

Frammenti di vetro provenienti dallo scavo di Siponto (Foggia): caratterizzazione morfologica e chimico fisica

¹ Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università del Salento

² Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Bari

³ Dipartimento di Beni Culturali e Scienze del Linguaggio, Università degli Studi di Bari

Il presente lavoro dà avvio ad un progetto archeologico ed archeometrico, volto allo studio del materiale vitreo di età medievale della Puglia settentrionale. In particolare, l'attenzione è stata rivolta alla caratterizzazione chimico-fisica e morfologica di una serie di campioni vitrei, allo scopo di indagare gli aspetti tecnologici della produzione e le tipologie dei processi di alterazione in relazione alle condizioni di giacitura dei reperti.

La campionatura ha interessato un nucleo di materiale di età tardo-antica e medievale, proveniente dalle recenti campagne di scavo condotte nell'area del Parco Archeologico di Siponto (Manfredonia, Foggia), che hanno portato alla luce una serie di ambienti relativi all'ultima fase insediativa prima dell'abbandono della città antica nella seconda metà del XIII secolo¹. (Fig. 1)

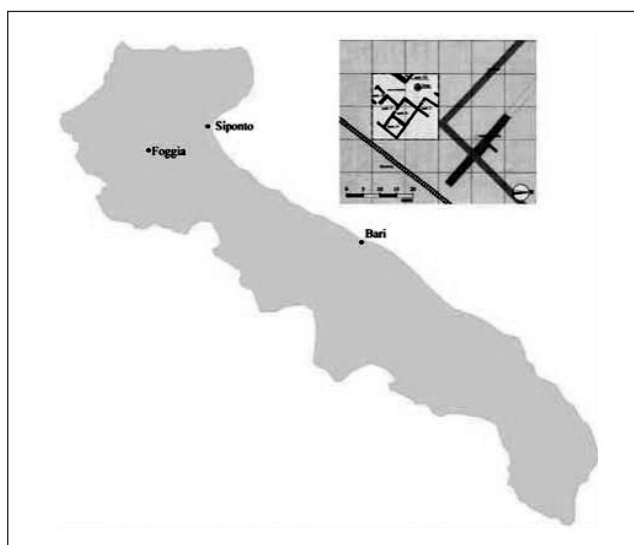


Fig. 1. Mappa relativa all'ubicazione della antica città di Siponto. In alto a destra è riportata la quadratura del sito

Sono stati selezionati quarantatré frammenti (si veda tabella), la maggior parte dei quali proveniente dall'ambiente II, in particolare da due battuti sovrapposti (l'US 110 che copre l'US 111) e dal riempimento (US 155) di una fossa circolare tagliata in un battuto precedente. Un esiguo numero, invece, appartiene agli strati più recenti di crollo dell'ambiente I (US 19-37 e 27) ed allo strato di accumulo (US 154) dell'ambiente IV.

Tabella

	colore	US	ambiente	oggetto	forma
28	Incolore	27	I	parete	n.id.
32	Giallo	19-37	I	collo	bottiglia
37	Verde	103	II	goccia	elemento ornamentale
38	Celeste	103	II	parete	bottiglia globulare
39	Giallo	103-110	II	bordo	bottiglia globulare
49	Giallo	110	II	collo	bottiglia globulare
51	Giallo	110	II	fondo	bicchiere
52	rosso opaco	110	II	parete	n.id.
98	Celeste	154	IV	bacchetta	bacchetta per unguenti
107	Celeste	155	II	bordo	bicchiere-lampada
109	Verde	155	II	piede	calice
128°	Giallo	100		parete	n.id.
129c	Celeste	100		parete	n.id.
34°	Rosa	100		parete	bottiglia globulare
35°	Giallo	100		fondo	bicchiere
35°	Incolore	103			coppa
35b	Giallo	100		fondo	bicchiere
40°	Incolore	103-110	II	fondo	bicchiere
40b	Incolore	103-110	II	fondo	bicchiere
41°	Incolore	103-110	II	fondo	bicchiere
41b	Incolore	103-110	II	fondo	bicchiere
42°	Incolore	111	II	bordo	bottiglia
44°	Rosa	111	II	collo	bottiglia
44b	Rosa	111	II	collo	bottiglia
44c	Rosa	111	II	collo	bottiglia
44d	Rosa	111	II	collo	bottiglia
45°	Giallo	110	II	parete	n.id.
45c	Giallo	110	II	parete	n.id.
47c	Incolore	110	II	parete	bicchiere
47d	Incolore	110	II	parete	bicchiere
47e	Incolore	110	II	parete	bicchiere
48°	Giallo	110	II	collo	bottiglia globulare
48b	Giallo	110	II	collo	bottiglia globulare
48c	Giallo	110	II	collo	bottiglia globulare
48d	Giallo	110	II	collo	bottiglia globulare
48f	Giallo	110	II	collo	bottiglia globulare
48h	Giallo	110	II	collo	bottiglia globulare
54°	Incolore	110	II	parete	finestra?
55°	Incolore	110	II	corpo	bottiglia globulare
55b	Incolore	110	II	corpo	bottiglia globulare
56°	Incolore	110	II	parete	n.id.
58°	Incolore	110	II	fondo	bottiglia globulare
58b	Incolore	110	II	fondo	bottiglia globulare

Parte sperimentale

Da ciascuno dei 43 reperti di vetro selezionati sono stati tagliati, tramite una punta di diamante, frammenti di poche centinaia di milligrammi, provvedendo poi ad asportare, con un panno diamantato, gli strati di patina formati in superficie in seguito a processi di alterazione, nel tentativo di minimizzare le possibili fonti di contaminazione. Successivamente i campioni sono stati lavati con acqua distillata in un bagno ad ultrasuoni, essiccati in stufa a 120°C ed, infine, ridotti in polvere fine con un mortaio di agata². Per effettuare le analisi ICP-AES e GF-AAS, i campioni sono stati dissolti con un attacco acido, utilizzando un forno a microonde MILESTONE MLS 1200 MEGA (FKV), secondo la procedura descritta da Mirti^{3;4}.

La composizione dei frammenti di vetro è stata determinata misurando i componenti maggioritari e minoritari e quelli in traccia.

In ogni campione sono stati determinati Cu, Ti, Zn, Co, Sn, Sr, Ba, Fe, Mn, Al, Ca, Na, K e Mg con la Spettroscopia Atomica ad Emissione in Plasma Induttivamente Accoppiato (ICP-AES). Per le determinazioni analitiche è stato usato uno spettrometro Varian Liberty 110, alimentato da un generatore a radiofrequenza che opera a 27.12 MHz. Per migliorare i limiti di rivelabilità della tecnica ICP-AES è stato usato un nebulizzatore ad ultrasuoni.

Cinque elementi (V, Cr, Ni, Pb e Sb) sono stati determinati tramite Spettroscopia in Assorbimento Atomico da Fornetto di Grafite con correzione del fondo ad effetto Zeman (GF-AAS). È stato utilizzato il protocollo STPF.

Per la caratterizzazione morfologica è stato usato un microscopio elettronico a scansione (SEM) correlato con un sistema Oxford di rivelazione a raggi-X (EDX).

Risultati e discussione

Caratterizzazione composizionale dei frammenti vitrei

I risultati delle analisi composizionali dei vetri selezionati hanno rivelato la presenza di tre ossidi quali componenti maggioritari: SiO₂, Na₂O e CaO; pertanto i campioni possono essere classificati come vetri silico-sodico-calcici.

Lo studio degli elementi composizionali dei vetri può essere di fondamentale importanza per identificare l'origine delle materie prime, quarzo e alcali, utilizzate nella loro produzione⁵. Le due possibili fonti del quarzo, infatti, ciottoli frantumati e sabbia, differiscono significativamente nella loro composizione chimica, in quanto introducono nella miscela

differenti quantità di ossido di alluminio e ossido di calcio⁶. Occorre tenere presente, però, che tale distinzione deve essere effettuata prendendo in considerazione soprattutto il contenuto di ossido di alluminio, poiché l'ossido di calcio può essere introdotto non solo tramite la sabbia, ma anche con l'uso delle ceneri di piante come fonte di alcali. Esso, quindi, diviene un elemento discriminante nel momento in cui è stato utilizzato come fondente il natron.

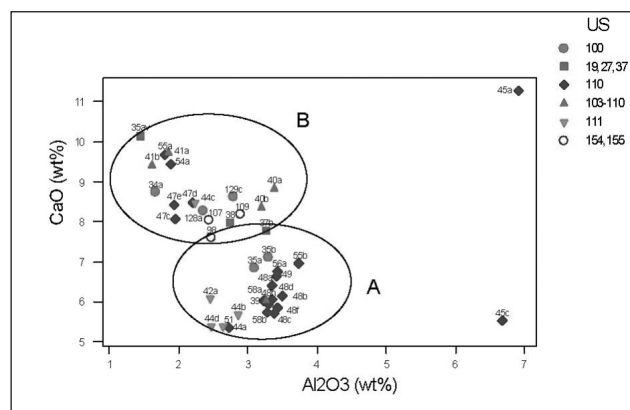


Grafico 1. Contenuto di CaO e Al₂O₃ nei vetri analizzati

Tipicamente le sabbie contengono dal 2-18% di ossido di calcio e dall'1-4% di ossido di alluminio⁷. Queste concentrazioni sono conformi con quelle osservate nei campioni vitrei analizzati (grafico 1), in cui la percentuale in peso degli ossidi di calcio e di alluminio variano rispettivamente fra il 5-11% e l'1-7%. Ciò lascia supporre l'uso della sabbia come fonte del quarzo. Le ellissi di isoprobabilità, disegnate in figura, definiscono i confini dei gruppi e corrispondono al limite di confidenza pari a 95%. Il gruppo a più bassa wt% di CaO ha una concentrazione media di 6,03 ± 1,4%; il gruppo a più alta wt% di CaO ha una media di 8,56 ± 0,7.

Questi due clusters si differenziano anche in base al contenuto di ferro, alluminio e titanio: precisamente il primo mostra una più bassa concentrazione degli elementi, il secondo una percentuale più alta. Ciò può essere attribuito all'uso di differenti tipi di sabbie, caratterizzate dalla presenza di una minore o maggiore quantità di minerali contaminanti.

È possibile, inoltre, identificare differenti tecniche fusorie in base al tenore degli ossidi di potassio e di magnesio. Le due possibili fonti di alcali, infatti, natron (evaporite ricca di Na₂CO₃) e plantashes (ceneri di piante del deserto o delle coste mediterranee), differiscono significativamente nella composizione chimica: le plantashes, a differenza del natron che contiene poche impurità, introducono nella miscela oltre al sodio, numerosi altri elementi, tra cui appunto il potassio, il magnesio e in parte anche il calcio. Il Grafico

2 mostra ancora una volta la distinzione in due gruppi composizionali: i vetri con basso K e basso Mg e i vetri con alto K e alto Mg. I primi sono stati realizzati usando come fondente una miscela di natron e sabbia silico-calcica con la giusta proporzione di silice e calcio, composizione tipica dell'età romana⁸; i secondi fondendo una miscela di ceneri di piante costiere e silice pura, composizione prevalente nel II millennio a.C. e nel mondo islamico⁹.

Nei frammenti 98, 107, 109, a base natron, e 55b, 54a, a base di ceneri di piante, caratterizzati da un moderato contenuto di Fe_2O_3 , si riscontra la presenza in traccia di alcuni elementi: rame, antimonio e piombo. L'antimonio veniva usato in età romana come opacizzante (microcristalli di antimoniato di calcio) o decolorante per ottenere un tipo di vetro chiaro e trasparente, così come il rame e il piombo venivano aggiunti intenzionalmente alla miscela fusa per dare al vetro una colorazione verde scuro o blu chiaro dovuti rispettivamente agli ioni $Cu(I)$ o $Cu(II)$. Tuttavia le concentrazioni di questi elementi nei campioni analizzati sono così basse da non poter trovare una giustificazione tecnologica; una spiegazione più plausibile, invece, collega la loro presenza alla pratica assai diffusa di riciclare vetri antichi colorati e/o opachi.

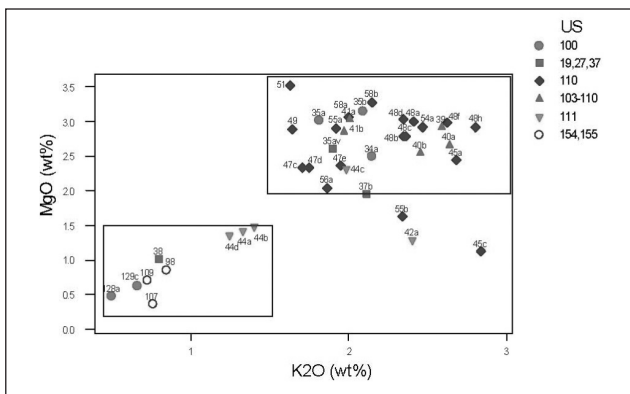


Grafico 2. Contenuto di MgO e K_2O nei campioni analizzati. Le due aree evidenziate si riferiscono ai vetri prodotti utilizzando il natron e le ceneri delle piante quali fluidificanti

Nello sviluppo di una vasta gamma di colori, un ruolo importante è giocato dal ferro e dal manganese, introdotti nella miscela vetrosa tramite la sabbia e il modificante oppure aggiunti intenzionalmente per ottenere particolari tonalità di colore, e dalle condizioni riducenti o ossidanti dell'atmosfera della fornace.

Il Grafico 3 riporta l'andamento dell'ossido di manganese e di ferro. Come si può notare i campioni analizzati hanno contenuti di Fe_2O_3 o MnO , o di entrambi, prossimi all'1%, suggerendo l'ipotesi di un'aggiunta non intenzionale alla miscela vitrea¹⁰.

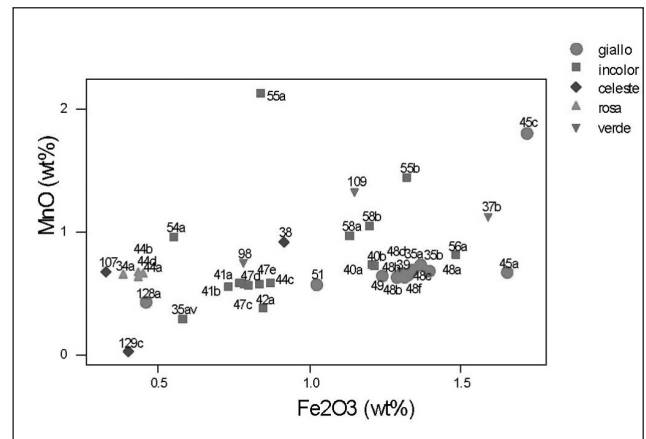


Grafico 3. Contenuto di MnO e Fe_2O_3 nei campioni analizzati

Similmente all'allumina, infatti, le impurità di ossidi di ferro e titanio presenti nei vetri derivano da minerali quali plagioclasti, pirossene e ilmenite, inclusi nella sabbia^{11,12,13}. Ciò è confermato dalla forte correlazione tra Fe e Ti, i cui rapporti atomici, Ti/Fe , oscillano tra 0.08 e 0.23.

L'alto contenuto di manganese e il valore del rapporto di Mn/Fe nei campioni 34a, 44a, 44b, 44c e 44d spiegano da soli il colore rosa del primo frammento e il colore rosso-porpora dei restanti. In maniera analoga, l'alto rapporto Mn/Fe nel campione 32 (Mn/Fe 1.7) e quello discretamente alto nei campioni 128a, 45a, 45c e 109 determina il colore giallo del primo e giallo-verde degli altri, entrambi dovuti all'ossidazione del ferro da parte del manganese. La differente tonalità cromatica di questi frammenti, nonostante il loro simile rapporto Fe/Mn , trova spiegazione nelle differenti condizioni dell'atmosfera della fornace. Similmente, il basso rapporto Fe/Mn (0.07) nel campione 129c spiega il suo colore blu.

Il basso rapporto Fe/Mn nei campioni 35a, 35b, 39, 48a, 48b, 48c, 48d, 48f, 51, 49 e 45a indica che il loro colore giallo è stato ottenuto sfruttando la presenza di un agente ossidante alternativo al manganese; in questi casi, il controllo dell'atmosfera della fornace diviene cruciale per determinare il colore finale dei vetri.

Il colore blu dei frammenti 98 e 38, invece, è giustificato dalla presenza in essi di una più alta concentrazione di rame e cobalto, importanti agenti coloranti utilizzati dall'industria vetraria dell'antichità.

Caratterizzazione morfologica

Il vetro archeologico è raramente rinvenuto nel suo stato originale; esso, infatti, in un lasso di tempo piuttosto ampio, viene alterato da differenti fattori esterni.

Le osservazioni SEM condotte sulla superficie dei reperti a contatto con l'ambiente esterno rivelano la presenza di alterazioni dovute ad agenti chimici e fisici^{14,15,16}.

La Fig. 2a, relativa al campione 35, evidenzia tali strutture lamellari, facilmente staccabili. Inoltre, la patina di degrado presenta inclusioni cristalline e formazioni dendridiche, identificate tramite mappatura a raggi-X. In particolare, la presenza simultanea di Mn, Fe, Ba, O nelle formazioni dendridiche permette di supporre la formazione di psylomelano, mentre il C e il Ca presenti nelle inclusioni indicano la formazione di carbonato di calcio.

Tale situazione è tipica dei frammenti vitrei a base plantash.

Una situazione differente si riscontra nei frammenti a base natron. La Fig. 2 b, relativa al frammento 34, evidenzia una patina superficiale meno stratificata e priva di inclusioni e crescite dendridiche.

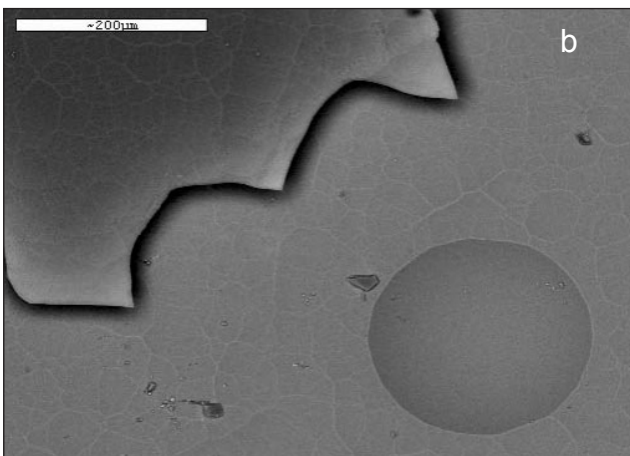


Fig. 2. a) tipico esempio di strutture lamellari, facilmente staccabili, presenti nei campioni a base plantash;
b) tipico esempio di strutture lamellari presenti nei campioni a base natron

Conclusioni

I dati analitici esposti consentono di avanzare in via del tutto preliminare alcune considerazioni relative agli aspetti tecnologici impiegati, che trovano conferma nella lettura della sequenza stratigrafica del sito.

In base alla loro composizione, costituita prevalentemente da SiO_2 , Na_2O e CaO , i frammenti si classificano come vetri silico-sodico-calcici. E' possibile evidenziare l'uso di due differenti tipi di sabbie: quello a più alto tenore in calcio e a minor contenuto di minerali contaminanti nei frammenti provenienti dalle US 19, 27, 37, 103, 154 e 155 e quello a più basso tenore in calcio e a maggior contenuto di minerali nei frammenti delle US 110 e 111. Può essere indicativo il fatto che i frammenti del primo gruppo appartengano a unità stratigrafiche (crolli e riempimenti) in cui i reperti possono essere anche residui; mentre quelli del secondo gruppo, relativi a battuti in calcarenite, possono essere in giacitura primaria. I frammenti provenienti dall'US 100 (strato umifero) si ripartiscono tra i due gruppi.

La lettura dei dati relativi alle due possibili fonti di alcali, natron e plantashes, trova analogia conferma nel processo di stratificazione: infatti, la presenza del natron è sempre riferibile ai contesti dove i reperti possono essere in giacitura secondaria. Altresì la stessa motivazione si adatta alla presenza dell'antimonio, che trova giustificazione nella pratica assai diffusa di riciclare vetri antichi.

Per quanto riguarda il colore, i risultati finora ottenuti confermano le modalità già note per il raggiungimento delle tonalità desiderate attraverso la presenza di ferro e manganese e l'opportuno controllo delle condizioni di cottura della fornace. Rivelano, inoltre, l'aggiunta volontaria di altri importanti agenti coloranti usati nell'antichità, quali rame e cobalto.

La differente composizione chimica dei frammenti a base natron e base plantash determina inoltre un diverso comportamento nella formazione dello strato di degrado. Infatti, i primi presentano patine meno stratificate e con minori inclusioni e crescite dendridiche, dimostrando in questo modo una maggiore resistenza agli attacchi di agenti chimico-fisici.

Note

¹ Cfr. LAGANARA FABIANO 2003; FINZI - PALOMBELLA 2003.

² MIRTI *et al.* 2001.

³ MIRTI *et al.* 2000.

⁴ Si rinvia alla nota 3.

⁵ TITE - SHORTLAND 2003.

⁶ SAYRE - SMITH 1974.

⁷ TURNER 1956.

⁸ VERITÀ - RENIER - ZECCHIN 2002.

⁹ VERITÀ - TONINATO 1990.

¹⁰ HENDERSON 1985.

¹¹ DEER - HOWIE - ZUSSMAN 1966.

¹² BEZBORODOV 1975; MIRTI *et al.* 2000.

¹³ HENDERSON 2000.

¹⁴ SPRINGER *et al.* 1990.

¹⁵ ZARZYCKI 1981.

¹⁶ TOURAY *et al.* 1981.

Riferimenti bibliografici

BEZBORODOV, M.A. (1975), *Die Chemie und Technologie der Antiken und Mittelalterlichen Glaser*, Philipp von Zabern, Ma.

DEER, W.A. - HOWIE, R.A. - ZUSSMAN, J. (1966), *An introduction to the rock forming minerals*, Longman, Harlow.

FINZI, G. - PALOMBELLA, R. (2003), *Manfredonia (FG), Siponto*, in "Taras", notiziario delle attività di tutela, XXIII, 1-2, pp. 244-247.

HENDERSON, J. (1985), *The raw materials of early glass production*, in "Oxford Journal of Archaeology", 4, pp. 267-291.

HENDERSON, J. (2000), *The science and archaeology of materials*, London.

LAGANARA FABIANO, C.A.M. (2003), *Siponto Medievale. I dati delle ricerche più recenti*, in *Atti del VI Convegno di Studi su "Siponto e Manfredonia nella Daunia"* (Manfredonia - Palazzo dei celestini, 13 settembre 2003), Società di Storia Patria della Puglia, Manfredonia, pp. 19-28.

MIRTI, P. - LEPORA, A. - SAGUI, L. (2000), *Scientific analysis of seventh-century glass fragments from the Crypta*

Balbi in Rome, in "Archaeometry", 42, 2, pp. 359-374.

MIRTI, P. - DAVIT, P. - GULMINI, M. - SAGUI, L. (2001), *Glass fragments from the Crypta Balbi in Rome: the composition of eight-century fragments*, in "Archaeometry", 43, 4, pp. 491-502.

SAYRE, E.V. - SMITH, R.W. (1974), *Analytical studies of ancient Egyptian glass*, in *Recent advances in the science and technology of materials: volume 3* (ed. A. Bishay), pp. 47-70, Plenum Press, New York.

SPRINGER, D. - BACH, H. - MEISEL, W. - GUTLICH, P.G. (1990), in "J. Non-Cryst. Solids", 126 p. 111.

TITE, M.S. - SHORTLAND, A.J. (2003), *Production technology for copper and cobalt-blue vitreous materials from the New Kingdom site of Amarna-a reappraisal*, in "Archaeometry", 45, 2, pp. 285-312.

TOURAY, J.C. - THOMASSIN, J.H. - BAILLIF, P. - SCHERRER, S. - NAUDIN, F. - FOURNIER, P. - CHAMPOMIER, F. (1981), *Verres*, in "Refract.", 35, p. 80.

TURNER, W.E.S. (1956), *Studies in ancient glass and glassmaking processes. Part V. Raw materials and melting processes*, in "Journal of the Society for Glass Technology", 40, pp. 277-300.

VERITÀ, M. - RENIER, A. - ZECCHIN, S. (2002), *Chemical analyses of ancient glass findings excavated in the Venetian lagoon*, in "Journal of Cultural Heritage", 3, pp. 261-271.

VERITÀ, M. - TONINATO, T. (1990), *A comparative analytical investigation on the origins of the Venetian glassmaking*, in "Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro", 20, pp. 169-175.

ZARZYCKI, J. (1981), *Verres*, in "Refract.", 35, (1), p. 21.

