice non doveva invocare l'aiuto soprannaturale degli dei! Sarebbe bastato che si fosse guardata un po' in giro: gli ossidi basici non sarebbero mancati! Sì perché ricordo a chi mastica poco la chimica che gli ossidi dei metalli hanno tutti, chi più chi meno, natura basica. E gli ossidi dei metalli non mancavano di certo in un forno fusorio!

Andiamo allora a capire il perché.

¹⁰ Non dimentichiamo che nel forno fusorio veniva continuamente insufflata aria per alimentare la combustione.

Ossidi acidi e ossidi basici in un forno per l'estrazione del rame da minerali

Per comprendere dove, come e quando possa avvenire all'interno di un forno lo "sposalizio" tra un **ossido acido** come la silice e un **ossido basico** come quelli che si originano dai **metalli**, combinazione che porta alla formazione di un prodotto a più bassa temperatura di fusione rispetto a quello della silice, dobbiamo buttare l'occhio su ciò che rimane quando viene bruciato il **carbone di legna**, in altre parole dobbiamo ragionare sulle sue **ceneri residue**.

Gli ossidi di natura basica rappresentano una frazione importante delle ceneri che si originano dal carbone di legna. La loro composizione è variabile entro ampi intervalli, a seconda del vegetale di partenza, con una composizione media, espressa per comodità in ossidi basici (non dimentichiamo tuttavia che nella realtà nelle ceneri troviamo i rispettivi carbonati) che per le **piante terrestri** oscilla fra i seguenti valori:

Tabella 1. composizione percentuale di ossidi basici presenti mediamente nelle ceneri dei vegetali terrestri.

Ossidi alcalini (Na_2O , K_2O), prevalentemente K_2O	10÷15%
Ossidi alcalino-terrosi (CaO , MgO), prevalentemente CaO	30÷60%

Questi sono valori medi, che possono discostarsi molto se si parte da vegetali cresciuti in aree ad alta salinità, come quelli riscontrabili in certe aree desertiche o nei pressi dei litoranei marini. In questi casi il contributo in ossido di potassio K_2O cala a favore dell'ossido di sodio Na_2O .

L'**apporto di ossidi basici** dalle ceneri del carbone di legna era in ogni caso piuttosto **parziale**, rispetto alla quantità complessiva di silice presente, tenendo conto che il tenore medio di ceneri ottenibili dalla combustione del vegetale di partenza complessivamente non supera il **5%** del suo peso iniziale.

In pratica ciò permetteva la formazione solo di una **piccola quantità di materiale vetroso** il quale, una volta raffreddato, rapprendeva un po' come fa il **caramello** con le mandorle, avvolgendo e inglobando a sé residui di cenere, frammenti (preponderanti) di ganga non fusa, gocce di rame che non erano riuscite a separarsi nettamente, scivolando sul fondo del forno.

Pur dovendo registrare di conseguenza un sostanziale fallimento nel tentativo di portare a fusione tutta la ganga la strada verso la sua fusione si era comunque dischiusa.

Resta in ombra un'importante questione: che avviene in pratica in questo matrimonio tra la silice e gli ossidi basici di natura metallica?

Si è già anticipato che il frutto di questo incontro è un materiale di natura vetrosa: ma cos'è un **vetro**?

Questa non è una domanda banale; cerchiamo allora di indagare sulla natura "sibillina" dello **stato vetroso**.

Lo stato vetroso si inserisce in modo "anomalo" fra i tre stati della materia ufficialmente riconosciuti dalla fisica :

- Stato solido
- Stato liquido
- Stato gassoso

Infatti spesso un vetro, per giustificare le caratteristiche viene definito, in modo un po' ambiguo, come un **liquido sottoraffreddato**.

Questa pittoresca definizione vuole sottolineare che i vetri, come i liquidi, sono caratterizzati da **disordine elevato** sulla scala dell'infinitamente piccolo ma che, a differenza dei liquidi, possiedono a temperatura ambiente **forma propria**. In altre parole i vetri, a differenza della

maggior parte dei solidi, sono caratterizzati da una **struttura amorfa** ma sono nel contempo dotati di una **viscosità elevatissima** che permette loro di mantenere la forma¹¹.

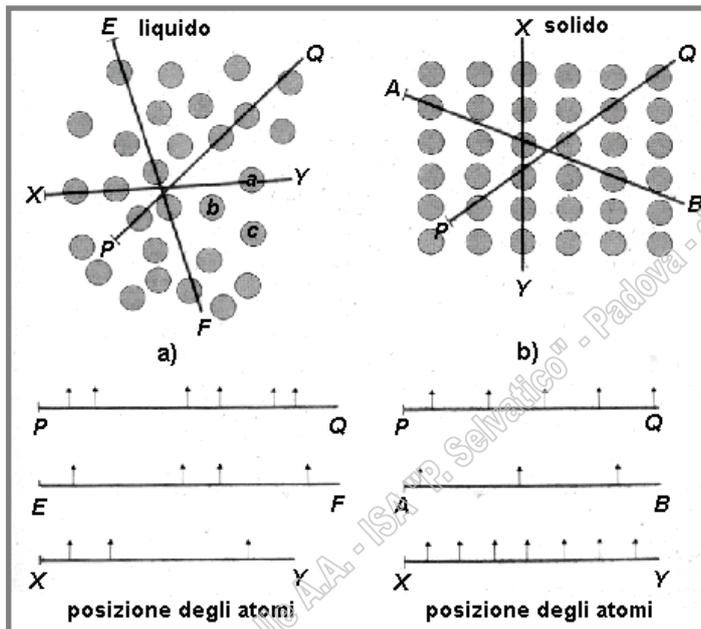


Figura 4. Distribuzione degli atomi di un metallo e loro posizione lungo direttrici casuali:
a) in un metallo allo stato fuso, nella posizione degli atomi lungo le rette si osserva una spaziatura irregolare;
b) in un metallo allo stato solido, la spaziatura regolare lungo le rette tracciate denota la presenza di un ordine sulle lunghe distanze: struttura cristallina.

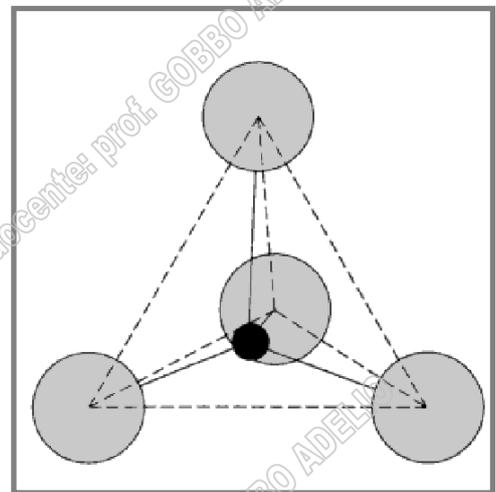


Figura 5 – Struttura tetraedrica della silice (SiO_2): l'atomo di silicio (nero) è posto al centro del tetraedro circondato da quattro atomi di ossigeno, circa tre volte più grandi.

Cercheremo ora di comprendere quale sia la struttura del vetro. Per farlo cominciamo ad esaminare un materiale chimicamente ad esso molto simile, tanto da rappresentare una delle materie prime principali per la produzione del vetro più comune: la silice (SiO_2). Essa rappresenta l'**OSSIDO FORMATORE DI RETICOLO** più usato¹² nella produzione di un vetro; chimicamente corrispondente al biossido di silicio¹³, la cui forma cristallina più diffusa è il **quarzo**¹⁴. La figura seguente (6a) mostra un segmento di questa struttura. L'unità base da cui si può costruire il cristallo tridimensionale è un tetraedro (vedi figura più sopra) con un atomo di ossigeno a ogni vertice e un atomo di silicio nel centro. Ogni atomo di ossigeno viene condiviso da due tetraedri. La figura (6b) mostra la stessa struttura nella quale sono stati evidenziati i tetraedri di ossigeno.

¹¹ Queste non sono le uniche anomalie dello stato vetroso, infatti:

- non si può definire in maniera univoca un punto di fusione del vetro;
- dal punto di vista chimico il vetro non osserva rigidamente la legge di Proust: in altre parole il vetro non è un composto vero e proprio e per esso non può essere data una formula chimica precisa
- il vetro non obbedisce al terzo principio della termodinamica, cioè è caratterizzato da un valore dell'entropia non nullo allo zero assoluto.

¹² Gli **ossidi formatori di reticolo** sono quegli ossidi che da soli sono in grado di dare origine a dei vetri. Altri ossidi formatori, oltre la silice, sono rappresentati, ad esempio, da P_2O_5 e B_2O_3 ; tuttavia questo tipo di sostanze vetrogene non riguarda il periodo che stiamo considerando.

¹³ A volte SiO_2 viene indicata anche con il termine, un po' vecchio, di **anidride silicica**, a sottolineare le caratteristiche acide di questo ossido.

¹⁴ Altre forme cristalline della silice, oltre il quarzo, sono la tridimite, la cristobalite, la più stabile di tutte alle alte temperature. Ognuna di queste forme si trova a sua volta in una variante α e β .

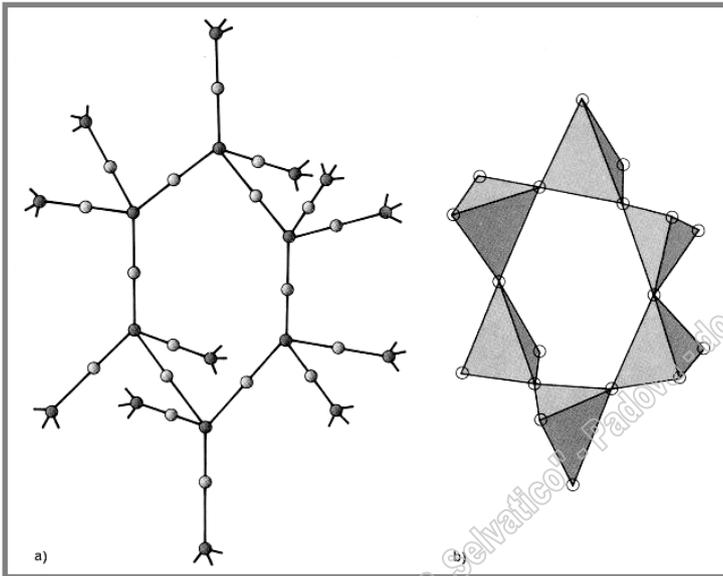


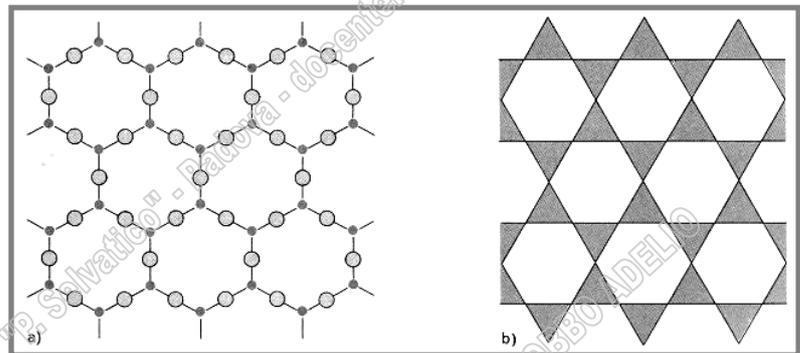
Figura 6 - Struttura cristallina della silice ottenuta dall'unione dei singoli tetraedri della figura precedente; in a) gli atomi di silicio sono scuri e quelli di ossigeno più chiari; in b) rappresentazione in termini di tetraedri di ossigeno, uniti per i vertici.

Le strutture tridimensionali del tipo indicato a lato possono essere semplificate con una rappresentazione bidimensionale, come nella figura 7, che può essere considerata come derivata dalla precedente struttura, con un legame mancante per ogni atomo di silicio.

Essenzialmente, i tetraedri di ossigeno raffigurati nella Figura 6b sono sostituiti

con triangoli di ossigeno, come indicato in Figura 7b, ottenuti dalla Figura 7a congiungendo gli atomi di ossigeno in modo da formare dei triangoli.

Figura 7 - Rappresentazione schematica bidimensionale dell'ossido di silicio cristallino: a) la disposizione degli atomi; b), rappresentazione in termini di triangoli di ossigeno.



Se si riscalda la silice, alla temperatura di circa 1720°C, anche la forma stabile a più alta temperatura (cristobalite β) a causa dell'agitazione termica fonde e il perfetto ordine strutturale del solido viene ad essere distrutto: si ha cioè la fusione e il passaggio allo stato liquido. Nel liquido si può sempre ammettere l'esistenza di raggruppamenti silicio-ossigeno in disposizione tetraedrica ma i vari tetraedri non danno più luogo ad un insieme compatto e gli atomi di ossigeno non sono più necessariamente in comune tra due tetraedri. Continuamente si generano e si disfano catene disordinate di tetraedri più o meno lunghe e più o meno complesse a seconda della temperatura. La complessità di queste catene comporta comunque un'elevata viscosità del liquido fuso e quando alla fine la silice fusa viene fatta raffreddare¹⁵, alla temperatura in cui dovrebbe ricristallizzare le catene non riescono a riordinarsi e viene mantenuta "a malincuore" la struttura disordinata, caratteristica dello stato liquido, che si ritrova "congelata" alla temperatura ambiente, formando il **vetro di silice**

(o **vetro di quarzo**), la cui struttura schematica bidimensionale è indicata in Figura 8a.

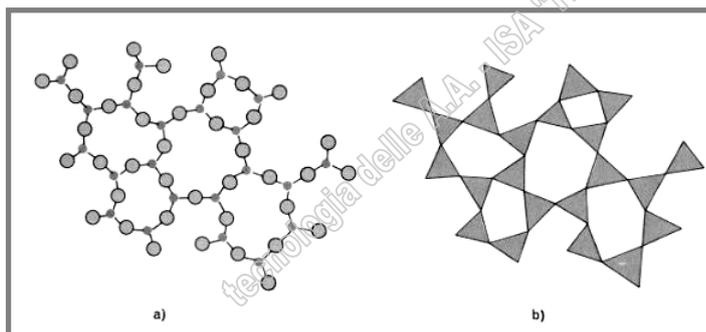


Figura 8 - Rappresentazione schematica bidimensionale dell'ossido di silicio vetroso o vetro di quarzo: in a), disposizione degli atomi; in b) rappresentazione in termini di triangoli di ossigeno.

¹⁵ È quello che si verifica sempre nelle usuali condizioni di raffreddamento.

La natura irregolare del reticolo è messa ancor meglio in luce disegnando i triangoli di ossigeno come mostrato in Figura 8b.

In quest'ultima rappresentazione della struttura è chiaro che alcuni legami vengono distorti rispetto alle posizioni indicate in precedenza nella Figura 7b ed è proprio l'energia immagazzinata in questi legami deformati che dà origine alla natura metastabile del vetro, che nel lungo periodo tende a devetrificare¹⁶.

Ossidi modificatori di reticolo

Anche oggi l'uso del vetro di pura silice tende a essere limitato ad applicazioni molto particolari¹⁷, in quanto la sua produzione è molto costosa, richiedendo, come si è visto una temperatura superiore ai 1700°C, ben superiore anche a quella necessaria per la produzione dell'acciaio. Questi valori di temperatura, impegnativi anche per le moderne tecnologie, erano irraggiungibili nelle antiche civiltà. Tuttavia si è trovato che, se il biossido di silicio viene riscaldato in presenza di altri ossidi metallici, detti **OSSIDI MODIFICATORI**¹⁸, la sua temperatura di fusione viene ridotta in modo drastico. Tra i gli ossidi modificatori di reticolo (ma forse potremmo anche dire distruttori di reticolo) possiamo annoverare i classici ossido di sodio Na_2O e di potassio K_2O .

Per esempio, una miscela di 75% di ossido di silicio (SiO_2) e di 25% di ossido di sodio (Na_2O) è già fuso attorno agli 800°C.

Per queste ragioni è invalsa tra i tecnici vetrai l'abitudine di chiamare questi ossidi modificatori col termine di **ossidi fondenti**¹⁹, mentre gli ossidi formatori vengono detti **ossidi vetrificanti**.

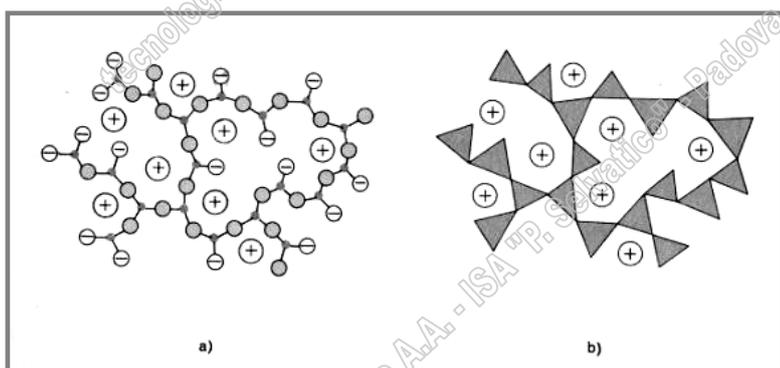


Figura 9 - Schema bidimensionale di un ossido vetroso misto: in a) posizione degli atomi; in b) triangoli di ossigeno. Gli ioni metallici positivi favoriscono l'apertura della struttura e la formazione del vetro.

I vetri ottenuti dalla miscela di ossidi formatori e ossidi modificatori sono chiamati **vetri di ossidi misti** e la struttura di un vetro di ossidi di silicio e sodio è presentata qui in figura. In quest'ultima immagine gli ioni Na^+ (o K^+) introdotti con gli ossidi fondenti sono indicati semplicemente con il simbolo \oplus . Dalla figura si può notare come la presenza di ioni metallici positivi favoriscono l'apertura della struttura della silice e la formazione di una struttura disordinata, amorfa, che poi è la caratteristica di un vetro.

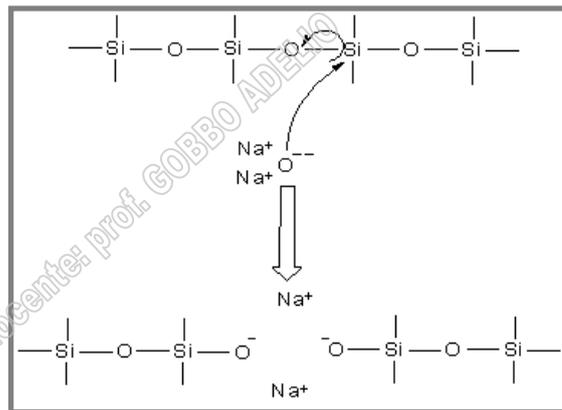
¹⁶ La devetrificazione è un processo che a temperatura ambiente può richiedere vari secoli: in pratica il vetro tende nel tempo a cristallizzare; questo processo porterebbe a una riduzione di volume delle aree interessate, tuttavia impedita dalle zone circostanti, ancora amorfe. Nel vetro si generano in tal modo forti tensioni interne che causano la rottura improvvisa del materiale. Tensioni catastrofiche nel vetro si possono generare anche per raffreddamenti troppo rapidi della massa vetrosa in fase di lavorazione: se vedete scoppiare improvvisamente un bicchiere di vetro prima di pensare al mondo cosiddetto paranormale cercate di mantenere la calma e di approfondire un po' la fisica del vetro!

¹⁷ Il vetro di pura silice è necessario in quelle condizioni dove sia richiesta una stabilità alle alte temperature, una bassa dilatazione termica oppure una buona trasmissione alla luce ultravioletta.

¹⁸ Gli **ossidi modificatori di reticolo** da soli non sono in grado di vetrificare, ma possono far parte dei vetri entrando nel reticolo vetroso, distruggendo o rompendo alcuni legami chimici forti esistenti tra gli atomi degli **ossidi formatori**.

¹⁹ Esistono inoltre alcuni ossidi che presentano un comportamento intermedio tra la funzione vetrificante e quella fondente, come l'ossido di alluminio Al_2O_3 .

Figura 10 – Effetto dell’aggiunta di ossido di sodio sulle catene di silice; queste si aprono e diminuiscono di dimensioni. Il risultato è che la fusibilità della miscela migliora.



In verità i vetri propriamente detti contengono, oltre alla silice, **almeno due tipi di ossidi**: uno **alcalino** ed uno **alcalino-terroso**²⁰ (o di un **metallo pesante**).

Questo secondo tipo di ossidi vengono classificati come **OSSIDI STABILIZZANTI**, perché impartiscono al vetro una migliore inerzia chimica, accettabili proprietà meccaniche, stabilità all’acqua.

In ogni caso abbiamo visto in precedenza che le ceneri del carbone di legna immettono nel forno sia ossidi alcalini che alcalino-terrosi; il limite è che ne mettono a disposizione nel complesso in quantità insufficiente. In realtà un’ulteriore contributo per la demolizione del reticolo della silice può venire anche dall’ossido di rame CuO, in grado anch’esso, sia pure in misura minore, di reagire con la silice, come nell’immagine successiva:

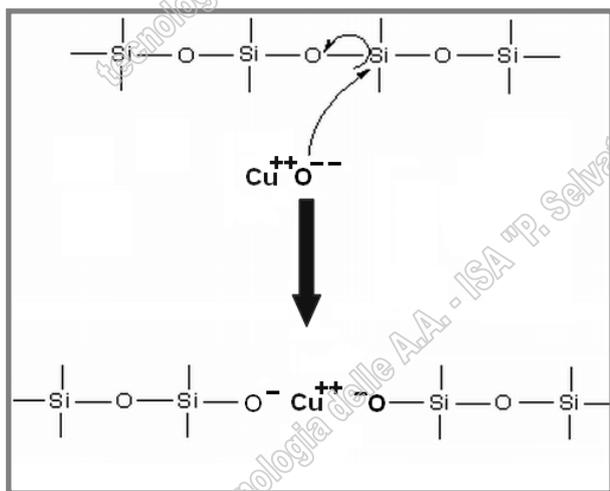


Figura 11. Effetto “demolitore” dell’ossido di rame sulla struttura della silice.

Di questo intervento da parte dell’**ossido rameico** nella formazione di un **materiale vetroso** anche gli antichi operatori preposti all’estrazione del metallo certamente dovevano avere avuto percezione perché il materiale vetroso così formato il più delle volte era di un **colore azzurro** più o

meno accentuato. Questo però aveva per loro un significato negativo ben preciso: altro prezioso rame era andato perduto nel corso del processo! Come fare per eliminare questa perdita? E soprattutto: come fare perché tutta la ganga silicea si fondesse e desse luogo a una scoria completamente fusa? Semplice bastava rivolgersi alla magia. E cosa serviva? Di certo qualcosa che desse forza, vigore, vita, un’energia superiore che solo qualcosa di vivo poteva cedere al processo.

Non vi voglio tediare illustrando alcuni dei macabri stratagemmi a cui gli uomini hanno fatto ricorso fin dalla notte dei tempi, nel tentativo di sopperire alla loro ignoranza. Questa, in ogni caso, non sarebbe stata né la prima né l’ultima volta in cui magie e superstizioni si mescolavano con i processi tecnici: la necessità di un qualche sacrificio (ahimè anche umano) per propiziarsi le forze oscure che dominavano i processi metallurgici è d’altra parte ben descritta in un testo interessante di Eliade Mircea "Arti del metallo e alchimia".

Restiamo allora su un piano più “innocuo”, simbolico: se c’è qualcosa che è legato alla vita questo è sicuramente il sangue ma, in sua vece, anche qualcosa di rosso può andare bene!

Conoscete il senso dell’ocra rossa nelle sepolture primitive? Bene: forse anche dell’ocra rossa

²⁰ Si definiscono metalli alcalino-terrosi gli elementi del secondo gruppo della tabella periodica.

messa nel forno in segno propiziatorio, avrebbe potuto essere utile a chi voleva estrarre al meglio il rame dai suoi minerali.

Non ci crederete ma la cosa funzionava per davvero: finalmente la ganga fondeva permettendo la una buona separazione del rame!

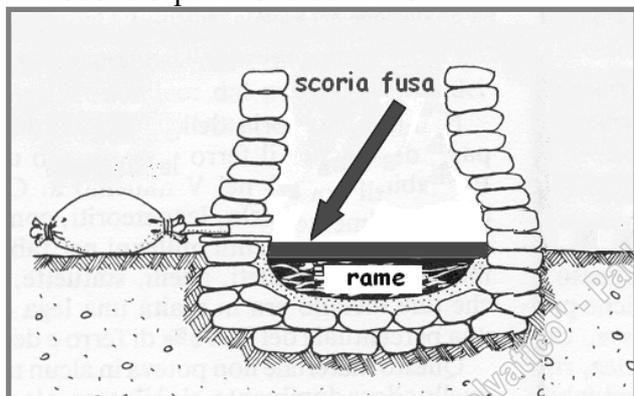
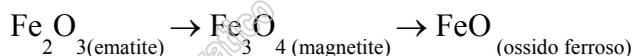


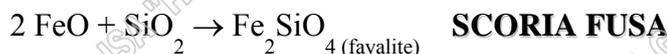
Figura 12. L'aggiunta di ocre rossa, a base di ematite, agiva come scorificante, portando alla fusione completa della ganga: si formava della scoria fusa che galleggiava sul rame.

Esistono varie testimonianze archeologiche, riferibili alla fine del IV millennio a.C. che attestano l'utilizzo degli ossidi di ferro come fondenti, ad esempio a Timna. Qui sono state rinvenute delle scorie attorno ad un forno primitivo per l'estrazione del rame che contengono quantità rilevanti di **silicati ferrosi**. Ciò è una prova del coinvolgimento intenzionale nel processo estrattivo di ossidi di ferro come scorificanti, in quanto i minerali cupriferi della zona interessata non contenevano ferro e quindi esso deve essere stato introdotto volutamente durante il processo fusorio.

Ma in tutto questo centrava la magia? No di certo! Centrava invece la chimica degli ossidi del ferro, formati a partire dall'ematite Fe_2O_3 , il principale componente dell'ocra rossa, ossidi dotati di maggiore affinità per la silice, rispetto agli ossidi di rame. Le reazioni che coinvolgevano l'ematite erano le seguenti:



A sua volta l'ossido ferroso reagiva con la silice, secondo la reazione:



In pratica l'ematite agiva come agente scorificante. Il fatto che il ferro in questo modo venisse perso nella scoria, al posto del rame, era allora del tutto insignificante perché tale metallo non era allora ancora utilizzato²¹.

Il bello della faccenda era che con l'ematite in ballo si raggiungevano in un colpo solo ben **quattro obiettivi**, che in parte avevamo già anticipato nel modulo precedente:

1° obiettivo: Essere riusciti a fondere completamente tutta la ganga silicea permetteva a questo punto la netta separazione del rame che, una volta fuso, poteva scivolare senza indugi sul fondo del forno, avendo una densità superiore a quella della scoria fusa:

2° obiettivo: La scoria fusa, galleggiante sul rame, funzionava da "tappo" nei confronti dell'ossigeno atmosferico che veniva continuamente introdotto con i mantici per garantire una corretta combustione. In questo modo si evitava la riossidazione del metallo appena formato:

²¹ Pare che proprio l'uso dell'ematite come fondente della silice abbia consentito, molto più tardi, la produzione accidentale del primo ferro ottenuto attraverso il processo di riduzione di un suo minerale.

La scoria fusa diventava una vera e propria **fase solvente** per molte **impurezze** che spesso si accompagnavano al metallo grezzo, vuoi perché presenti nel minerale di partenza, vuoi perché formatesi nel corso del processo pirometallurgico. Ciò era reso possibile dal fatto che la maggior parte dei **composti metallici**, erano **più solubili** nella **scoria fusa** che nel metallo fuso.

3° obiettivo

Questo effetto depurante della scoria era inoltre determinante per allontanare gli elementi indesiderati anche nella successiva **fase di affinazione**, avente lo scopo di migliorare la purezza del metallo grezzo, argomento che verrà trattato più avanti.

Si migliorava l'efficienza complessiva del processo di estrazione rendendo trascurabile la quantità di ossido di rame che andava a combinarsi con la silice. Che il rame non fosse più presente nella scoria lo avrebbe visto anche un cieco: le scorie, ora ricchissime di **fayalite**, avevano smarrito il bel colore blu del tempo andato e avevano assunto un colore nerastro di scarso o nullo interesse per gli esteti del colore.

4° obiettivo

Ma era solo l'ematite contenuta nell'**ocra rossa** la sola sostanza in grado di funzionare da **scorificante**?

No di certo; se gli addetti al processo pirometallurgico avessero avuto le conoscenze di cui oggi disponiamo, avrebbero certo fatto ricorso a un composto molto più facile da recuperare: il **carbonato di calcio** (CaCO_3), il principale **componente** delle **rocce calcaree**, quelle per capirci che incontriamo ovunque nelle nostre Prealpi Venete.

Il **carbonato di calcio** CaCO_3 è in realtà solo il **precursore** del vero **fondente**, che è l'**ossido di calcio** CaO , che si genera dal carbonato per semplice riscaldamento (calcinazione):



Questo **ossido** è dotato di spiccate **caratteristiche basiche**, decisamente superiori agli ossidi del rame e del ferro e manifesta di conseguenza una forte affinità per la **silice**, tipicamente a **carattere acido**.

La reazione tra i due composti è la seguente:



SCORIA FUSA

Tutto ciò è sicuramente interessante ma la molla per abbandonare l'uso dell'ematite evidentemente in quel momento non c'era: l'utilizzo dell'ossido di calcio come fondente si affermerà molto più tardi, in epoca romana, quando l'età del ferro era iniziata da un bel po' di tempo prima.

C'erano in quel tempo, una volta scoperto come fluidificare la scoria, altri problemi urgenti da risolvere, per migliorare l'efficienza complessiva del processo pirometallurgico del rame.

Solo più tardi (nessuno nasce imparato) fu possibile con piccoli stratagemmi adottare delle **tecniche fusorie semicontinue** che permettessero di sfruttare al meglio il combustibile, migliorando l'**efficienza termica** del processo. È stato calcolato infatti che la fase di riscaldamento delle fornaci primitive necessitasse di circa 20 kg di carbone di legna, cioè di un quarto del combustibile necessario all'intera operazione.

Con l'impiego di un **forno** che consentisse di operare a **ciclo lungo**, permettendo nel contempo il **deflusso** regolare della **scoria**, il metallo poteva invece accumularsi nel corso dell'estrazione senza che fosse necessario svuotare troppo spesso il forno per recuperare il rame, con un notevole risparmio di combustibile.

Esempi di questo tipo di forno a Timna risultano piuttosto recenti, databili nella tarda Età del Bronzo, attorno al XIV-XII secolo a.C.: sono costituiti da dei pozzetti scavati nel terreno sabbioso e

hanno forma pressoché cilindrica; le loro dimensioni sono di una sessantina di centimetri sia di altezza che di diametro.

Le **pareti** sono **incamiciate** con uno strato di **argilla**, accorgimento che consente sia un miglior **isolamento termico** del forno, sia una **barriera** per evitare la presenza eccessiva di **ossigeno** che altrimenti sarebbe trafilato attraverso le sconessioni delle pietre del muretto di contenimento.

Tuttavia la principale novità di questi forni consiste in una larga buca scavata di fronte al forno per permettere l'evacuazione e la raccolta della **scoria**, che al bisogno veniva **spillata** fuori dal forno, allo stato fuso, da un'**apertura** praticata sul davanti.

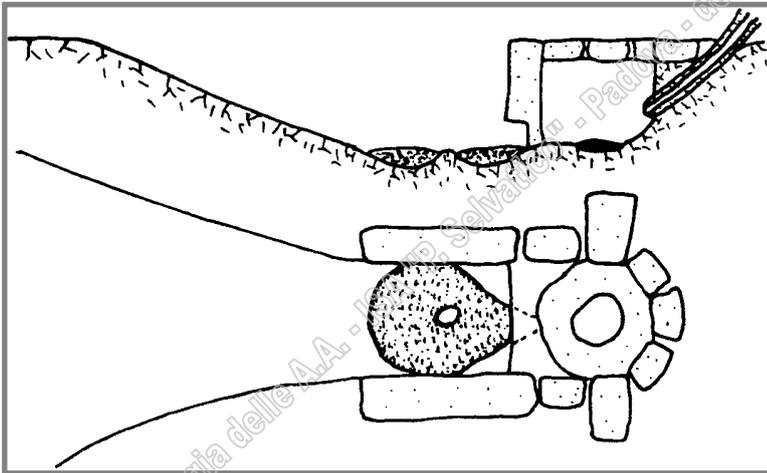


Figura 13. Vista in sezione frontale e in pianta di un forno per il rame con fossa anteriore per la raccolta della scoria fusa che periodicamente veniva spillata fuori dal forno, permettendo un ciclo di estrazione semicontinuo.