



1 cm

Manufatti metallici golasecchiani  
con decorazione a fori circolari  
campiti in pasta bianca,  
provenienti dai siti archeologici  
di Gropello Cairoli  
e Castelletto Sopra Ticino

GIULIA BERRUTO<sup>1</sup>, ELIANO DIANA<sup>2</sup>, ROBERTO GIUSTETTO<sup>3</sup>, MARICA VENTURINO<sup>4</sup>

**ANALISI ARCHEOMETRICHE  
SU DECORAZIONI CAMPITE DI MANUFATTI METALLICI GOLASECCHIANI:  
RISULTATI PRELIMINARI**

PAROLE CHIAVE: corallo; Diffrazione raggi X; fibule;  
Microscopia Elettronica a Scansione; Spettroscopia FT-IR e Raman

1. INTRODUZIONE

Nell'ambito del *Tech4Culture PhD project* (Dottorato di Ricerca istituito presso l'Università degli Studi di Torino), è stato intrapreso un progetto di ricerca finalizzato allo studio archeometrico di decorazioni campite da pasta bianca su ornamenti metallici riferibili alla cultura di Golasecca, mediante approccio multi-analitico non distruttivo o –ove possibile– micro-distruttivo. L'indagine è volta, in particolare, all'analisi dello sviluppo tecnologico impiegato nella produzione di questi ornamenti, nonché del relativo sistema di interazioni culturali esistenti fra le società antiche dell'Europa settentrionale e meridionale.

La tipologia di manufatti su cui è incentrato il progetto è quella delle fibule a sanguisuga con lunga staffa, con terminazione a globetto, munite di decorazione a forellini sull'arco e/o sul globetto, campita da materiale biancastro/rosato (laddove gli inserti sono conservati). Questa tipologia risulta ben attestata negli areali della Cultura di Golasecca (italiano e svizzero) e della Cultura di Este<sup>1</sup>, nonostante sporadiche attestazioni siano riportate in tutta l'Italia settentrionale. Nel progetto vengono considerate anche altre tipologie di oggetti, riferibili alla stessa fase cronologica o ad altre vicine, caratterizzate dall'apparente impiego dello stesso materiale, quali: strumenti da toeletta con inserti circolari, pendagli a secchiello con decorazione a occhio di dado, pendagli tipo Longone al Segrino, fibule tardo-hallstattiane occidentali con solchi campiti da materiale biancastro, fibule ad arco composto in presunto corallo, fibule con decorazione

<sup>1</sup> Dottoranda Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Torino  
giulia.berruto@unito.it

<sup>2</sup> Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Torino – eliano.diana@unito.it

<sup>3</sup> Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Torino – roberto.giustetto@unito.it

<sup>4</sup> Archeologa, già funzionario della Soprintendenza Archeologia, Belle Arti e Paesaggio per le province di Alessandria, Asti e Cuneo – marica.venturino@gmail.com

1. PERONI *et al.* 1975, p. 201; VON ELES MASI 1986, pp. 163-169, 185.



Fig. 1 Approccio multi-analitico per l'analisi delle decorazioni campite

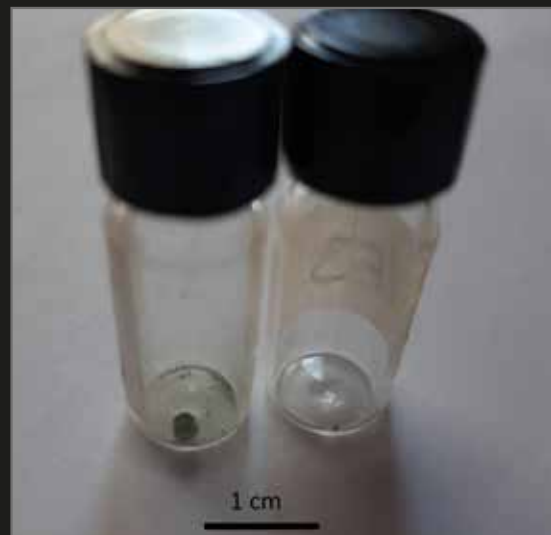


Fig. 2. Esempio di micro-campionamento: a sinistra campione di grandi dimensioni, e destra campione standard (porta-campione apparentemente vuoto)

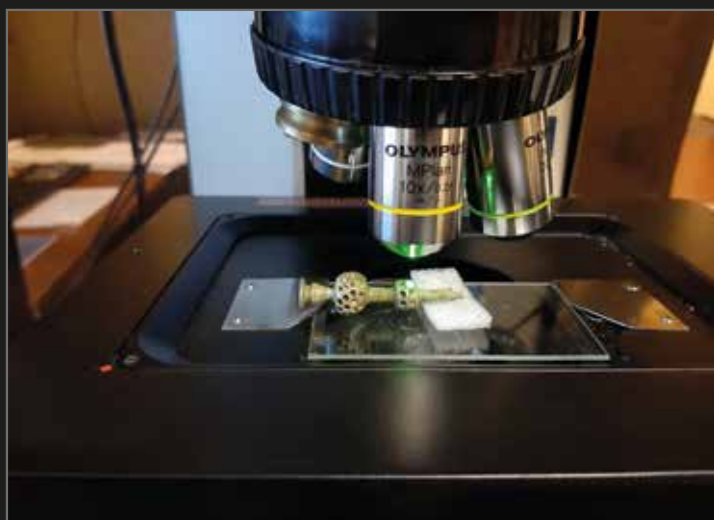


Fig. 3. Analisi  $\mu$ -Raman in corso della terminazione di staffa tipo "Palestro" dalla loc. Santo Spirito, Gropello Cairoli (Vigevano, Museo Archeologico Nazionale della Lomellina, inv. 2019.01.112)



Fig. 4. Analisi  $\mu$ -XRD in corso della terminazione di staffa tipo "Palestro" dalla loc. Santo Spirito, Gropello Cairoli (Vigevano, Museo Archeologico Nazionale della Lomellina, inv. 2019.01.112)

lineare incisa<sup>2</sup> e frammenti di corallo grezzo.

Le decorazioni sono generalmente descritte dalla letteratura archeologica come costituite da corallo rosso del Mediterraneo (*Corallium rubrum*), sottoposto a degradazione cromatica nel tempo; le analisi scientifiche effettuate sono tuttavia scarse e talvolta realizzate con metodi poco affidabili<sup>3</sup>. Alcuni sviluppi, comunque, sono stati registrati negli ultimi anni per quanto riguarda la determinazione della presenza di *Corallium rubrum* su manufatti archeologici riferibili a diversa cronologia<sup>4</sup>.

## 2. MATERIALI E METODI

L'approccio archeometrico multi-disciplinare (Fig. 1) è stato approntato perfezionando il protocollo di indagine sviluppato nel corso di analisi preliminari svolte in collaborazione con l'allora Soprintendenza Archeologica del Piemonte<sup>5</sup>, alla luce degli sviluppi tecnologici degli ultimi anni, a seguito di un'attenta ricerca bibliografica specifica. Il protocollo analitico messo a punto –totalmente non distruttivo, ove necessario– permette una precisa caratterizzazione dei materiali costituenti le decorazioni e degli eventuali prodotti di alterazione delle decorazioni stesse e dei manufatti metallici. Esso può essere applicato sull'intero reperto ovvero –quando possibile– su micro-campioni (300-500  $\mu\text{m}$ ) da questo prelevati (Fig. 2).

La caratterizzazione dei materiali prevede, oltre a una preliminare osservazione al microscopio ottico, l'impiego sinergico di almeno tre tecniche analitiche: la spettroscopia micro-Raman, la micro-Diffrazione di Raggi X ( $\mu$ -XRD) e la microscopia elettronica a scansione con microanalisi (SEM-EDS).

La spettroscopia micro-Raman (Fig. 3) permette di caratterizzare i composti organici e inorganici presenti nel reperto/campione –ivi compresi i polieni, pigmenti organici identificativi della presenza di corallo rosso del Mediterraneo (*Corallium rubrum*)– o altre materie eventualmente presenti.

La micro-Diffrazione di Raggi X ( $\mu$ -XRD) consente l'identificazione delle sostanze cristalline presenti nel campione analizzato. Trattasi di tecnica totalmente non distruttiva, applicabile a reperti di piccole dimensioni o campioni molto piccoli, senza pretrattamento alcuno (Fig. 4).

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è utile per l'osservazione morfologica approfondita di piccoli reperti o campioni molto piccoli. La spettrometria per dispersione di energia (EDS), a questa collegata, permette l'esecuzione di micro-analisi chimiche di tipo elementare, anche semi-quantitative, senza alcun trattamento preliminare. Essa è specificamente impiegata, oltre che per l'osservazione della micro-morfologia dei reperti, per quantificare il rapporto

2. Indagini sviluppate in collaborazione con la allora Soprintendenza Archeologica del Piemonte su reperti provenienti dal Piemonte meridionale hanno permesso di identificare talvolta la presenza di una campitura a base di corallo/calcite anche in decorazione a linee incise sull'arco di fibule a sanguisuga: BERRUTO *et al.* 2021.

3. DE MARINIS 2000; PERRIN 2000; SCHVOERER *et al.* 2000.

4. BENTE *et al.* 2015; BENTE *et al.* 2017; FÜRST *et al.* 2016.

5. BERRUTO *et al.* 2014; BERRUTO *et al.* 2021; CICOLANI, BERRUTO 2017; GIUSTETTO *et al.* 2013.



Fig. 5.  
Terminazione  
di staffa tipo "Palestro"  
dalla loc. Santo Spirito,  
Gropello Cairoli  
(Vigevano,  
Museo Archeologico  
Nazionale  
della Lomellina,  
inv. 2019.01.112)



Fig. 6.  
Parte superiore  
di oggetto da toeletta  
dalla loc. Santo Spirito,  
Gropello Cairoli  
(Vigevano,  
Museo Archeologico  
Nazionale  
della Lomellina,  
inv. 2019.01.117)



Fig. 7.  
Osservazione  
al microscopio digitale  
della decorazione  
presente  
sul globetto piccolo  
del reperto  
inv. 2019.01.112:  
campitura  
apparentemente  
realizzata con inserti  
di materiale poroso

tra calcio e magnesio (Ca/Mg) nella matrice carbonatica (in genere, calcite:  $\text{CaCO}_3$ ) costituente le decorazioni, parametro sintomatico dell'eventuale origine biogenica della stessa. Tale rapporto, inoltre, permette di discriminare il possibile impiego di *Corallium rubrum* e *Spondylus gaederopus* –entrambi costituiti da calcite e polieni–.

Si prevede altresì il ricorso all'archeologia sperimentale, al fine di trarre ulteriori considerazioni sulla tecnologia produttiva dei manufatti considerati.

### 3. RISULTATI

#### 3.1. Gropello Cairoli, loc. Santo Spirito (PV)

Sono stati esaminati preliminarmente 12 reperti, provenienti dall'insediamento golasecchiano della prima età del Ferro di Gropello Cairoli, loc. Santo Spirito (provincia di Pavia)<sup>6</sup> e caratterizzati da decorazione a fori e a linee incise. In due degli oggetti analizzati, costituiti dalla terminazione di una staffa di fibula (reperto inv. 2019.01.112) e dalla parte superiore di un elemento da toilette (reperto inv. 2019.01.117) entrambi in bronzo, è stata rilevata nelle decorazioni circolari la presenza di calcite ( $\text{CaCO}_3$ ).

In particolare, la terminazione di staffa tipo "Palestro" (Fig. 5) è caratterizzata da estremità a doppio globetto e appendice troncoconica profilata cava, decorata da inserti circolari su entrambi i globetti, disposti in maniera disordinata e campiti da pasta bianca generalmente ben conservata, oltre a fasce di linee incise sulla staffa perpendicolari all'andamento della stessa; il reperto ha colorazione verdastra e aspetto lucido (indice di un probabile restauro con consolidante)<sup>7</sup>. L'oggetto da toilette (Fig. 6) presenta anch'esso una decorazione, costituita da 4 fori sull'anello di sospensione, con inserti circolari in parte campiti; il reperto ha colorazione ramata e risulta frammentario e ricomposto<sup>8</sup>.

Le campiture dei due reperti si differenziano nettamente all'osservazione microscopica: la terminazione di staffa presenta inserti porosi di colore biancastro ubicati nella parte superiore dei fori (Fig. 7), mentre le decorazioni circolari sullo strumento da toilette –laddove la campitura è conservata– sembrano riempite da una pasta omogenea e compatta, anch'essa di colore bianco (Fig. 8). Le differenze morfologiche tra gli inserti dei due reperti sono ancora più evidenti all'osservazione al microscopio elettronico a scansione (Figg. 9-10).

L'analisi con spettroscopia  $\mu$ -Raman<sup>9</sup> evidenzia anch'essa alcune differenze tra le

6. RUFFA 2010.

7. Museo Archeologico Nazionale della Lomellina; RUFFA 2010, fig. 8.49.

8. Museo Archeologico Nazionale della Lomellina; RUFFA 2010, fig. 10.110.

9. Le analisi in Spettroscopia  $\mu$ -Raman sono state realizzate presso il Centro Scansetti, Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Torino, con uno Spettrometro Raman integrato micro/macro della "Jobin Yvon", Mod. LABRAM HRVIS, usando laser verde a lunghezza d'onda 532 nm e potenza 250 mW, usando obiettivi 10X e 20X, filtri variabili, con 6 acquisizioni da 6 secondi; gli spettri sono stati raccolti nel range da 100 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



Fig. 8.  
Osservazione  
al microscopio digitale  
della decorazione presente  
sul reperto inv. 2019.01.117:  
campitura apparentemente  
realizzata  
con una pasta omogenea

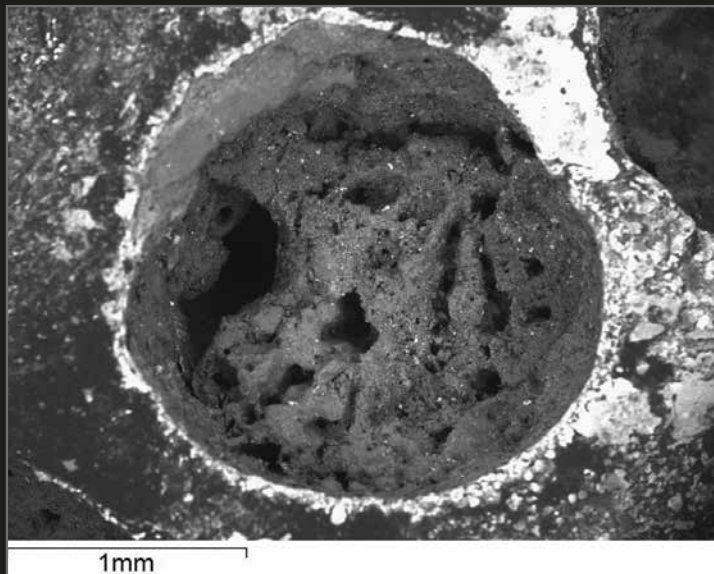


Fig. 9.  
Osservazione  
al microscopio elettronico  
a scansione  
di un foro presente  
sul globetto grande  
del reperto inv. 2019.01.112:  
campitura realizzata  
con inserti di materiale poroso

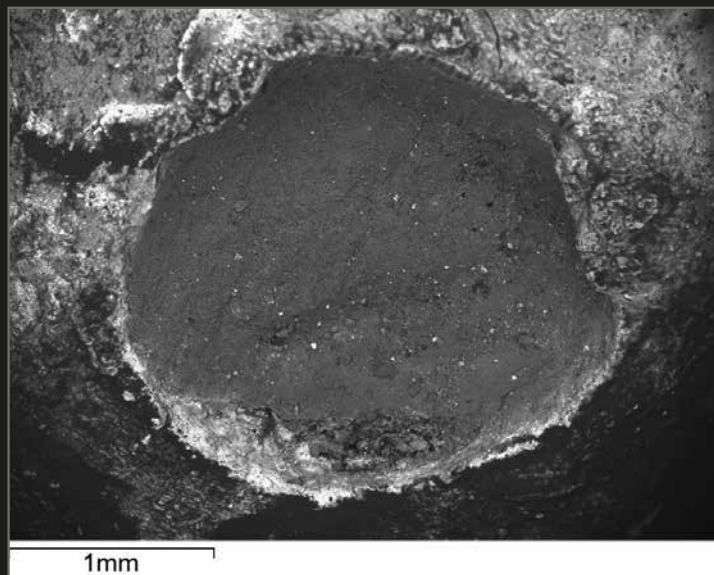


Fig. 10.  
Osservazione  
al microscopio elettronico  
a scansione  
di un foro campito  
presente sul reperto  
inv. 2019.01.117:  
campitura realizzata  
con pasta omogenea

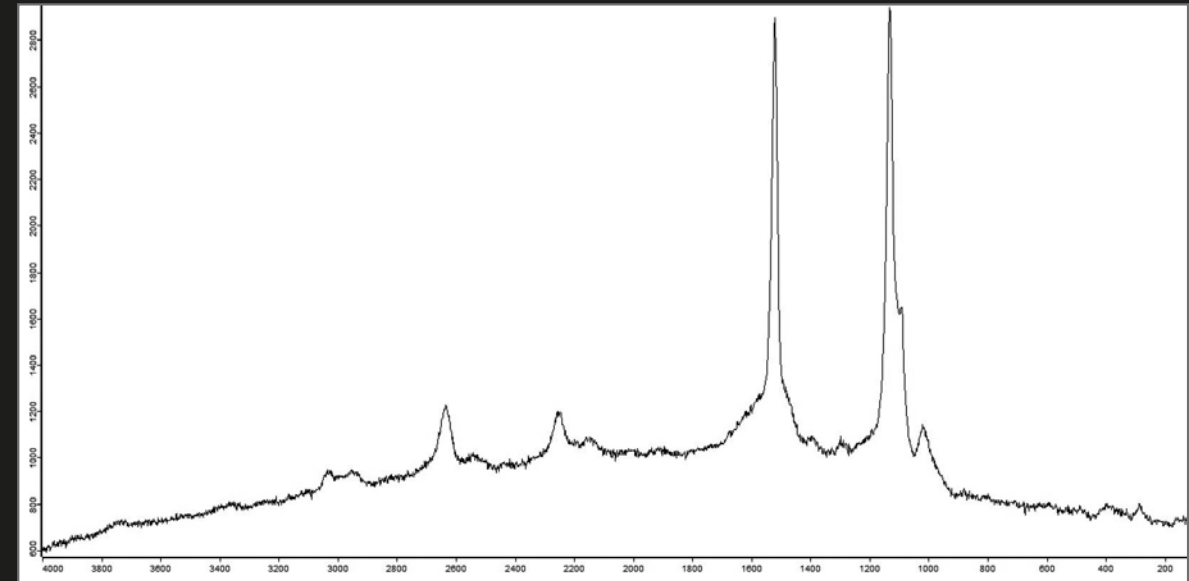
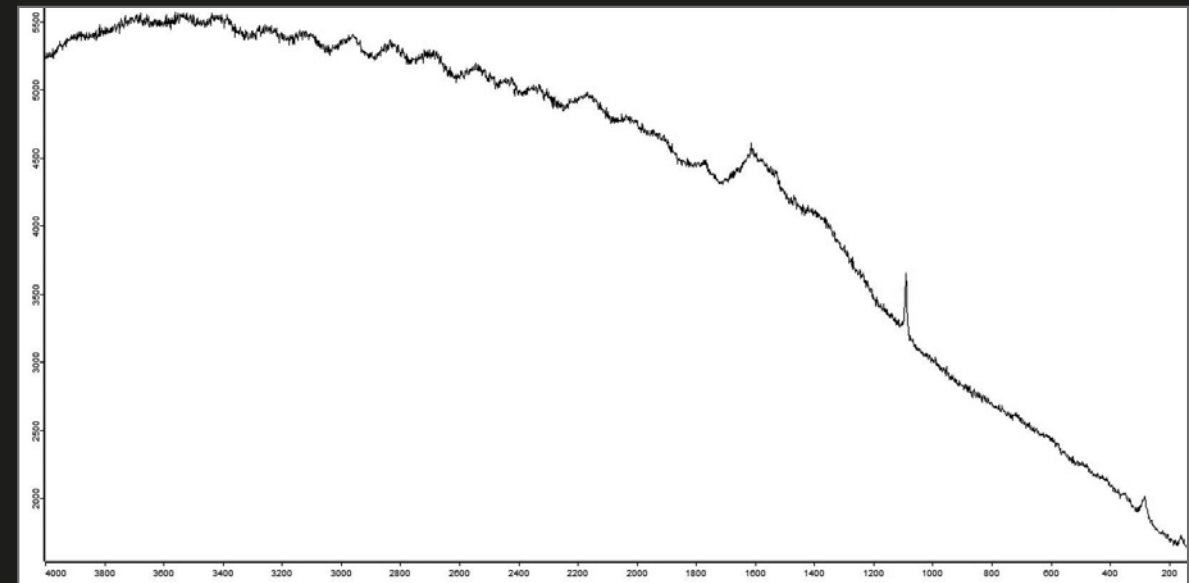


Fig. 11. Spettro Raman del reperto 2019.01.112, ottenuto dall'analisi  
di uno degli inserti biancastri nel globetto piccolo: segnali caratteristici  
di polieni e calcite (magnificazione 20x, filtro d0,6)

Fig. 12. Spettro Raman del reperto 2019.01.117, ottenuto dall'analisi  
di uno dei fori che non conservano traccia di campitura: fluorescenza  
e picchi relativi alla presenza di calcite (magnificazione 10x, filtro d0,6),  
probabile residuo sul fondo



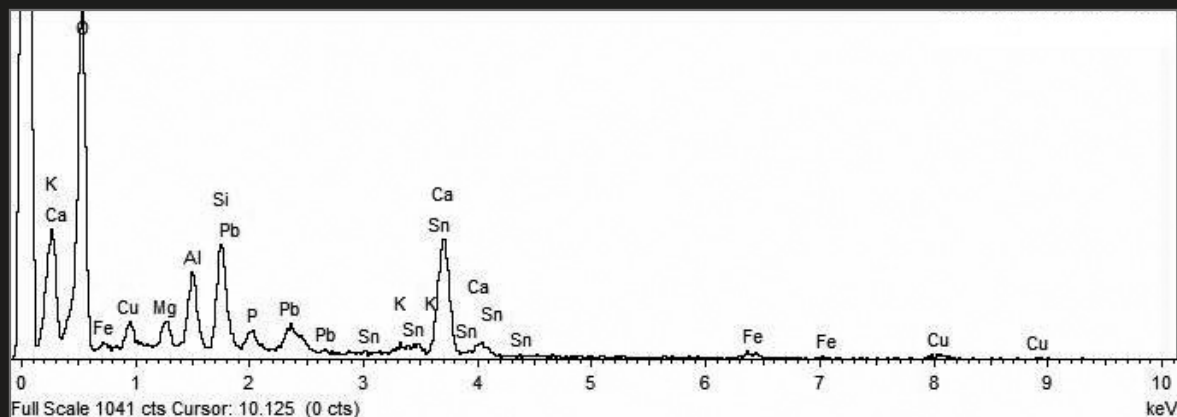
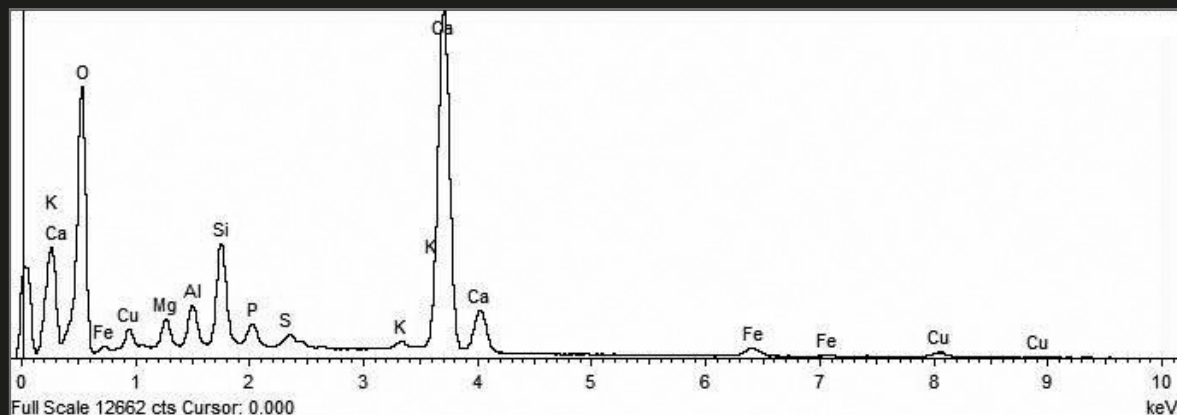


Fig. 13. Spettro relativo all'analisi SEM-EDS eseguita nella campitura di un foro del globetto grande del reperto inv.2019.01.112

Fig. 14. Spettro relativo all'analisi SEM-EDS eseguita nella campitura di un foro campito del reperto inv. 2019.01.117



campiture biancastre dei due reperti, mentre l'analisi  $\mu$ -XRD<sup>10</sup> risulta di difficile interpretazione per problemi legati alla morfologia concava delle decorazioni. Per entrambi i globetti decorati del reperto 2019.01.112, l'analisi Raman degli inserti circolari –eseguita in diverse zone– rivela i segnali caratteristici della presenza di polieni (bande a 3031, 2635, 2537, 2251, 2147, 1520, 1301, 1130, 1019, 395  $\text{cm}^{-1}$ ) e calcite (bande a 1092, 288  $\text{cm}^{-1}$ ; Fig. 11). L'analisi spettroscopica delle

10. I reperti sono stati analizzati presso i laboratori del Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Torino, senza alcuna preparazione né campionamento preliminare, mediante diffrattometro SMARTLAB XE – Rigaku, in modalità  $\mu$ (micro)-diffrazione: radiazione  $\text{CuK}\alpha$ , optical device CBO, micro-area optical device CBO-f, detector HyPix-3000 (vertical), nell'arco di valori angolari da 3 a  $70^\circ 2\theta$ , alle seguenti condizioni di analisi: Scan mode: 0D (continuous)-1D(scan)-2D (scan); Energy mode: standard; Slit: 2 mm; Step:  $0,02^\circ$ ; Speed:  $0,2-0,5^\circ/\text{min}$ ; tempo di raccolta medio 3h per analisi. Per l'interpretazione dati si è fatto ricorso al software “DIFFRAC PLUS, EVA Application 7.0.0.1” (2001), tramite confronto delle posizioni e intensità dei picchi di diffrazione con idonei database informatici (JCPDS-ICCD; ICSD; PCPDFWIN).

decorazioni circolari del reperto 2019.01.117 mostra, invece, i soli segnali della calcite (bande a 1086/1088, 712/713, 276/282, 152/154  $\text{cm}^{-1}$ ) sia nei fori pieni sia in quelli vuoti, senza traccia alcuna di polieni (Fig. 12).

L'analisi chimica semi-quantitativa eseguita al SEM-EDS<sup>11</sup> conferma le differenze riscontrate, grazie al valore del rapporto Ca/Mg. Per quanto riguarda il reperto 2019.01.112, tale valore, variabile nei diversi punti di analisi, è riferibile alla presenza di calcite con elevato contenuto di magnesio (in media 83,68% Ca e 16,32% Mg, in numero di atomi; Fig. 13). Nel reperto 2019.01.117 la calcite presenta invece un contenuto più basso di magnesio (in media 95,12% Ca e 4,88% Mg, in numero di atomi; Fig. 14). La sistematica presenza di zolfo in traccia nelle campiture è ulteriore indizio a favore di un'origine biogenica per la calcite<sup>12</sup>. Si rileva, ancora, la presenza di fosforo –sia nelle campiture, sia nel bronzo– che deriva probabilmente dal terreno di deposizione, forse in relazione a un lungo periodo di interrimento insieme a materiale osseo. All'esterno dei fori, le analisi indicano la probabile presenza di prodotti di alterazione del bronzo (una lega di rame, stagno e piombo) oltre a depositi terrosi (silicio e alluminio) e altri elementi in traccia –non sempre presenti– quali cloro, potassio, arsenico e ferro. L'applicazione del protocollo analitico suggerisce, pertanto, che la campitura delle decorazioni circolari della terminazione di staffa tipo “Palestro” possa essere ragionevolmente costituita da piccoli inserti di *Corallium rubrum* (per l'elevato contenuto di Mg della calcite e per la presenza di polieni). D'altra parte, quella presente nei fori dello strumento da toeletta sembrerebbe invece essere costituita da una pasta calcitica applicata alle decorazioni (di probabile origine biogenica, pur con minor contenuto di Mg, ma caratterizzata dall'assenza di polieni).

### 3.2. Castelletto Sopra Ticino (NO)

I risultati delle indagini sui reperti di Gropello Cairoli sono in sostanziale accordo con altri riscontri ottenuti a seguito di precedenti analisi, effettuate su tre micro-campioni estratti da altri due reperti bronzei provenienti da Castelletto Sopra Ticino e realizzate sotto l'egida dell'allora Soprintendenza Archeologica del Piemonte al fine di verificare la fattibilità del progetto. Questi due reperti appartengono alla tipologia delle fibule a sanguisuga con lunga staffa e decorazione a inserti circolari sull'arco e/o sul globetto (un arco e una terminazione di staffa con estremità a globetto) e provengono dalla tomba 48, scavata da Marazzini e acquistata da Fabretti nel 1876 per il Reale Museo Archeologico in Torino. Al momento del campionamento, eseguito dai restauratori dell'allora Soprintendenza Archeologica

11. I reperti sono stati analizzati presso i laboratori del Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Torino, mediante strumento JEOL JSM IT300LV (High Vacuum - Low Vacuum 10/650 Pa - 0.3-30kV) Scanning Electron Microscope, dotato di microanalisi EDS Oxford INCA Energy 200 con detector INCA X-act SDD thin window; i parametri di lavoro adottati sono i seguenti: low vacuum, acceleration voltage 15 kV, working distance 10 mm e tempo di acquisizione compreso tra 50 e 100 s; la standardizzazione è stata realizzata usando un campione di Co puro. I dati chimici sono stati raccolti su campioni non trattati in alcun modo e processati con il software Inca 200 Microanalysis Suite Software, versione 4.08.

12. BENTE *et al.* 2015; VIELZEUF *et al.* 2013.



Fig. 15.  
Arco di fibula a sanguisuga  
con inserti circolari  
da Castelletto Sopra Ticino,  
tomba 48  
(Torino, Museo di Antichità,  
inv. 2140)



Fig. 16.  
Terminazione di staffa  
con decorazione  
a inserti circolari  
da Castelletto Sopra Ticino,  
tomba 48  
(Torino, Museo di Antichità,  
inv. 2153)

del Piemonte<sup>13</sup>, erano esposti nella sezione di archeologia territoriale del Museo di Antichità di Torino. L'arco di fibula a sanguisuga (reperto inv. 2140; Fig. 15), con molla unilaterale a doppio avvolgimento, presenta decorazione a inserti circolari (4-4-4), campiti da materiale bianco-verdastro a colorazione concentrica, tra due fasce di linee incise trasversali<sup>14</sup>; da questo reperto è stato prelevato un solo campione (CT13). La terminazione di staffa con estremità a globetto con appendice a vaso modanato (reperto inv. 2153; Fig. 16) è visibilmente combusta e presenta decorazione a inserti circolari sul globetto disposti su un'unica fila, campiti da materiale biancastro, oltre a un inserto all'interno dell'appendice terminale<sup>15</sup>; da questo reperto sono stati prelevati due campioni (CT15a, da un inserto sul

globetto, e CT15b, dalla campitura dell'appendice terminale) per verificare eventuali differenze tra le due decorazioni, senza alterarne macroscopicamente l'aspetto per ovvie esigenze conservative.

Questi campioni (CT13 e CT15a-b) erano stati analizzati con il medesimo protocollo multi-analitico esposto in precedenza, comprendente  $\mu$ -Raman, ATR-FT-IR,  $\mu$ -XRD e SEM-EDS. In particolare, le analisi FT-IR<sup>16</sup> hanno rivelato la presenza di calcite, silicati e di probabile Paraloid (un consolidante di natura sintetica) in tutti i casi, ma il  $\mu$ -Raman ha riscontrato la presenza di calcite solo nei campioni CT15a-b (bande a 162, 288, 720, 1092  $\text{cm}^{-1}$ ; Fig. 17). In nessun campione, tuttavia, sono stati osservati segnali riconducibili ai polieni. La tecnica  $\mu$ -XRD ha rivelato la presenza di malachite nel campione CT13 e di calcite nei campioni CT15a-b (Fig. 18), mentre il SEM-EDS ha confermato le eterogeneità composizionali già suggerite dai precedenti riscontri. L'elaborazione dei risultati ha permesso di concludere che nel campione CT13 siano presenti solo probabili prodotti di alterazione e tracce di materiale terroso. I due restanti campioni (CT15 a-b, entrambi prelevati dallo stesso reperto) risulterebbero invece costituiti da una probabile campitura a base di calcite basso magnesiaca, presumibilmente di origine biogenica.

#### 4. CONCLUSIONI

Il protocollo analitico sviluppato permette una caratterizzazione totalmente non distruttiva dei materiali costituenti le decorazioni prese in esame, consentendo di pervenire a fondamentali estrapolazioni circa la loro origine e/o circolazione. In particolare esso permette una chiara identificazione dell'eventuale impiego di *Corallium rubrum*. Va segnalato come maggiori difficoltà si registrino laddove sia stato applicato ai reperti un consolidante/protettivo in fase di restauro (Paraloid), soprattutto laddove non sia possibile procedere a un micro-campionamento, come nel caso dei reperti qui descritti. Tale materiale, infatti, spesso interferisce con la corretta interpretazione dei risultati analitici.

L'analisi delle campiture delle decorazioni circolari di due dei reperti qui presentati (inv. 2019.01.117 da Gropello Cairoli-Santo Spirito e inv. 2153 da Castelletto Sopra Ticino) mostra notevoli analogie tra loro e offre nuovi spunti di indagine, identificando in entrambe le decorazioni la presenza di calcite basso magnesiaca, probabilmente di origine biogenica. Ulteriori approfondimenti saranno necessari per pervenire a una corretta discriminazione di quest'ultima e per comprendere se la diversa composizione sia da riferire a una differente scelta di materiali in fase di realizzazione delle decorazioni<sup>17</sup> o a intervenuti fenomeni diagenetici, legati

16. Le analisi in Spettrofotometria Infrarossa sono state eseguite presso i laboratori del Centro di Conservazione e Restauro La Venaria Reale, con strumento da banco FT-IR Bruker Vertex 70, dotato di microscopio Bruker Hyperion 3000, con ausilio di cella di diamante High Pressure Diamond Optics inc., collezionando 64 scansioni per ogni spettro.

17. L'impiego di differenti materiali, oltre che di corallo bianco o sbiancato, per la decorazione di fibule appartenenti a diverse tipologie e riferibili alla seconda età del Ferro, o per reperti di epoche successive, è riportato dalla letteratura archeometrica: GERDES *et al.* 2015; SCHRICKEL, BENTE 2013; BENTE *et al.* 2015.

13. La numerazione dei campioni raccolti segue quella già avviata nel corso di precedenti indagini sulle campiture delle decorazioni di reperti ceramici provenienti dal medesimo sito archeologico; GIUSTETTO *et al.* 2012.

14. Museo di Antichità di Torino, pubblicato in: PAULI 1971, taf. 25,26; VON ELES MASI 1986, tav. 124,1531.

15. Museo di Antichità di Torino, pubblicato in: PAULI 1971, taf. 25,16.

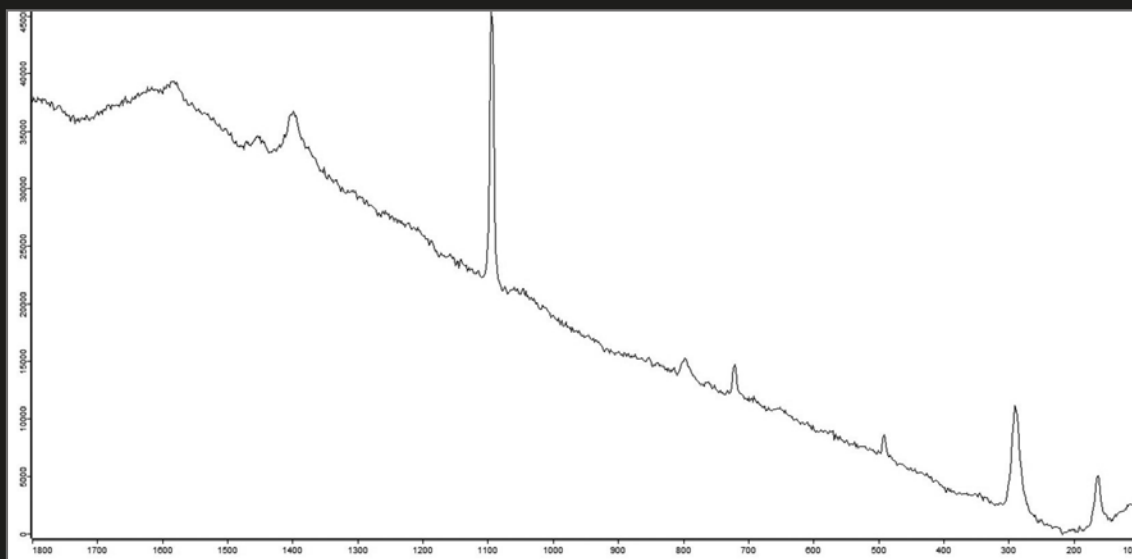
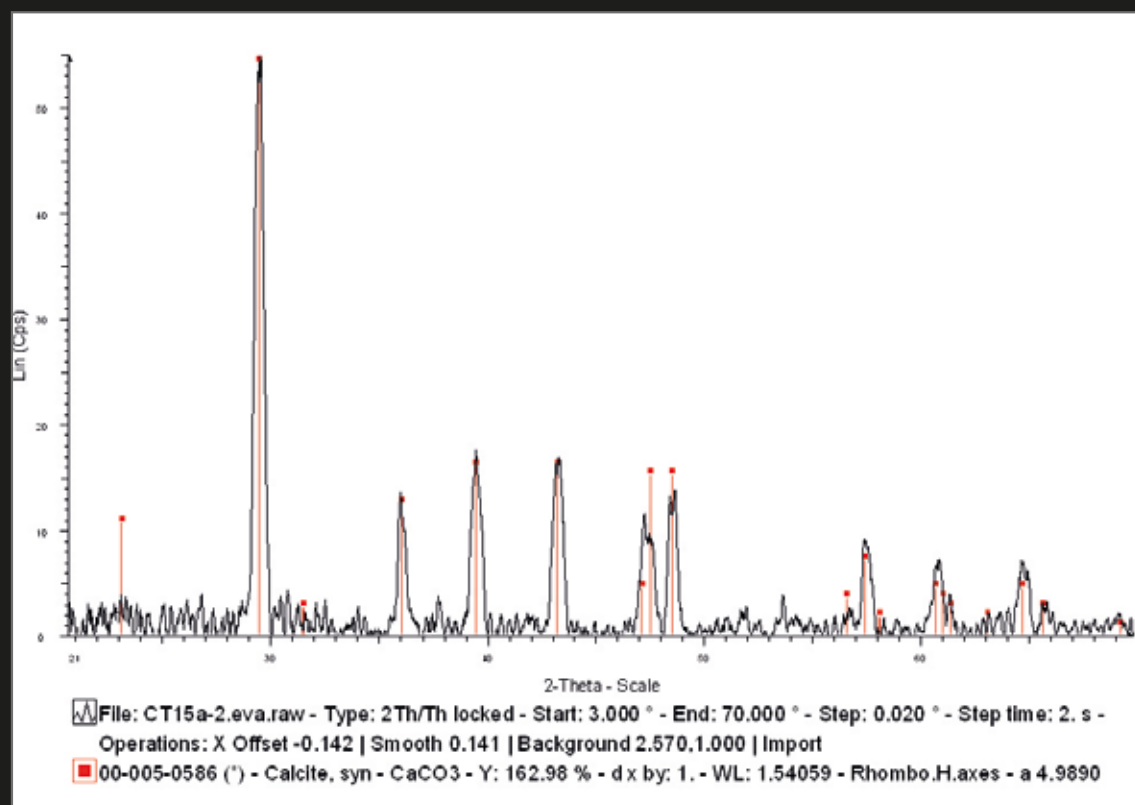


Fig. 17. Spettro Raman del campione CT15a: segnali caratteristici della calcite

Fig. 18. Diffrattogramma del campione CT15a: segnali caratteristici della calcite



alle modalità di sepoltura o alle caratteristiche del terreno di deposizione. Le analisi sui reperti provenienti da Gropello Cairoli-Santo Spirito costituiscono i primi risultati tangibili a riprova dell'efficacia e della validità del protocollo sviluppato, anche senza alcun campionamento dei reperti, in caso sia possibile uno spostamento degli stessi presso i laboratori dell'Università<sup>18</sup>. Lo scopo del progetto di dottorato in corso (G. Berruto) è quello di allargare quanto più possibile la popolazione dei reperti analizzabili, sì da poter conferire una valenza statistica e interdisciplinare allo studio e consentire una visione più ampia circa lo sviluppo e la diffusione della tecnologia, anche in relazione ai territori coinvolti e ai contatti culturali dell'epoca<sup>19</sup>.

18. Gli autori desiderano ringraziare la Direzione Regionale Musei Lombardia e il Museo Archeologico Nazionale della Lomellina per la disponibilità e la collaborazione e la dott.ssa R. Invernizzi per il prezioso supporto.

19. Collaborazioni con diverse Soprintendenze, Musei e Università dell'Italia settentrionale sono state proficuamente avviate e nuovi promettenti risultati sono in corso di acquisizione.

## RIASSUNTO

Presentazione dei primi risultati del progetto di ricerca archeometrico multi-analitico sulla caratterizzazione di decorazioni campite in pasta bianca su ornamenti metallici della cultura di Golasecca, per l'analisi dello sviluppo tecnologico e del sistema di interazioni culturali fra diverse aree culturali tra Europa settentrionale e meridionale. Lo sviluppo e l'applicazione di un protocollo analitico totalmente non distruttivo (o solo micro-distruttivo), basato sulla Spettroscopia Raman e Infrarossa, Diffrazione Raggi X e Microscopia Elettronica a Scansione, si sono rivelati estremamente utili nell'identificazione esaustiva di questi materiali, genericamente attribuiti alla presenza di corallo rosso denaturato nel tempo.



**ARCHAEOLOGY ANALYSIS  
ON WHITISH DECORATIONS OF METALLIC ARTIFACTS OF GOLASECCA:  
PRELIMINARY RESULTS**

**KEYWORDS:** fibulae; coral; FT-IR and Raman spectroscopy;  
X-ray Diffraction; Scanning Electron Microscopy

## ABSTRACT

The first results of a research project focused on the archaeometrical and multi-analytical study on whitish decorations applied on metallic ornaments referable to the Golasecca Culture are presented here. The related outcomes will hopefully provide a better understanding of the ancient technologies, as well as help in defining the cultural relationships existing among European ancient cultures. The development and application of a non (or micro-) destructive analytical approach – including Infra-Red and Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy – proved to be very useful in characterizing these materials, generally attributed to the presence of degraded red coral.



**ANALYSE ARCHÉOMÉTRIQUE  
SUR LE DÉCORATIONS EN PÂTE BLANCHE D'ARTEFACTS MÉTALLIQUES  
DE GOLASECCA : RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES**

**MOTS-CLÉS:** fibules ; corail ; spectroscopie FT-IR et Raman ;  
Diffraction des rayons X ; Microscopie électronique à balayage

## RÉSUMÉ

Présentation des premiers résultats du projet de recherche archéométrique multi-analytique sur la caractérisation des décorations en pâte blanche sur des ornements métalliques de la culture Golasecca, pour l'analyse du développement technologique et du système d'interactions culturelles entre différentes aires culturelles du nord et du sud de l'Europe. Le développement et l'application d'un protocole analytique totalement non destructif (ou seulement micro-destructif), basé sur la spectroscopie Raman et infrarouge, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage, se sont révélés extrêmement utiles pour

l'identification complète de ces matériaux, généralement attribués à la présence de corail rouge dénaturé au fil du temps.



**ARCHÄOMETRIE-ANALYSE  
AUF WEISSLICHEN DEKORATIONEN VON METALLISCHEN ARTEFAKTEN  
VON GOLASECCA: VORLÄUFIGE ERGEBNISSE**

**SCHLÜSSELWÖRTER:** Fibeln; Koralle; FT-IR und Raman-Spektroskopie;  
Röntgenbeugung; Rasterelektronenmikroskopie

## ZUSAMMENFASSUNG

Die ersten Ergebnisse eines Forschungsprojekts, das sich auf die archäometrische und multianalytische Untersuchung von weißlichen Dekorationen konzentrierte, die auf metallischen Ornamenten aufgebracht wurden, die sich auf die Golasecca-Kultur beziehen, werden hier vorgestellt. Die damit verbundenen Ergebnisse werden hoffentlich zu einem besseren Verständnis der alten Technologien führen und dabei helfen, die kulturellen Beziehungen zu definieren, die zwischen den alten europäischen Kulturen bestehen. Die Entwicklung und Anwendung eines zerstörungsfreien (oder mikro-) destruktiven analytischen Ansatzes – einschließlich Infrarot- und Raman-Spektroskopie, Röntgenbeugung und Rasterelektronenmikroskopie – erwies sich als sehr nützlich bei der Charakterisierung dieser Materialien, die im Allgemeinen dem Vorhandensein von Abbauprodukten rote Koralle zugeschrieben werden.



**ANÁLISIS ARQUEOMÉTRICO  
ACERCA DE LAS DECORACIONES DE PASTA BLANCA  
DE LOS ARTEFACTOS METÁLICOS DE GOLASECCA: RESULTADOS PRELIMINARES**

**PALABRAS LLAVE:** coral; difracción de rayos X; fíbulas; Microscopía electrónica de barrido; Espectroscopia FT-IR y Raman

## RESÚMEN

Presentación de los primeros resultados del proyecto de investigación arqueométrica multianalítica sobre la caracterización de decoraciones de campo de cuerpo blanco sobre ornamentos metálicos de la cultura Golasecca, para el análisis del desarrollo tecnológico y del sistema de interacciones culturales entre diferentes áreas culturales entre el norte y sur de Europa. El desarrollo y aplicación de un protocolo analítico totalmente no destructivo (o sólo microdestructivo), basado en espectroscopía Raman e Infrarroja, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, ha resultado de gran utilidad en la identificación exhaustiva de estos materiales, generalmente atribuidos a la presencia de coral rojo desnaturalizado con el tiempo.





## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- BENTE *et al.* 2015 = K. BENTE, A. KOENIG, F. DEHN, P. KRÜGER, R. WIRTH, D. HIRSCH, T. MÜNSTER, C. BERTHOLD, *Vergleichende computertomografische und elektronenmikroskopische Studien zu eisenzeitlicher Korallenziegel*, in *METALLA Sonderbd.*, 7, pp. 59-61.
- BENTE *et al.* 2017 = K. BENTE, C. BERTHOLD, M. KEUPER, A. GERDES, J. ANSORGE, A. KÖNIG, *Die Korallenperlenkette aus Greifswald von um 1300 - archäometrische Untersuchungen an Corallium rubrum aus einer mittelalterlichen Hansestadt*, in *Archäologische Berichte aus Mecklenburg-Vorpommern*, 24, pp. 69-79.
- BERRUTO *et al.* 2014 = G. BERRUTO, E. DIANA, R. GIUSTETTO, *Studio archeometrico di decorazioni campite in pasta bianca su reperti preistorici e protostorici*, in *La memoria del passato. Castello di Annone tra archeologia e storia* («Archeologia Piemonte», 2), a cura di M. VENTURINO GAMBARI, Alessandria, p. 237-254.
- BERRUTO *et al.* 2021 = G. BERRUTO, E. DIANA, R. GIUSTETTO, *Tesori del mare nella tecnologia antica. Indagine archeometrica sulle fibule in bronzo con inserti in corallo*, in *Villa del Foro. Un emporio ligure tra Etruschi e Celti* («Archeologia Piemonte», 8), a cura di M. VENTURINO, M. GIARETTI, Genova, pp. 551-559.
- CICOLANI, BERRUTO 2017 = V. CICOLANI, G. BERRUTO, *L'ornementation des fibules de la Ligurie interne. Typologie et archéométrie pour l'étude des faciès culturels de l'Italie nord-occidentale*, in *Production et proto-industrialisation aux âges du Fer*, Bordeaux, pp. 411-418.
- DE MARINIS 2000 = R.C. DE MARINIS, *Il corallo nella cultura di Golasecca*, in *Corallo di ieri, corallo di oggi*, Atti del Convegno (Ravello, Villa Rufolo, 13-15 dicembre 1996), a cura di J.P. MOREL, C. RONDI-COSTANZO, D. UGOLINI, pp. 159-175.
- FÜRST *et al.* 2016 = S. FÜRST, K. MULLER, L. GIANNI, C. PARIS, L. BELLOT-GURLET, C.F.E. PARE, I. REICHE, *Raman Investigation to Identify Corallium rubrum in Iron Age Jewelry and Ornaments*, in *Minerals*, 6, 56.
- GERDES *et al.* 2015 = A. GERDES, K. BENTE, C. BERTHOLD, *Sr- und B-isotopie zum korallendekor latene- und hallstatt zeitlicher fibeln und korrelierbare objecte*, in *METALLA Sonderbd.*, 7, pp. 47-48.
- GIUSTETTO *et al.* 2012 = R. GIUSTETTO, E. DIANA, G. BERRUTO, F. SILENZI, *Studio archeometrico di decorazioni campite in pasta bianca e rossa su ceramiche preistoriche piemontesi*, in *QuadAPiem*, 27, pp. 61-76.
- GIUSTETTO *et al.* 2013 = R. GIUSTETTO, G. BERRUTO, E. DIANA, E. COSTA, *Decorated prehistoric pottery from Castello di Annone (Piedmont, Italy): Archaeometric study and pilot comparison with coeval analogous finds*, in *JASc*, 40, pp. 4249-4263.
- PAULI 1971 = L. PAULI, *Studien zur Golasecca Kultur*, Heidelberg.
- PERONI *et al.* 1975 = R. PERONI, G.L. CARANCINI, P. CORETTI IRDI, L. PONZI BONOMI, A. RALLO, P. SARONIO MASOLO, F.R. SERRA RIDGWAY, *Studi sulla cronologia delle civiltà di Este e Golasecca*, Firenze.
- PERRIN 2000 = F. PERRIN, *L'origine de la mode du corail méditerranéen (Corallium rubrum L.) chez les peuples celtes: essai d'interprétation*, in *Corallo di ieri, corallo di oggi*, Atti del Convegno (Ravello, Villa Rufolo, 13-15 dicembre 1996), a cura di J.P. MOREL, C. RONDI-COSTANZO, D. UGOLINI, pp. 193-203.
- RUFFA 2010 = M. RUFFA, *Produzione metallurgica a S. Spirito-Gropello Cairoli (PV)*, in *NotAberg*, 18, pp. 99-131.
- SCHRICKEL, BENTE 2013 = M. SCHRICKEL, K. BENTE, *Bedeutung und Bedeutungsverlust roter Korallen: Archäologische und naturwissenschaftliche Studien zu eisenzeitlichen Fibeln.*, in *Rot - Die Archäologie Bekennt Farbe*, 5. Mitteldeutscher Archäologentag (Halle, Saale, 4-6 Oktober 2012), a cura di H. MELLER, C.-H. WUNDERLICH, F. KNOLL, pp. 341-352.
- SCHVOERER *et al.* 2000 = M. SCHVOERER, F. BECHTEL, P.H. N'GUYEN, J. CLASTRE, G. VILLENEUVE, *Repères afin de caractériser ou dater les coraux anciens*, in *Corallo di ieri, corallo di oggi*, Atti del Convegno (Ravello, 13-15 dicembre 1996), a cura di J.P. MOREL, C. RONDI-COSTANZO, D. UGOLINI, Bari, pp. 225-235.
- VIELZEUF *et al.* 2013 = D. VIELZEUF, J. GARRABOU, A. GAGNON, A. RICOLLEAU, J. ADKINS, D. GÜNTHER, K. HAMETNER, J.-L. DEVIDAL, E. REUSSER, J. PERRIN, *Distribution of sulphur and magnesium in the red coral*, in *Chemical Geology*, 355, pp. 13-27.
- VON ELES MASI 1986 = P. VON ELES MASI, *Le fibule dell'Italia settentrionale* («Prähistorische Bronzefunde», 14).