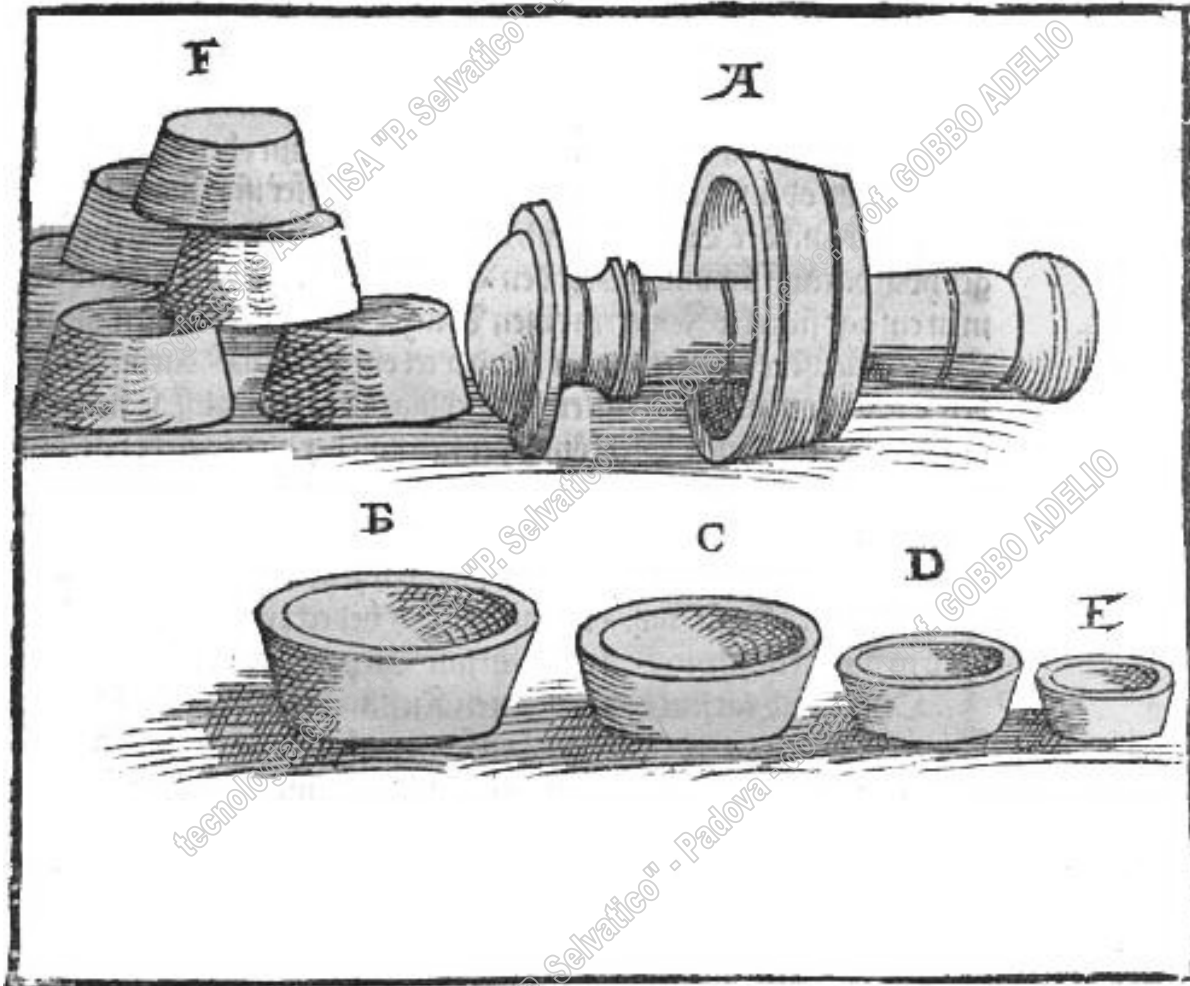


Istituto Statale d'Arte P. Selvatico

prof. Gobbo Adelio

Sezione Arte dei Metalli e dell'Oreficeria

1° anno



Il vile metallo, fuoco e "trasmutazioni"

Piombo e argento criptico

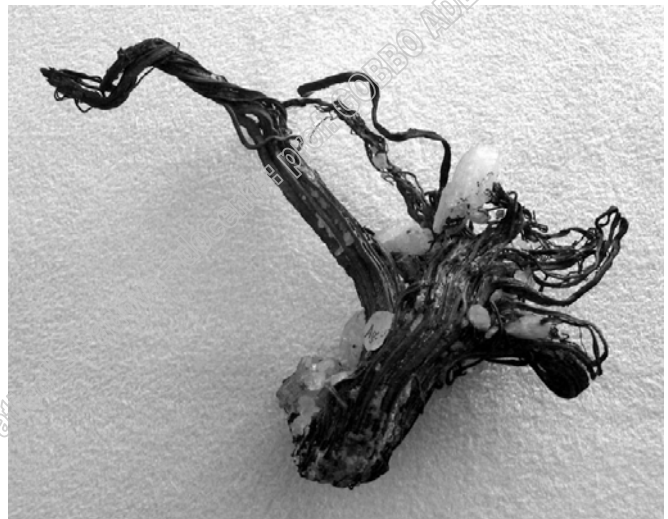
Avrete notato come nei processi pirometallurgici primitivi basati sull'uso dei **minerali ossidati** il cuore del processo fosse la **fase di riduzione**. Viceversa nella metallurgia estrattiva da **solfori** il punto di partenza del processo diventava una **preventiva ossidazione**, a cui doveva seguire una successiva **fase di riduzione**. Durante questo secondo passaggio era però indispensabile **insufflare** costantemente **aria** nel forno, per garantire il proseguo delle **reazioni di combustione** del carbone di legna. Tuttavia un **ambiente eccessivamente ossidante** non sarebbe stato privo di inconvenienti, per la possibilità che si manifestasse un'**indesiderata ossidazione del metallo** che si andava via via formando, come si è visto nel caso della metallurgia del rame da solfori.

Anche nella metallurgia del piombo un ambiente fortemente ossidante comportava il rischio di ossidare il metallo ed è probabile che proprio da errori di questo tipo si debba la nascita una tecnica, la **coppellazione**, fondamentale per l'ottenimento di un metallo fino ad allora disponibile in quantità molto limitate: l'**argento**.

Premettiamo una questione: l'argento è sì un metallo nobile¹ ma la sua "nobiltà" è piuttosto modesta, se confrontata a quella dell'oro. Per questa ragione l'**argento nativo** risulta assai **raro** nella **zona superficiale** dei suoi giacimenti minerali, quella che comunemente viene definita come il **cappellaccio di ossidazione** del giacimento metallifero, poiché qui i minerali subiscono nel corso delle ere geologiche complessi processi di **alterazione ossidativa**, dovuti alla lunga esposizione agli **agenti atmosferici** esterni.

Questi processi portano anche alla parziale solubilizzazione dei prodotti di alterazione che possono così percolare nella sottostante **zona di cementazione** (o di **arricchimento**), dove riprecipitano, dando luogo altri tipi di mineralizzazioni. In questa zona sottostante è più facile trovare piccole quantità di argento in forma nativa, sotto forma di laminette o in aggregati filamentosi. Tuttavia tale sua localizzazione lo rendeva difficilmente raggiungibile con le tecniche minerarie primitive.

Figura 1 – Campione di argento nativo a struttura arborescente.



In Europa l'argento nativo è attestato in pochi luoghi, come nel Sarrabus in Sardegna, a Freiberg in Sassonia e nell'Erzgebirge².

Nel mondo antico per l'argento erano comunque fruibili altre fonti alternative, a partire dai **sui numerosi minerali**, quali la clorargirite (o cerargirite, AgCl), argentite (Ag_2S), pirargirite (Ag_3SbS_3), proustite (Ag_3AsS_3) e stefanite (Ag_5SbS_4). Da questi minerali l'argento poteva essere estratto con i metodi consueti, già oggetto del nostro studio³.

Vi è poi tutta una serie di minerali di **altri metalli** nei quali l'argento è presente solo in **tracce**, a piccole o piccolissime concentrazioni: proprio per questi bassi valori la **presenza** dell'argento è a prima vista del tutto **invisibile**, anche all'occhio più attento. Tra questi vanno ricordati in particolare i

¹ Per metallo nobile si intende un metallo che ha scarsa tendenza all'ossidazione.

² A differenza che nel vecchio continente, l'argento nativo è invece relativamente abbondante nelle Americhe, specie in Cile e in Messico, dove non mancano infatti esempi del suo impiego da parte delle culture precolombiane.

³ Va qui ricordato che l'argento è presente, a volte anche in concentrazioni elevate, nell'oro nativo (l'elettro).

minerali piombiferi⁴, quali: la cerussite (PbCO₃), l'anglesite (PbSO₄) e soprattutto la **galena** (PbS). Quest'ultima contiene generalmente da 0,05 a 0,3% di Ag, ma può raggiungere **eccezionalmente** valori intorno allo **0,6-0,7%**: possono sembrare valori insignificanti ma la **galena argentifera** nell'antichità rappresentò per molto tempo la più importante **fonte di argento**.

La modestia dei numeri sopra riportati non deve trarre in inganno: dobbiamo infatti sottolineare che se **percentualmente** la **quantità di argento** nella galena argentifera può sembrare **poca cosa**, la **quantità assoluta** di argento presente nei minerali piombiferi (e cupriferi) è invece **molto elevata**, ben superiore a quella che si può potenzialmente ricavare direttamente dai minerali dell'argento.

In altre parole nell'antichità la fonte primaria dell'argento era rappresentata da questo **argento criptico**, invisibile: si trattava allora di disvelarlo, attraverso tecniche adeguate. Come si sia arrivati a questo risultato nessuno può dirlo ma è probabile che le cose siano andate più o meno così...

Il processo per ricavare il poco argento dalla galena non poteva essere immediatamente finalizzato a questo scopo: dopo tutto se si ignora la presenza di qualcosa a nessuno verrebbe in mente di cercarla!

No, il **passaggio iniziale** del trattamento pirometallurgico sulla galena argentifera prevedeva, più banalmente, l'**estrazione** del **piombo** dal minerale di partenza. Tuttavia, in questa maniera, contestualmente e in modo del tutto invisibile, il piombo **trascinava** con sé anche l'**argento**.

L'incapacità di cogliere la presenza dell'argento nel piombo ottenuto non deve sorprendere se si calcola che alla fine del processo di estrazione in **una tonnellata di piombo** erano contenuti all'incirca solo **due chilogrammi di argento**. Per ottenere tutto ciò il minerale, dopo essere stato preventivamente frantumato e separato dalla ganga, veniva mescolato con il carbone di legna e trattato a temperature intorno ai 1000°C, in **ambiente ossidante**, in un vaso-forno, già incontrato in precedenza⁵.

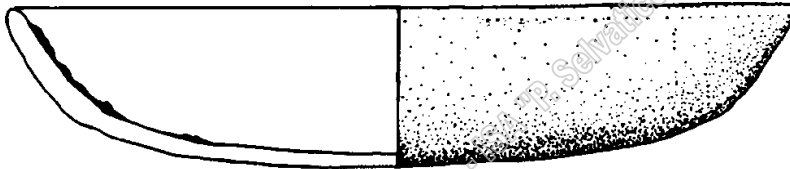
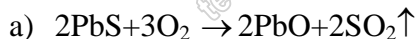
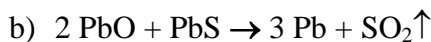


Figura 2 – Ricostruzione di un «vaso-forno», rinvenuto ad Almizaraque (Spagna). Diametro 45 cm. In pratica si trattava di un ampio crogiolo in argilla grezza, piuttosto porosa.

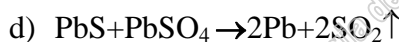
Grazie alla **forma aperta** e all'**abbondanza di aria**, continuamente insufflata, si verificavano **sequenzialmente** sia il processo di **arrostimento** che quello di **riduzione** (processo di arrostimento e reazione)⁶:



A sua volta l'ossido di piombo formatosi reagiva con la rimanente galena dando il piombo e liberando anidride solforosa, volatile; in questo caso era lo zolfo contenuto nella galena che agiva da riducente:



Oppure, in alternativa, si potevano verificare le reazioni:



⁴ Rammentiamo qui anche i **minerali cupriferi** che, tuttavia, come fonte di argento, verranno sfruttati solo più tardi.

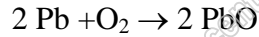
⁵ È probabile che i vasi-forno siano stati utilizzati per primi, proprio perché più adeguati nella gestione di piccole quantità di minerale.

⁶ Tale processo si presta soltanto per minerali particolarmente ricchi (65÷70% di piombo).

Quante cose si possono imparare da un processo finito male!

Tutto questo se le cose andavano nel verso giusto. Ma la faccenda poteva cambiare decisamente (in meglio) se la **temperatura** del forno si faceva molto **più elevata del necessario** (superiore quindi ai 1000°C) e se sulla **superficie** del **piombo fuso** continuava ad essere insufflata **aria**.

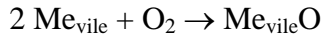
In queste condizioni il **piombo** si **ossidava** progressivamente ad **ossido di piombo**, noto come **litargirio**:



L'ossido di piombo fonde a soli 888 °C e a causa della sua minore densità (8.0 g/cm³) rispetto a quella del piombo (11,3 g/cm³) galleggiava sul metallo fuso residuo. Portando questo processo a complemento tutto il piombo veniva ossidato.

Gli altri elementi metallici (o semimetallici) inizialmente presenti in tracce nel piombo fuso, in presenza di ossigeno atmosferico, a seconda della loro natura potevano:

1. **ossidarsi**, formando degli ossidi stabili alle alte temperature, secondo la generica reazione⁷:



A quel punto, a seconda delle caratteristiche, l'ossido formato poteva:

- a) **volatilizzarsi** nei vapori di fusione, se dotato di adeguata volatilità
 - b) **essere solvatato** dall'**ossido di piombo fuso** (litargirio) che funzionava in definitiva come una vera e propria **fase solvente e depurante** nei confronti degli ossidi dei **metalli "vili"**.
2. **rimanere inalterati**, resistendo all'ossidazione, se si trattava di **metalli nobili**, come l'argento (e l'oro eventualmente presente). Ora, sebbene l'**argento** si dissolva facilmente nel piombo allo stato metallico, risulta **insolubile** nel **litargirio**. In questo modo al termine del processo l'argento puro rimaneva come tale e si raccoglieva sul fondo, grazie alla sua maggiore densità (10,5 g/cm³), diventando contemporaneamente **fase solvente** per gli **altri metalli nobili** eventualmente presenti.

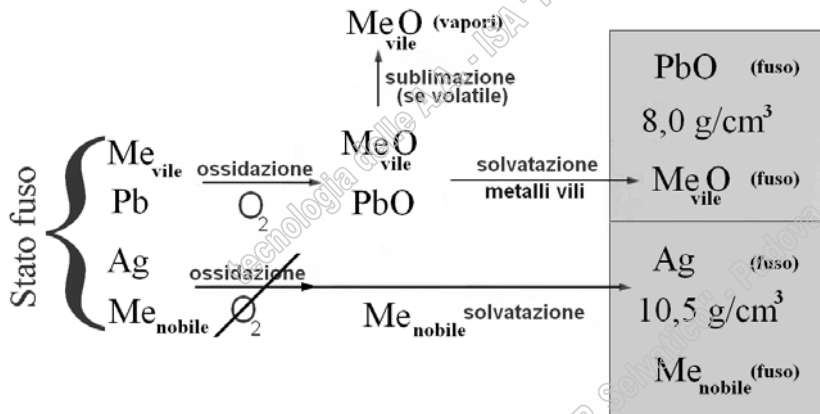


Figura 3 – Schema concettuale che illustra il comportamento all'ossidazione degli elementi metallici o semimetallici eventualmente presenti nel piombo grezzo.

In conclusione alla fine solo l'**argento** e i **metalli nobili** eventualmente presenti riuscivano, in queste condizioni, a mantenere lo **stato metallico**. Ma non era finita qui! Operando in un **crogiolo d'argilla** sufficientemente **poroso**, quello che noi oggi chiamiamo **coppella**, il **litargirio** fuso veniva **assorbito** per **capillarità**⁸ dalle pareti del contenitore, trascinando con sé gli altri ossidi residui. Il piombo metallico fuso⁹, essendo invece caratterizzato da una maggiore **tensione superficiale**, rimaneva in

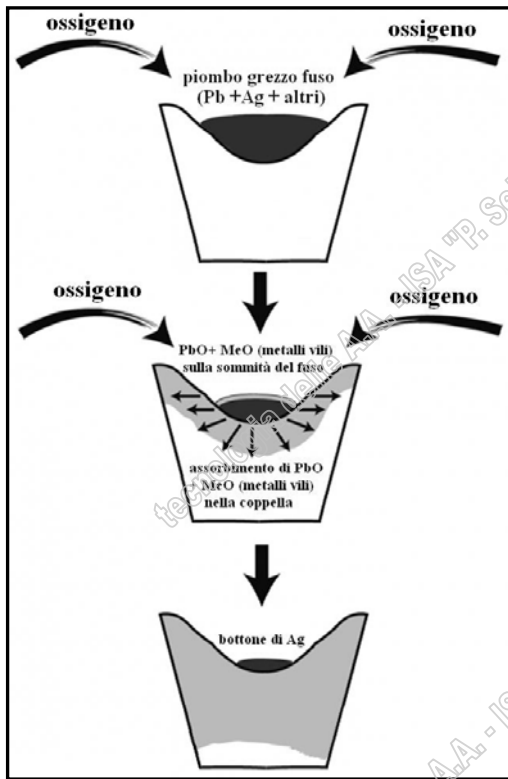
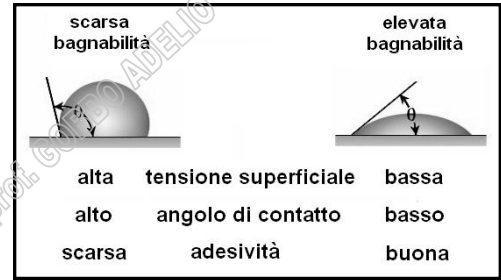
⁷ Si ipotizza qui per semplicità un metallo bivalente.

⁸ Un po' come agisce una spugna con l'acqua.

⁹ Ciò vale per gli altri metalli allo stato fuso, quindi anche per l'argento fuso.

superficie, dove veniva ulteriormente esposto alla ossidazione, lasciando alla fine come residuo, sul fondo del crogiolo, un piccolo *bottone* lucente di *argento fuso*.

Figura 4 - L'angolo di contatto di un liquido con un solido viene utilizzato come indice di bagnabilità. Per $\alpha < 90^\circ$ il liquido bagna la parete (es: acqua su vetro), per $\alpha > 90^\circ$ il liquido non bagna la parete (es: mercurio su vetro). Se $\alpha = 0^\circ$ si dice che il liquido bagna perfettamente la parete.



Era nato un nuovo processo per avere argento in quantità mai viste in precedenza: *la coppellazione*, che in linguaggio moderno potremo definire come una *ossidazione selettiva*.

Figura 5 – Schema di funzionamento della coppellazione: insufflando aria il piombo si ossida a litargirio, lasciando sul fondo un piccolo “bottone” di argento.

Tutto chiaro per noi, ma cosa avrà pensato il nostro antico metallurgo?

Non conoscendo tutto quello che oggi noi sappiamo si sarà dato comunque una spiegazione di quanto osservato. Se ci pensate bene la spiegazione più logica era che tutto doveva essere merito del fuoco: le alte temperature erano in grado di trasformare il piombo in argento. La potenza purificatrice del fuoco! È da qui che nasce l'idea base dell'alchimia, quella della trasmutazione dei metalli, che tanto spazio avrà nei millenni successivi.

A questo punto il piombo che aveva avuto finora un ruolo marginale nell'utilizzo dei metalli divenne un metallo importante e le miniere di galena argentifera assunsero un ruolo strategico per la produzione dell'argento.

La scoperta della coppellazione ebbe luogo attorno al 3500 a.C. e si diffuse velocemente verso il 3000 a.C. Ciò può essere testimoniato in vari modi:

- a) solo dopo tale periodo i manufatti in argento diventano abbondanti tra i reperti archeologici.

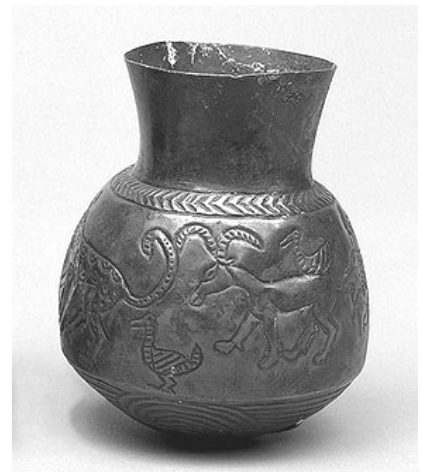
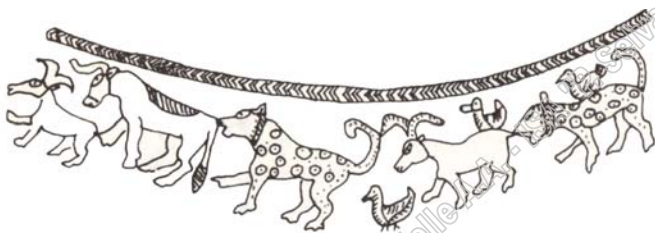


Figura 6 –Vaso in argento proveniente da Maikop, Caucaso Nord Occidentale, metà o fine del III millennio a.C. Più sopra lo schema decorativo lungo tutto il diametro del vaso. San Pietroburgo, Museo dell'Ermitage.

- b) Le ricerche sulle tracce di piombo nei ghiacci polari hanno dimostrato una strettissima relazione nel corso dei millenni tra le attività minerarie di questo metallo e la sua concentrazione nel ghiaccio, come si è già visto in precedenza. Siamo ora però in grado di dare una lettura compiuta del grafico. È proprio con la scoperta della **coppellazione** che le tracce di piombo cominciano a crescere, da prima lentamente, con una prima impennata con l'avvio dell'uso dell'argento nella **monetazione** (argomento che riprenderemo in seguito).

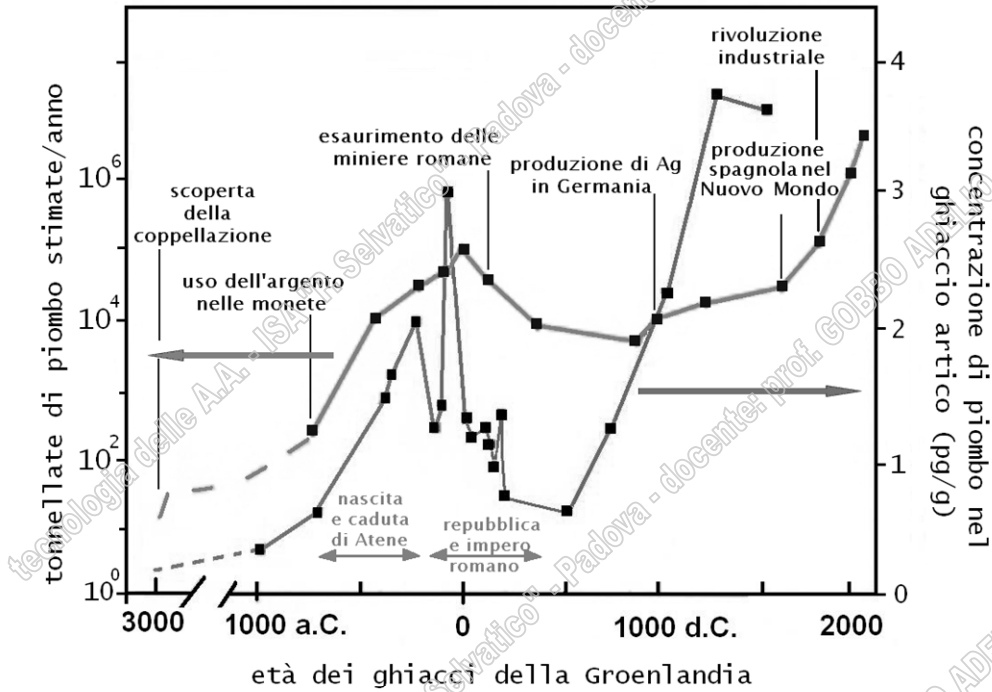


Figura 7 – Relazione tra la concentrazione di piombo nei ghiacci della Groenlandia e la produzione di piombo, nel corso del tempo.



Figura 8 – Mappa del Mondo Antico con i più importanti giacimenti di minerali del piombo, con significative concentrazioni di argento.

Ma è con la civiltà romana che si raggiunge l'acme della produzione di piombo (e quindi di argento), con livelli di produzione che potranno essere raggiunti solo molto più tardi, in epoca moderna. È stato calcolato che nel periodo compreso fra il 250 a.C. e il 350 d.C. siano state prodotte nel mondo antico un quantitativo variabile tra le 40000 e le 80000 tonnellate di argento; in particolare verso la fine del I secolo a.C. la produzione avrebbe raggiunto, grazie alle miniere iberiche, una quota calcolata intorno alle 150 tonnellate all'anno¹⁰.

¹⁰ Si consideri che nel 2010 con le moderne tecnologie la produzione annua di un paese come il Canada, è stata di sole 700 tonnellate, quella mondiale di 22200 tonnellate.

Alcuni aspetti di contorno

Raccontata così la coppellazione sembra il classico uovo di Colombo. In realtà sussistevano problemi pratici che andavano risolti per dare **efficienza** compiuta all'intero processo. La **diffusione** dell'**ossigeno** attraverso lo strato litargirio di fuso che andava a formarsi in superficie era molto **lento**; per questo motivo era importante **rimuovere** rapidamente il **litargirio** dalla superficie della massa fusa. Come si è visto questo risultato poteva essere ottenuto sfruttando la porosità del contenitore.

Tuttavia il litargirio dà luogo, per reazione con qualunque tipo di silicato, a fasi dotate di un **basso punto di fusione**; ciò si verificava anche con i componenti silicei contenuti dell'argilla del crogiolo, per cui esso tendeva a fondere in superficie, vetrificando e perdendo la sua porosità iniziale. Per garantire una porosità durevole nel tempo, in modo che il contenitore potesse continuare ad assorbire litargirio, era quindi necessario utilizzare un materiale a basso contenuto di silice. Per questa ragione, in modo del tutto empirico, si iniziò a preferire nella fabbricazione dei crogioli **argille marnose**, cioè argille meno pure, con tenori significativi in **carbonato di calcio** CaCO_3 e di **carbonato di magnesio** MgCO_3 .

Inoltre in un periodo che alcuni propendono di collocare già verso la fine del primo millennio a.C. si iniziò a mescolare l'argilla con **ceneri d'ossa** polverizzate. Le ossa, una volta calcinate risultano costituite essenzialmente da **fosfato di calcio** $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, sostanza estremamente stabile¹¹. In alternativa potevano essere addizionati, soprattutto dovendo lavorare su scala più ampia, materiali comuni ricchi di calcio e/o magnesio, quali conchiglie macinate, calcare, dolomite e ceneri di piante, liscivate in precedenza.

Naturalmente la produzione di argento mediante coppellazione in crogiolo era adatta per disargentare solo piccole quantità di piombo.

Per garantire le imponenti quantità di argento prodotte da galena argentifera in epoca romana si faceva invece ricorso a dei forni di coppellazione, come quello in figura.

Figura 9- Fornace romana, costituita da un semplice focolare con struttura in argilla, con il bordo a forma di anello, Los Millares, sud-est della Spagna.

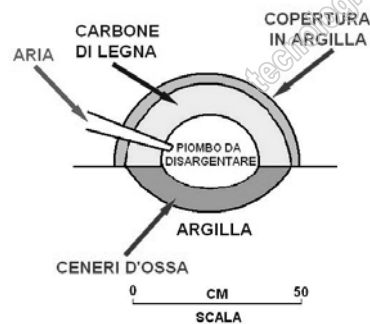
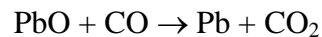


Figura 10 – Schema di un forno per coppellazione, da resti romani, Gran Bretagna.

Una volta ottenuto l'argento, le ceneri sature di litargirio venivano rifuse con carbone di legna, al fine di recuperare il piombo:



Si aveva così, alla fine del processo, da una parte l'argento e dall'altra il piombo disargentato.

C'è da dire che ben presto il **litargirio**, come tale, poté trovare utilizzi alternativi fuori dall'ambito metallurgico, poiché divenne una **materia prima** importante nella produzione dei **rivestimenti delle ceramiche** e come componente delle fritte nella preparazione del **vetro**.

¹¹ Le cospelle prodotte in questo modo erano in grado di assorbire il litargirio fuso in quantità corrispondenti al 60-70% del loro peso.