

*E. Di Filippo Balestrazzi\* A. Maddalena\*\* e G. Principi\*\**

OFFICINE DI LUCERNE DI AQUILEIA:  
CARATTERIZZAZIONE FISICO - CHIMICA

*1. Introduzione*

Nello studio dei reperti archeologici vengono spesso impiegate in laboratori specializzati tecniche fisico-chimiche anche molto sofisticate, a complemento dei criteri fondamentali basati sulle considerazioni stilistiche, sulla sistematica negli scavi e sullo studio dei documenti disponibili<sup>(1)</sup>. È così possibile ottenere informazioni oggettive, per esempio, sulla data di fabbricazione di un oggetto, sulla sua provenienza, sul luogo di origine del materiale base ed anche sui dettagli del processo di fabbricazione. Gli archeologi utilizzano questi dati per valutare gli sviluppi dei legami culturali e commerciali fra comunità e la conseguente diffusione delle tecnologie.

Per le datazioni la tecnica più utilizzata è quella basata sulla termoluminescenza<sup>(2)</sup>. La provenienza di un dato oggetto si può ottenere in base alla sua composizione chimica, da paragonare con quella di un opportuno riferimento. Sui metodi classici di analisi per via umida (limitati per precisione e per la necessità di quantitativi consistenti di materiale da analizzare) prevalgono, per l'individuazione dei singoli elementi anche se presenti solo in piccole tracce, tecniche più sofisticate quali la fluorescenza di raggi X<sup>(b)</sup>, l'assorbimento atomico<sup>(c)</sup> e l'attivazione neutronica<sup>(d)</sup>. La composizione chimica di microscopiche porzioni di materiale può essere ottenuta con una microsonda<sup>(e)</sup>. Analisi morfologiche e strutturali quali la microscopia ottica ed elettronica, l'analisi termica differenziale<sup>(f)</sup>,

(\*) Istituto di Archeologia, Università di Padova, Piazza Capitaniato 7, 35100 Padova.

(\*\*) Istituto di Chimica Industriale, Università di Padova, Via Marzolo 9, 35100 Padova.

(1) N. CUOMO DI CAPRIO, *La ceramica in archeologia*, Ed. L'erma di Bretschneider, Roma 1985.

la diffrattometria di raggi X<sup>(8)</sup> e, quando applicabile, la spettroscopia Mössbauer<sup>(h)</sup>, possono far luce sulle questioni riguardanti le tecnologie di fabbricazione.

Le metodologie menzionate sono purtroppo quasi sempre distruttive e possono essere quindi utilizzate solo se si dispone di frammenti a perdere del materiale da studiare. La letteratura è comunque ricca di queste applicazioni; di alcune di esse riporteremo nel seguito qualche esempio, per illustrarne le potenzialità in vista del loro uso in un programma di ricerca, combinato fra gli Istituti di Archeologia e di Chimica Industriale dell'Università di Padova (in quest'ultimo sono disponibili gran parte delle tecniche menzionate), su materiale ceramico reperito nella zona archeologica di Aquileia.

## 2. Sorgente di argilla per ceramica romana di Colonia

L'attivazione neutronica è stata utilizzata da Hancock<sup>(2)</sup> per chiarire l'origine della materia prima utilizzata nella fabbricazione della ceramica romana di Colonia. Malgrado fosse noto che questa ceramica era stata fabbricata all'epoca proprio a Colonia, non era ancora stato stabilito con chiarezza quale fosse la sorgente dell'argilla utilizzata. La più plausibile era una cava in una località nelle vicinanze, che, esaurita all'inizio di questo secolo, era stata successivamente sommersa. Fortunatamente si disponeva di manufatti prodotti a Colonia fino all'inizio del diciannovesimo secolo utilizzando, d'accordo con documenti dell'epoca, l'argilla della cava in questione. È stata quindi eseguita un'analisi comparativa fra pezzi di questa più moderna produzione e frammenti di ceramiche di epoca romana, sottoponendo i campioni all'irraggiamento neutronico con il reattore SLOWPOKE dell'Università di Toronto, Canada. Senza entrare nei dettagli, basti dire che è stato possibile stabilire, mediante correlazioni fra le concentrazioni di alcuni degli elementi presenti, la validità dell'ipotesi menzionata.

(2) R.G.V. HANCOCK, «*Archaeometry*» 26 (1984) 210.

### 3. *Caratterizzazione di ceramiche antiche della penisola Iberica*

Un interessante lavoro di Gancedo ed al. (3) su ceramiche iberiche del quarto secolo a.C. è un tipico esempio dell'utilità della combinazione di vari metodi di indagine (diffrattometria di raggi X, microscopia ottica in trasmissione, assorbimento atomico e spettroscopia Mössbauer) per identificare gli aspetti generali della tecnica di fabbricazione. I campioni provenivano dallo stesso livello archeologico di Lora del Rio (Siviglia) ed erano stati ben differenziati in tre tipi:

P (painted) torniti, color cuoio e pitturati con strisce rossastre;

G (grey) torniti, color grigio e ben levigati;

H (handmade) dall'apparenza rozza, con grosse inclusioni e un colore variante dal giallastro al rossastro.

L'analisi mediante assorbimento atomico ha indicato che i campioni P e G erano fatti con argilla calcarea (essendo il contenuto di CaO circa il 7%, superiore a quel 5% generalmente considerato come limite inferiore per classificare un'argilla come calcarea) probabilmente della stessa provenienza. Per i campioni H, invece, era stata utilizzata argilla non calcarea (contenuto di CaO circa al 2%); la maggiore disomogeneità di composizione in questi campioni è stata imputata alla presenza delle grosse inclusioni.

L'analisi mineralogica mediante diffrattometria di raggi X ha evidenziato forti differenze nel contenuto di mica e calcite nei campioni P e G rispetto ai campioni H, che erano molto più ricchi in mica e non contenevano calcite.

La spettroscopia Mössbauer è stata utilizzata principalmente per misurare il rapporto fra ioni ferrosi e ferrici e per determinare il numero di siti cristallini degli ioni ferrosi. Queste informazioni sono preziose per risalire alle condizioni di cottura dei manufatti (temperatura del forno, atmosfera più o meno riducente, ecc.) a partire dalla composizione del materiale impiegato.

Le micrografie ottiche hanno permesso di attribuire la presenza di notevoli quantità di calcite in alcuni campioni al materiale originale (caratterizzato da calcite primaria) e non alle condizioni di cottura (che possono produrre calcite secondaria).

(3) J.R. GANCEDO, M. GARCIA, A. HERNANDEZ-LAGUNA, C. RUIZ-GARCIA e J. PALOMARES, *Archaeometry* 27 (1985) 75.

Questa articolata ricerca ha portato alle seguenti conclusioni:

- 1) I valori del rapporto fra ioni ferrosi e ferrici trovati mediante spettroscopia Mössbauer implica l'uso di una atmosfera fortemente riducente nei campioni G e condizioni meno riducenti in un forno a scarsa ventilazione per i campioni P.
- 2) La temperatura di cottura doveva essere inferiore agli 850 °C.
- 3) Le ceramiche di tipo P e G erano fatte con lo stesso tipo di argilla e probabilmente con argilla calcarea della stessa cava.
- 4) Le ceramiche di tipo H erano fatte con argilla non calcarea.

#### 4. Utilizzazione della spettroscopia Mössbauer (4)

È già stato accennato nel paragrafo precedente al contributo che può dare questa tecnica.

La spettroscopia Mössbauer è utilizzata, nel caso delle argille e dei loro derivati per cottura, per ottenere un quadro dettagliato della chimica del ferro (una certa quantità di ferro è sempre presente nelle argille) e può fornire una molteplicità di informazioni:

- a) costituzione della argille vergini;
- b) trasformazioni di fase nelle argille come conseguenza, per una data composizione, della cottura a temperature e in atmosfere diverse;
- c) caratterizzazione strutturale degli ossidi di ferro contenuti nei cotti;
- d) dimensione delle particelle di ossidi, anche in funzione delle tecniche di cottura e di effetti di invecchiamento.

In un fondamentale lavoro Maniatis et al. (5) hanno studiato l'effetto del contenuto di calcio sulle trasformazioni degli ossidi di ferro nella cottura delle argille. Lo scopo era in particolare di ottenere dati su argille cotte da paragonare con quelli di ceramiche antiche, e pertanto i campioni erano stati raccolti da siti noti per essere stati attivi in epoche archeologiche.

I risultati mostrano chiaramente che l'argilla si comporta alla cottura in modo diverso a seconda del contenuto di calcio. Infatti,

(4) Per una descrizione elementare delle potenzialità e dei limiti di questa tecnica si veda, p.e.: S. Calogero, «*Archeologia Veneta*», III (1980) 195.

(5) Y. MANIATIS, A. SIMOPOULOS e A. KOSTIKAS, «*J. Am. Ceram. Soc.*» 64 (1981) 263.

mentre nei campioni delle argille calcaree (contenuto di CaO maggiore del 5%) e non calcaree la dimensione delle particelle di ossidi di ferro subisce un aumento al riscaldamento a 700° C, a temperature maggiori, fino a 1080° C, la dimensione continua a crescere nelle argille non calcaree e invece decresce nelle calcaree. Questo diverso comportamento è stato attribuito alla formazione di una microstruttura vetrosa stabile grazie alla presenza di alluminosilicati di calcio nel caso delle argille calcaree, che impedisce l'ulteriore crescita degli ossidi di ferro. Nelle argille non calcaree, invece, si ha un processo continuo di vetrificazione che favorisce la separazione delle fasi e la crescita degli ossidi di ferro.

Sulla base di dati del tipo ora riportato, molti lavori di caratterizzazione di terraglie e ceramiche antiche sono stati eseguiti in anni abbastanza recenti e continuano ad apparire nella letteratura. In una recente rassegna dovuta a Longworth<sup>(6)</sup> si parla, fra l'altro, di misure su ceramiche Micenee e Minioche della tarda età del bronzo<sup>(7)</sup>, su reperti del Turkestan Iraniano (circa 3000 a.C.)<sup>(8)</sup>, su tegole giapponesi del 900 a.C.<sup>(9)</sup> e su ceramiche egiziane di Tebe (circa 2000 a.C.)<sup>(10)</sup>.

Per mezzo di una particolare variante di questa tecnica, metodologicamente non distruttiva, possono anche essere eseguiti studi sulle caratteristiche superficiali dei reperti (vernici, smalti, diversità strutturale fra la superficie e l'interno, ecc.). Interessanti risultati sono stati ottenuti su frammenti etruschi di Cerveteri, che presentavano una superficie nera lucente e un corpo rossastro<sup>(11)</sup> e su campioni indiani con vernice grigia<sup>(12)</sup>.

<sup>(6)</sup> G. LONGWORTH, *Studies of ceramics and archaeological materials*, in: Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry, ed. G. J. Long, Plenum Press, N.Y. 1985, pp. 511-526.

<sup>(7)</sup> A. KOSTIKAS, A. SIMOPOULOS e N.H.J. GANGAS, «*J. Phys.*» (Paris) 35 (1974) C6-537.

<sup>(8)</sup> R. BOUCHEZ, J.M.D. COEY, R. COUSSEMENT, K.P. SCHMIDT, M. VAN ROSUM, J. APRAHAMIAN e J. DESHAYES, *J. Phys.* (Paris) 35 (1974) C6-541.

<sup>(9)</sup> T. TOMINAGA, M. TAKEDA, H. MABUCHI e Y. EMOTO, «*Archaeometry*» 20 (1978) 135.

<sup>(10)</sup> G. LONGWORTH e R. ATKINSONS, in: *Mössbauer spectroscopy and its chemical applications*, *Adv. Chem.* 194 (1981) 101.

<sup>(11)</sup> G. LONGWORTH e S.E. WARREN, «*Nature*» 255 (1975) 655.

<sup>(12)</sup> G. LONGWORTH e M.S. TITE, «*J. Phys.*» (Paris) 40 (1979) C2-460.

## 5. Alcune misure preliminari

Test preliminari di fluorescenza e diffrazione di raggi X e di spettroscopia Mössbauer sono stati eseguiti su reperti provenienti dal fondo Lanari di Aquileia. I campioni appartengono a due serie di lucerne che si distinguono per colore e forma: il campione A, costituito da frammenti di oggetti che si suppone fabbricati in loco e il campione B, costituito da frammenti di oggetti che, per le diversità macroscopiche riscontrate, si possono supporre provenienti da un'altra fornace e utilizzati come modello per quelli della prima serie. I frammenti sono stati macinati finemente in un mortaio di agata per poterli utilizzare per le prove.

In Tab. 1 sono riportate le concentrazioni degli elementi nei due campioni ottenute mediante le misure di fluorescenza di raggi X. La maggior diversità fra i due campioni si ha nel contenuto di calcio: 11.1% per il campione A e 5.5% per il campione B, quest'ultimo al limite per considerare calcarea l'argilla utilizzata per la fabbricazione del manufatto. Le concentrazioni degli altri elementi nei due campioni non si discostano di molto.

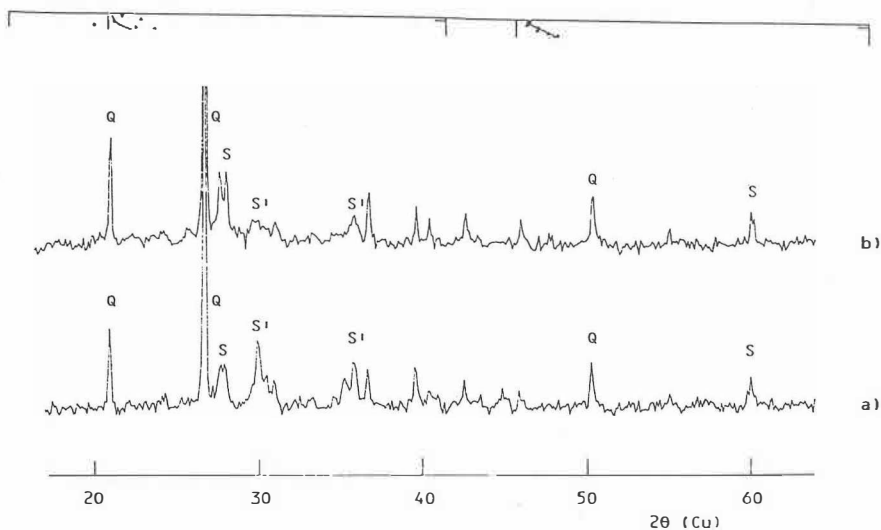


Fig. 1 - Diffattogrammi dei due campioni A e B di lucerne di Aquileia (v. testo). Sono evidenziate le riflessioni principali del quarzo (Q) e dei silicati misti di Al e Mg (S) e dei silicati contenenti Fe (S').

I diffattogrammi, ottenuti con la radiazione Cu-K $\alpha$ , sono mostrati in Fig. 1. Anche qui non si notano grandi diversità fra i due campioni, tranne che per un maggiore apporto nel campione A dei picchi S', attribuiti ad un silicato misto contenente ferro; i picchi S

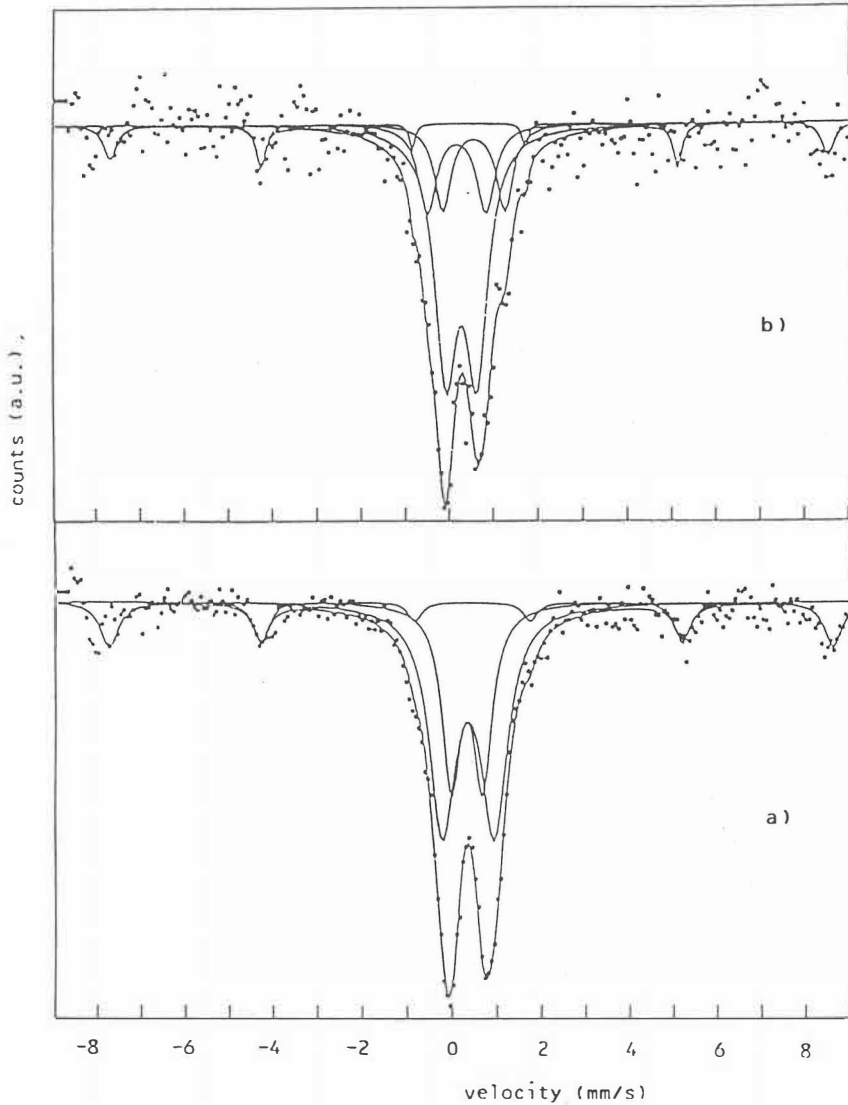


Fig. 2 - Spettri Mössbauer dei due campioni di Fig. 1 in cui sono evidenziati i contributi delle varie componenti spettrali (v. testo).

sono stati attribuiti a silicati misti di calcio e magnesio, e i picchi Q al quarzo.

Le indicazioni ottenibili dagli spettri Mössbauer di Fig. 2 sono, sulla base dei parametri spettrali riportati nella Tab. 2:

- a) atmosfera non riducente utilizzata nel forno per il campione A, data l'assenza di ioni  $Fe^{2+}$ ;
- b) atmosfera leggermente riducente utilizzata nel forno per il campione B (circa 12% di  $Fe^{2+}$ );
- c) temperatura del forno intorno ai 900 °C per entrambi i campioni (dal valore dello sdoppiamento quadrupolare dei doppietti del  $Fe^{3+}$ , sulla base dei dati in <sup>(5)</sup>);
- d) presenza di particelle di ossidi di ferro di medie dimensioni.

Sebbene i dati finora ottenuti non siano conclusivi, si può avanzare l'ipotesi che le lucerne delle due serie individuate siano state fabbricate con argilla della stessa cava, magari estratta a livelli diversi, e che le condizioni di cottura fossero abbastanza simili per temperatura, ma diverse per atmosfera. Sono in corso misure su campionature più vaste per ottenere o meno una conferma di quanto sopra.

<sup>(a)</sup> *La termoluminescenza* è basata sul fatto che alcune sostanze cristalline presenti nelle ceramiche (quarzo, calcite, feldspati, ecc.) sono sensibili alle radiazioni emesse da impurezze radioattive contenute nell'argilla utilizzata per il manufatto e nel terreno di sepoltura; esse «accumulano» la radiazione assorbita e come conseguenza emettono una debole luminosità quando vengono riscaldate a bassa temperatura (da 300 a 400° C). Durante la manifattura l'argilla subisce un riscaldamento che libera l'energia di termoluminescenza accumulata precedentemente (anno zero) e pertanto la misura dell'intensità di termoluminescenza del reperto può essere correlata alla sua età archeologica.

<sup>(b)</sup> *La spettrometria della fluorescenza di raggi X* è usata per l'analisi qualitativa e quantitativa degli elementi nei materiali mediante la misura dell'intensità e della lunghezza d'onda della radiazione X caratteristica emessa dai singoli atomi di un campione. L'emissione di raggi X del campione è generalmente originata dall'irraggiamento con altri raggi X, ma possono essere usate anche altre radiazioni (gamma, elettroni, ecc.). La tecnica è utile per tutti gli elementi, ec-



cettuati quelli molto leggeri, e la sensibilità può arrivare a poche parti per milione.

(<sup>c</sup>) *L'assorbimento atomico* è basato sull'assorbimento di radiazione luminosa di una certa lunghezza d'onda da parte degli atomi del campione: l'assorbimento che si registra è proporzionale alla concentrazione dell'elemento che la produce, disciolto opportunamente in una soluzione. Il metodo presenta alcune limitazioni, pur permettendo una elevata sensibilità (parti per milione).

(<sup>d</sup>) *L'attivazione neutronica* si compie sottoponendo il campione ad un flusso intenso di neutroni (proveniente da un reattore nucleare) in modo che gli atomi costituenti il campione si trasformino in un isotopo dello stesso od altro elemento, generalmente radioattivo. Misurando la radioattività così prodotta nel campione si può risalire alla composizione ricercata. La sensibilità è elevatissima, cioè sono rilevabili elementi presenti anche solo in piccolissime tracce.

(<sup>e</sup>) *La microsonda*, generalmente associata ad un microscopio elettronico a scansione, permette l'analisi chimica di piccolissime aree di un campione (inferiori al micrometro) individuate col microscopio: un sottile fascio di elettroni viene fatto incidere sull'area di interesse da cui viene emessa radiazione X caratteristica degli elementi presenti e della loro concentrazione. È anche quindi possibile lo studio della distribuzione di un particolare elemento nelle diverse parti del campione. Elementi leggeri quali boro, azoto e carbonio sono rilevabili con difficoltà, a meno che non si usino particolari accorgimenti strumentali e metodologici.

(<sup>f</sup>) *L'analisi termica differenziale* permette indagini strutturali (distruttive) su campioni (bastano quantità anche inferiori ai 50 mg di materiale) riscaldati o raffreddati in modo controllato. L'apparizione di particolari segnali, collegata allo svolgersi di trasformazioni di fase, consente l'analisi mineralogica del campione. È necessaria una rigida standardizzazione non solo per l'analisi quantitativa, ma anche per una semplice analisi qualitativa.

(<sup>g</sup>) *La diffrazione di raggi X* si basa sul fatto che la regolare disposizione degli atomi nei cristalli produce la diffusione di una radiazione X incidente secondo direzioni ben definite e caratteristiche di

ogni tipo di cristallo. Poiché un campione mineralogico è costituito da un gran numero di piccoli cristalli diversi, un suo diffrattogramma consente l'identificazione delle fasi cristalline presenti e, anche se entro certi limiti, una loro quantificazione.

(<sup>b</sup>) *La spettroscopia Mössbauer* è una tecnica relativamente recente ed è basata sull'assorbimento risonante di raggi gamma nucleari. È largamente applicata a materiali contenenti atomi di ferro, sul cui intorno chimico si possono così conoscere una quantità di dettagli quali lo stato di ossidazione, la simmetria reticolare, l'ordinamento magnetico, ecc.

### *Ringraziamenti*

Si ringrazia la dottoressa I. Caliri del Centro Grandi Apparecchiature Scientifiche (CUGAS) per le misure di fluorescenza di raggi X.

**Tabella 1** - Composizione chimica dei campioni ottenuta con fluorescenza di raggi X (% in peso dei costituenti come ossidi).

	A	B
Mno	0.2	0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.7	6.7
Ni <sub>2</sub> O	0.02	0.02
K <sub>2</sub> O	1.4	2.0
CaO	11.1	5.4
MgO	4.4	3.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.1	19.7
SiO <sub>2</sub>	48.9	52.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5	0.2

**Tabella 2** - Parametri Mössbauer calcolati per i due campioni: IS e QS in mm/s, H in kG. L'area relativa percentuale A di ogni componente spettrale è uguale, in prima approssimazione, alla concentrazione del ferro nello stato corrispondente.

	componenti non magnetiche			componenti magnetiche					
	Fe <sub>2+</sub>		A	Fe <sub>3+</sub>		A	IS	H	A
IS	QS	IS		QS					
A				.37	1.15	50	.44	509	18
				.34	.73	32			
B	.59	1.32	12	.27	1.06	48	.44	502	14
				.27	.62	26			