CLAUDE ALBORE LIVADIE - GIOVANNI PATERNOSTER - LORENA SCARPATO

Osservazioni preliminari sulle incrostazioni biancastre presenti nelle ceramiche dell'età del Bronzo del sito di La Starza, Ariano Irpino (Av)

1. Introduzione

La ceramica in uso nel corso del Bronzo medio è caratterizzata principalmente da decorazioni incise, o soprattutto excise, di motivi geometrici incrostati, in svariati casi, da materiale biancastro: l'impasto apposto crea un forte contrasto con la superficie dei prodotti vascolari generalmente scura, variante dal bruno al nero, ponendo in tal modo un accento maggiore alla decorazione applicata. Poiché tale impasto è sempre stato menzionato in letteratura come "materiale gessoso" o come "incrostazione biancastra"[1], è parso stimolante verificare la composizione chimica di questa materia presente in alcune ceramiche del noto sito di La Starza, località presso il comune di Ariano Irpino – ove questa si sia conservata – in modo da caratterizzare con precisione sia la materia prima adoperata, sia il legante utilizzato per ottenere l'apposizione di tale sostanza al prodotto vascolare.

Le indagini archeometriche effettuate sono state realizzate in collaborazione con i Dipartimenti di Scienze Fisiche e di Chimica dell'Università "Federico II" di Napoli.

Per comprendere la natura chimica dell'impasto si è iniziato da un'analisi non distruttiva quale la spettroscopia di Fluorescenza ai raggi X (XRF)[2], mirata sia ad evidenziare gli elementi chimici

[1] Cuomo di Caprio N., 1988; Bernabò Brea L. *et al.*, 1989; Liboni A. *et al.*, 1998; Bianco S., Cataldo L., 1994.

[2] La tecnica della fluorescenza fu introdotta nel 1912 da Moseley, il quale sfruttò fasci di elettroni per bombardare i campioni, analizzando la radiazione X emessa. Successivamente, la tecnica divenne un potente strumento analitico e presto si impiegarono gli stessi raggi X come sorgente di eccitazione, al fine di registrare le radiazioni X secondarie, ossia quelle prodotte dal campione. I primi spettrometri a fluorescenza furono prodotti negli anni '50 dello scorso secolo: inizialmente solo gli atomi più pesanti (>Ti) erano rivelabili; in seguito, con lo sviluppo dell'apparecchia-

predominanti sia a determinarne la composizione. Sono state poi impiegate la Diffrattometria ai raggi X (XRD), per determinare la natura mineralogica dell'impasto biancastro, e la Spettrometria Raman per cercare di individuare la natura del legante utilizzato.

Alla selezione di reperti con resti di incrostazioni biancastre, da sottoporre ad analisi, è stata aggiunta la campionatura di una piccola parte di materiale geologico prelevata direttamente dal sito (5 cm^3 ca), al fine di avere un quadro completo delle componenti mineralogiche presenti in loco e certamente usufruibili dai ceramisti dell'insediamento di La Starza. In questo modo si è giunti ad una selezione comprensiva di quattro reperti decorati, con tracce di impasto biancastro, cui va aggiunto un campione di origine geologica.

I reperti sottoposti ad indagine, suddivisi in due categorie incise e due excise, hanno tutti colorazione superficiale tendente al nero e l'indagine tramite Fluorescenza ai raggi X effettuata sulla porzione ceramica, non interessata dalla presenza del materiale biancastro, ha confermato come la materia prima, l'argilla, abbia un'unica provenienza (tab. I).

2. Reperti sottoposti a indagine

I reperti sottoposti ad indagine si collocano cronologicamente nella produzione ceramica del Bronzo medio (XVI - inizi XIII secolo a.C. ca), intervallo culturale che copre un lungo periodo suddiviso in tre fasi, ognuna delle quali si scinde ulteriormente in due sottofasi (fig. 1); soltanto in un momento avanzato di questo arco cronologico (BM2B) conosce un notevole sviluppo il gusto di decorare i prodotti vascolari con motivi geometrici.

Detti reperti si dividono in due gruppi a seconda della decorazione incisa ed excisa (fig. 2):

– **Reperto** 93. Frammento di parete con decorazione incisa eseguita a meandro retto, data da una serie di elementi angolari stanti, pendenti e contrapposti; impasto semifine privo di inclusi; superficie interna ed esterna lisciata.
Misure [3]: h. 2.6 – largh. max. 2.4 – spess. max. 0.91.

tura, è stato possibile rivelare le linee caratteristiche anche degli elementi più leggeri.

[3] Le misure, quando non riportato, sono sempre espresse in cm.

	Fasi	*facies*	Sottofasi	Datazione tradizionale[4]
Bronzo Medio	BM1	Protoappenninico 1	1a	XVI a.C. inizi XV a.C.
			1b	
	BM2	Protoappenninico 2	2a	XV a.C. inizi XIV a.C.
			2b	
	BM3	Appenninico	3a	XIV a.C. inizi XIII a.C.
			3b	

Fig. 1 - Definizione crono-tipologica della produzione ceramica del Bronzo medio in Italia centro-meridionale.

Confronto motivo: Coppa Nevigata, str. medi; Castiglione d'Ischia.
Bibliografia motivo decorativo: n° 65, Macchiarola I., 1987, fig. 10, pag. 43.

– **Reperto** 210. Frammento di parete carenata con decorazione data da una banda di triangoli excisi, disposti a intervalli, su due file opposte, con vertici alternati; impasto semifine con inclusi vari; superficie interna ed esterna levigata.
Misure: h. 3.98 – largh. max. 2.76 – spess. max. 0.81.
Confronto motivo: Monte Santa Croce, saggio H; San Giovenale; Pian Sultano; Montagna Spaccata.
Confronto forma: Paestum; Coppa Nevigata (Cocchi Genick D. *et al.*, 1995, tipo 343, fig. 111, pag. 212).
Bibliografia motivo decorativo: n° 196B, Macchiarola I., 1987, fig. 17, pag. 69.

– **Reperto** 211. Frammento di parete con decorazione excisa traente dei triangoli disposti a intervalli, con vertici alternati e molto ravvicinati tra loro; impasto semifine con rari inclusi di piccole dimensioni e uno solo di grande dimensione; superficie interna ed esterna lisciata.
Misure: h. 3.92 – largh. max. 3.69 – spess. max. 0.8.
Confronto e Bibliografia motivo: nuovo schema decorativo (inedito).

– **Reperto** 266. Frammento di parete carenata inciso con due motivi a denti di lupo e uno rettilineo, partendo dal basso:

[4] Le datazioni sono espresse in forma relativa e non calibrata.

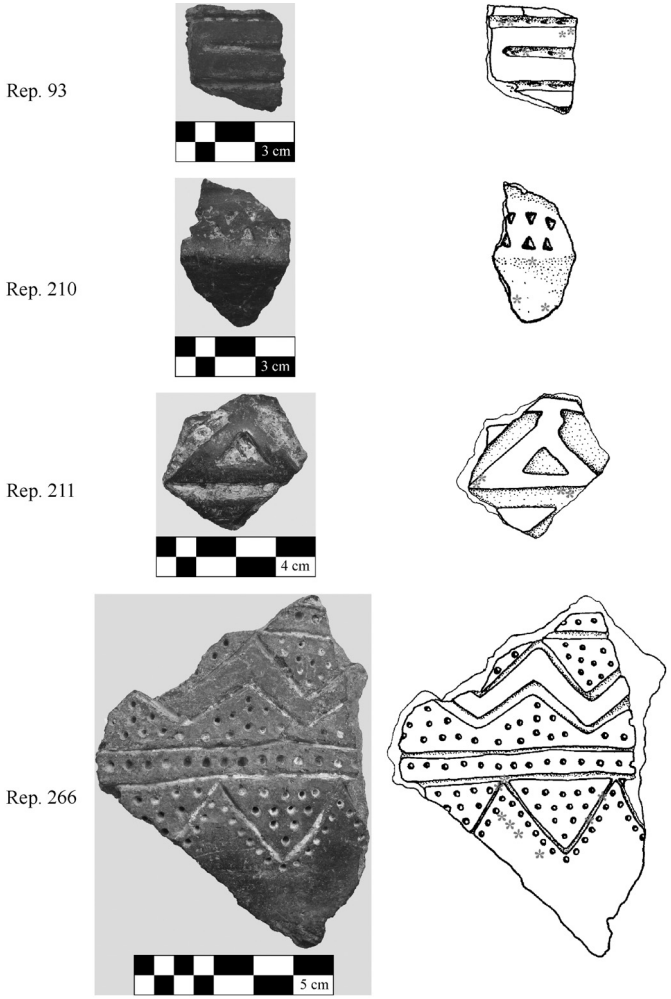


Fig. 2 - Restituzione fotografica e grafica dei reperti sottoposti a indagine, con riferimento ai punti indagati tramite XRF (scala 1:2 dis. L. Scarpato).

a) fila di denti di lupo pendenti, campiti a punteggio, seguiti inferiormente da una fila di punti;
b) nastro orizzontale inciso, campito con una fila di punti;
c) due file contrapposte di denti di lupo, campiti a punteggio, con vertici alternati, formanti un nastro a zig-zag nello spazio di risulta.

Impasto fine privo di inclusi; superficie interna ed esterna ben lisciata. Il motivo molto probabilmente era ripetuto in più serie.
Misure: h. 9.8 – largh. max. 6.5 – spess. max. 1.3.
Confronto motivo: 37B: Grotta di San Francesco. 37Bv.b: Murgia Timone. 52A: San Paolina di Filottrano; Coccioli, sett. H 1-5, III-IV tgl.
Confronto forma: Grotta a Male; Grotta dello Svetonio; Paterno (Cocchi Genick D. *et al.*, 1995, tipo 112B, fig. 35, pag. 91).
Bibliografia motivo decorativo: nn°: 37Bv.b (Cocchi Genick D. *et al.*, 1993, fig. 4, pag. 180); 37B (Cocchi Genick D. *et al.*, 1993, fig. 4, pag. 180); 52A (Macchiarola I., 1987, fig. 9, pag. 40).

3. Procedure analitiche applicate

Le applicazioni analitiche sono state effettuate al fine di ottenere risposta a determinati quesiti di tipo scientifico. La Fluorescenza ai raggi X è stata effettuata con lo scopo di ottenere informazioni sulla composizione chimica sia della matrice ceramica che dell'impasto apposto nelle incisioni ed excisioni; per identificare la natura della materia geologica a disposizione nel sito di La Starza sono risultati utili due tipi di indagine, l'attacco chimico e la Diffrattometria ai raggi X. Infine l'analisi Raman è stata effettuata con l'intento di identificare il legante utilizzato per apporre l'impasto biancastro alla superficie vascolare.

3.1 Spettroscopia di Fluorescenza ai raggi X

Questa tecnica analitica è stata applicata ai reperti vascolari e al campione geologico prelevato dall'insediamento di La Starza, finalizzata ad ottenere un quadro qualitativo e quantitativo degli elementi chimici presenti in essi.

3.1.1 Apparato sperimentale XRF

La fluorescenza X è una tecnica di indagine che consente l'analisi chimica elementale. Utilizzata con apparati portatili in modo non distruttivo, può rivelare elementi a partire dal Magnesio (Mg). Il principio di base si fonda su fenomeni di fisica atomica nei quali un materiale, colpito da radiazione di opportuna energia, emette

raggi X di energia inferiore a quella della radiazione incidente. La fluorescenza X può essere indotta con diversi tipi di sorgenti radioattive, nel nostro caso essa è stimolata utilizzando raggi X, detti primari; chiamiamo secondari i raggi X emessi dal campione sottoposto ad analisi. Quando i raggi primari hanno un'energia superiore a un determinato valore minimo di soglia, caratteristico di ogni elemento chimico, si verifica il fenomeno della fluorescenza, ovvero gli atomi dell'elemento colpito emettono raggi X (raggi secondari) di energia minore. I raggi X primari, in effetti, interagendo con gli atomi del campione, possono ionizzarli, espellendo un elettrone dagli strati più interni. Durante il successivo processo di riassestamento un elettrone dalle orbite superiori transita in quella rimasta vacante: l'energia in eccesso viene emessa come raggio X secondario. In tal modo l'elemento in esame si comporta come se fosse l'anticatodo di un tubo a raggi X. L'energia della radiazione di eccitazione e quella dei raggi secondari sono correlate al numero atomico dell'elemento interessato dal fenomeno e ne permettono, pertanto, l'identificazione.

Qualitativamente questa tecnica di indagine ha un'elevata sensibilità che dipende dalla natura del campione, dall'apparato sperimentale e dalle condizioni di lavoro, potendo distinguere elementi presenti in un campione nell'ordine di pochi ppm (in peso). Talora risultano alquanto laboriose le analisi quantitative, anche se lo sviluppo degli strumenti di calcolo consente oggi indagini molto precise.

In base a quanto appena scritto, la fluorescenza X è normalmente applicata, nel campo dei Beni Culturali, all'analisi elementale di materiali inorganici di natura varia (metalli e leghe, materiali ceramici, lapidei, vetrosi ecc., prodotti di corrosione, deposito, pigmenti, ecc. [5]).

L'apparato impiegato in questo lavoro è costituito da:

[5] Si indicano di seguito alcuni riferimenti bibliografici relativi all'applicazione della Fluorescenza X su materiali inorganici di interesse archeologico: Albore Livadie C. *et al.*, 1998; De Francesco A.M. *et al.*, 1998; Caneva C. *et al.*, 1998; Giardino C., 1998; Giardino C. *et al.*, 1998; Giardino C. *et al.*, 2007; Franceschi E., 1998; Giumlia-Mair A., 2000; Maniscalco L. et al., 2006; Morandi N. *et al.*, 2000; Morelli I. *et al.*, 1998; Nava A., Riccardi M.P., 2000; Pappalardo G. *et. al*, 2006; Paternoster G. *et al.*, 2007; Scheich C. *et al.*, 1998; Tampellini C., Mazzeo Saracino L., 2000.

– tubo a raggi X con anodo al cromo, che emette radiazione caratteristica di circa 5,4 keV;
– dimensione del fascio di raggi X, incidente sul campione, di circa 0,8x1,6 mm^2;
– rivelatore per raggi X a semiconduttore con risoluzione di circa 140 eV per fotoni di 5,9 keV;
– sistema di posizionamento micrometrico del campione;
– sistema di flussaggio di elio per eliminare l'aria dal percorso dei raggi X secondari.

In figura 3 sono riportati uno schema dell'apparato per Fluorescenza X (A), una fotografia dell'apparecchiatura utilizzata (B) e lo spettro di calibrazione ottenuto irraggiando diversi campioni standards contenenti gli elementi dal sodio -Na- al titanio -Ti- (C).

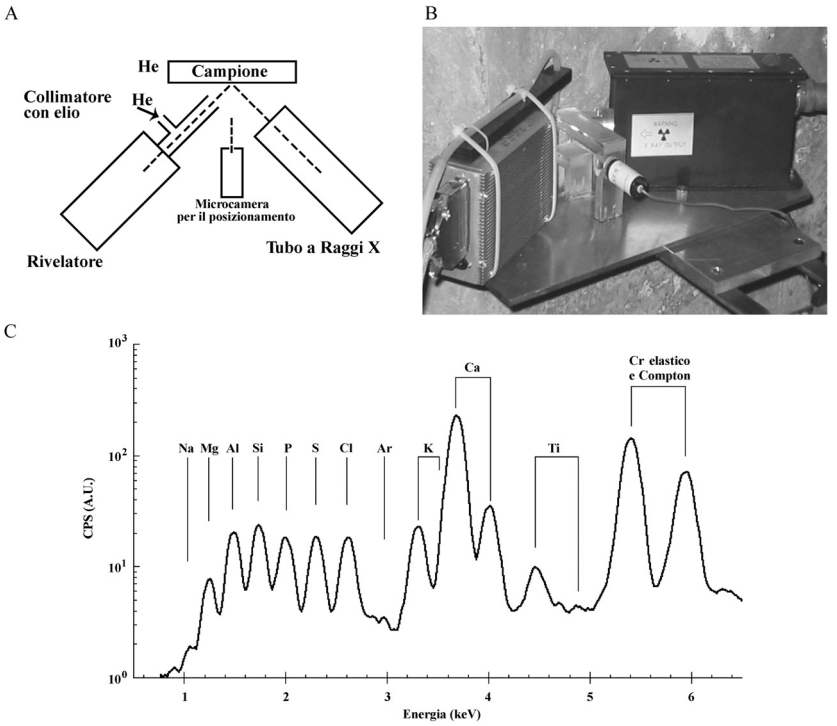


Fig. 3 - Apparecchiatura per la Fluorescenza ai raggi X: principio di applicazione (A), fotografia dell'apparecchiatura utilizzata (B) e spettro di calibrazione (C).

3.1.2 Fluorescenza ai raggi X [X-Ray Fluorescence]

Per quanto riguarda la matrice ceramica, sono state eseguite diverse osservazioni in fluorescenza X in vari punti dei quattro reperti, riportati in figura 2. Dal punto di vista dell'analisi elementale i risultati sono riportati in tabella I.

Ossido	MgO%	Al2O3%	SiO2%	P2O5%	SO3%	K2O%	CaO%	TiO2%	MnO%	Fe2O3%	BaO%
± σ mis	0,60	0,50	0,60	0,10	0,10	0,04	0,04	0,02	0,03	0,08	0,05
AS093	1,98	14,65	57,57	1,01	1,43	4,98	6,32	1,22	0,30	10,23	0,31
AS210	2,94	15,47	60,23	0,57	0,85	4,21	4,52	1,12	0,39	9,27	0,44
AS211	<1,77	14,98	56,52	<0,56	<0,33	6,11	6,13	1,51	0,47	11,19	0,42
AS266	<1,57	15,81	60,87	0,75	0,82	4,96	4,85	1,30	0,25	8,83	<0,20
Media	**2,46**	**15,23**	**58,80**	**0,77**	**1,03**	**5,07**	**5,46**	**1,29**	**0,35**	**9,88**	**0,39**
± σ	**0,48**	**0,44**	**1,80**	**0,18**	**0,28**	**0,68**	**0,78**	**0,15**	**0,08**	**0,91**	**0,06**

Tab. I - Risultati XRF quantitativa degli ossidi presenti sulla superficie dei manufatti ceramici. Si noti l'omogeneità della composizione tra i 4 reperti.

L'insieme dei dati raccolti ha permesso di sottolineare come la matrice ceramica sia identica per tutti i manufatti presi in esame: emerge in tal modo una composizione chimica dell'argilla data da silicoalluminati di potassio, titanio e ferro, indicanti questi un'ottima fattura. L'omogeneità della componente argillosa induce a formulare l'ipotesi dell'utilizzo di un unico giacimento argilloso sfruttato dagli artigiani per la realizzazione dei prodotti vascolari.

Per quanto riguarda il materiale applicato nelle decorazioni, abbiamo effettuato varie misure di Fluorescenza X sulle incrostazioni biancastre dei campioni nn. 93, 211 e 266, il campione 210 essendo privo di residui analizzabili. Riportiamo in figura 4 gli spettri di fluorescenza X ottenuti su due punti del reperto n. 93. Essi mostrano gli elementi chimici presenti nella ceramica del manufatto e nella porzione colma di impasto bianco. La differenza maggiormente visibile è data da un notevole incremento del solo calcio (Ca) rispetto agli altri elementi che derivano dalla composizione chimica della matrice, la cui presenza dipende dalle dimensioni del fascio, che ha colpito sia la parte buccheroide sia la pasta decorativa. È da notare che le tracce di zolfo (S), trovate nello spettro della decorazione, sembrano provenire più dalla matrice argillosa (come si nota nello spettro) che dall'impasto applicato.

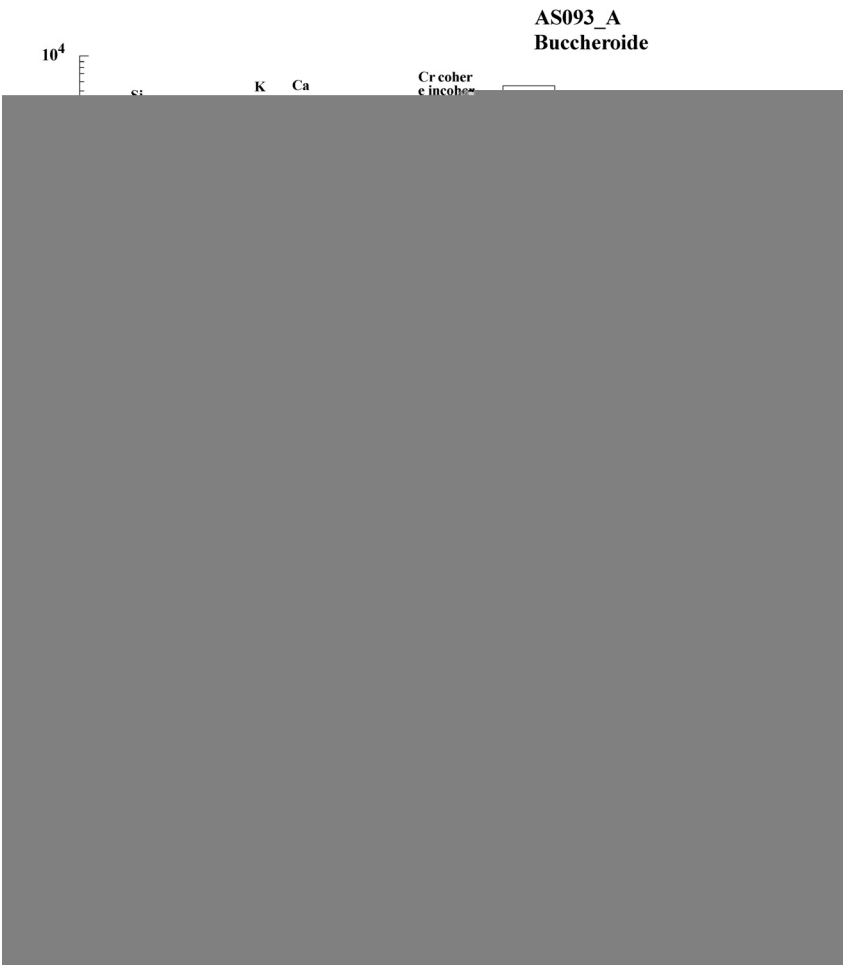


Fig. 4 - Rep. 93: spettri di fluorescenza dell'indagine effettuata sulla superficie ceramica – in alto – e sull'incrostazione biancastra – in basso.

Infatti, sulla decorazione del reperto n. 211 (punto d'osservazione AS211_B, fig. 5), in cui la decorazione conserva maggiori tracce d'impasto su un'area relativamente più ampia, il contributo della matrice argillosa è ridotto e diventa trascurabile la quantità dello zolfo.

Pertanto la presenza di un elevato segnale di elementi quali alluminio (Al), silicio (Si), potassio (K), titanio (Ti), manganese (Mn) e ferro (Fe) è dovuto al rapporto tra la dimensione del fascio

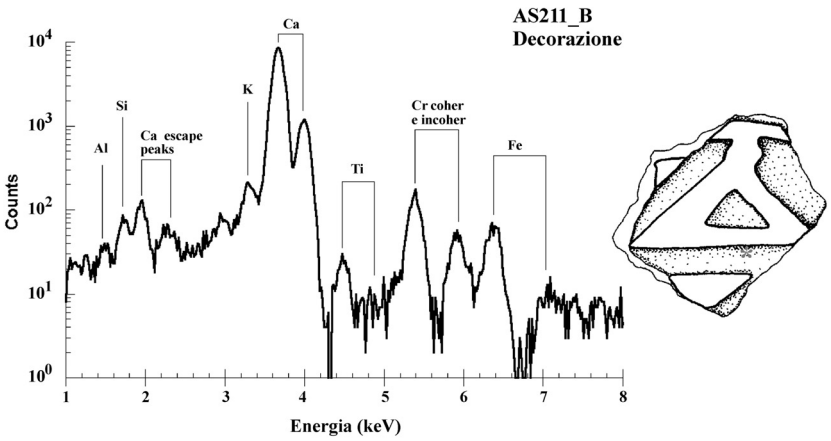


Fig. 5 - Rep. 211: spettro di fluorescenza dell'indagine effettuata sull'incrostazione biancastra.

e quella della decorazione, per cui esso colpisce parzialmente anche la superficie non interessata dall'incrostazione. Nella tabella II sono sintetizzati i risultati ottenuti dall'analisi quantitativa degli ossidi presenti nelle decorazioni su vari punti dei reperti.

Ossido	MgO%	Al2O3%	SiO2%	P2O5%	SO3%	K2O%	CaO%	TiO2%	MnO%	Fe2O3%	BaO%
± σ	1,00	0,70	0,40	0,30	0,10	0,03	0,30	0,02	0,05	0,05	0,05
AS093_B	<3,27	7,01	19,25	<0,89	1,00	1,31	62,81	0,39	0,42	3,65	<0,15
AS093_C	4,18	9,75	26,96	<1,00	1,54	2,05	47,35	0,64	0,27	6,10	0,16
AS211_B	4,15	3,93	6,74	1,47	1,36	0,73	79,71	0,14	0,48	1,29	<0,15
AS266_C	<3,32	12,33	38,44	7,69	1,13	3,22	22,69	0,99	0,40	9,78	<0,15
AS266_D	<1,76	7,93	27,08	15,85	0,32	2,14	37,26	0,78	0,15	6,63	0,10

Tab. II - Risultati XRF quantitativa degli ossidi presenti nei manufatti ceramici nell'incrostazione biancastra.

Altro dato interessante si riferisce al reperto n. 266 ove, come si vede in tabella II e dalla lettura dello spettro (fig. 6), è significativa la percentuale di fosforo (P), elemento pertinente non alla materia geologica biancastra bensì al legante utilizzato per garantire l'apposizione della sostanza al prodotto vascolare.

Si desume dunque che il collante, impiegato dagli artigiani del sito di La Starza, è sicuramente di origine organica, dato che il fosforo non si trova nelle materie di derivazione geologica. Rimane

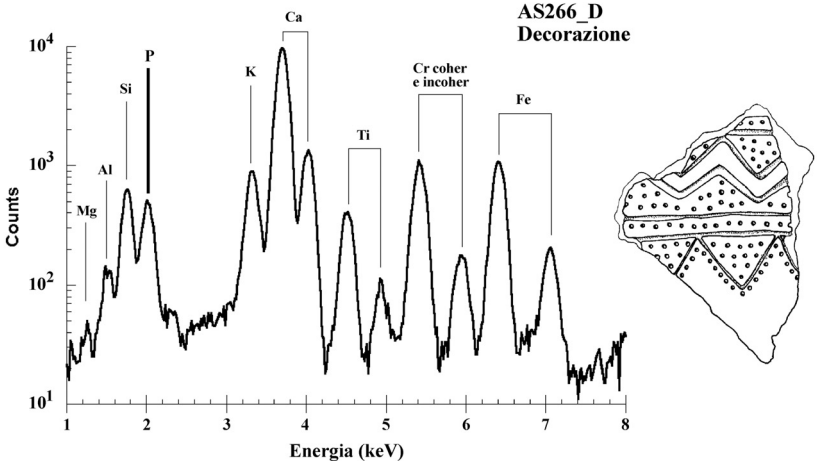


Fig. 6 - Rep. 266: spettro di fluorescenza relativo alla presenza di fosforo nell'incrostazione bianca.

da chiarire tra diverse ipotesi quale sia il legante: urina, sangue, latte, gusci d'uovo, conchiglie, gusci di lumaca, ossa frantumate, saliva e oli o succhi vegetali.

Per quanto riguarda la parte colma di materiale biancastro, si era partiti dalla considerazione che poteva trattarsi di gesso, come riferisce la maggior parte della letteratura[6], ma i risultati delle analisi riportate sembrano smentire questa ipotesi. Abbiamo, pertanto, analizzato, mediante Fluorescenza X, il campione geologico prelevato dal sito di La Starza, al fine di determinarne la composizione chimica e verificare se è compatibile con il materiale apposto nelle decorazioni.

Il risultato dell'indagine, condotta in più punti del campione, sia su una zona compatta, sia su una zona pulverulenta, ci mostra una composizione chimica contenente solo calcio e quindi una quasi totale assenza dello zolfo (tab. III). Ciò indica un'ottima compatibilità tra il materiale geologico e quello apposto nelle decorazioni, confermando le ipotesi di partenza. Inoltre, possiamo affermare che il campione geologico non può trattarsi di solfato di calcio biidrato [$CaSO_4 \cdot 2H_2O$], ossia di quello che comunemente chiamiamo gesso.

6 Cfr. nota 1.

Ossido ± σ mis	SiO2% 0,40	SO3% 0,10	K2O% 0,03	CaCO3% 0,30	TiO2% 0,02	MnO% 0,05	Fe2O3% 0,05
Geolo_A	1,84		0,26	97,06	0,10	0,26	0,48
Geolo_B	<1,00	0,54	0,14	98,32			
Geolo_C	1,66		0,21	97,43		0,11	0,59

Tab. III - Risultati della Fluorescenza X sul campione geologico. Tipica composizione del carbonato di calcio.

Infatti, per confronto, è stato analizzato un campione di gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e uno di carbonato di calcio ($CaCO_3$). Si riportano, in fig. 7, due spettri, di cui il primo (fig. 7.A) mostra la differenza fra gli spettri ottenuti sullo standard di solfato di calcio (linea nera) e su quello di carbonato di calcio (linea grigia); il secondo (fig. 7.B) si riferisce allo spettro ottenuto dall'indagine sul campione geologico di La Starza.

Questa figura mostra in modo evidente come la natura del campione geologico sia compatibile con il carbonato di calcio – evidenziando la quasi totale assenza dello zolfo, che caratterizza il solfato di calcio (gesso). In effetti dal confronto in figura 7 diviene sempre più cristallina l'evidenza di un errore di partenza nel giudicare la componente apposta all'interno del motivo decorativo come di origine gessosa.

Ciò ha permesso di postulare una nuova ipotesi: il materiale biancastro apposto nelle incisioni e negli intagli potrebbe essere il materiale noto, in periodo classico, come *creta bianca*, materia

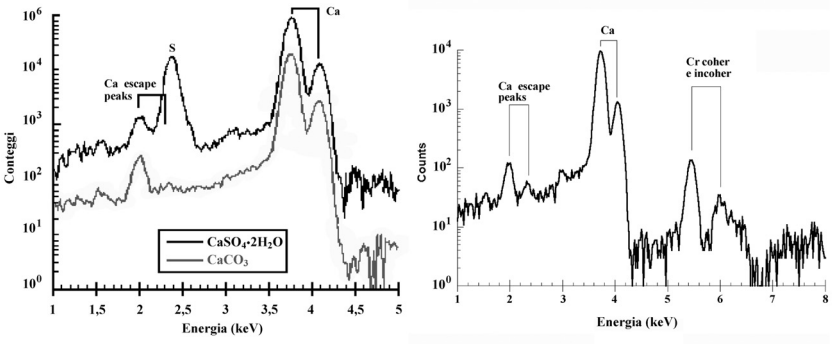


Fig. 7 - Spettro di confronto tra solfato di calcio e carbonato di calcio (A); spettro della Fluorescenza sul campione geologico di La Starza (B).

presente sia negli strati di fondo sia quale pigmento bianco degli affreschi e impiegato nelle opere edilizie [7], come tramandano anche due autori latini: *Marcus Vitruvius Pollio* (Marco Vitruvio Pollione) e *Gaius Plinius Secundus* (Plinio il Vecchio), nei loro rispettivi lavori del *De Architectura* [8] e della *Naturalis Historia* [9].

E' possibile supporre che la materia bianca utilizzata durante il periodo classico abbia avuto una prima sperimentazione e applicazione nel corso del Bronzo medio?

3.2 Attacco Chimico

Per determinare la natura mineralogica del materiale geologico apposto all'interno delle decorazioni vascolari, si sono effettuate altre due indagini: un semplice attacco chimico, finalizzato a studiare macroscopicamente la reazione della superficie, ed un'indagine diffrattometrica.

Per l'attacco chimico sono state usate poche gocce – tre – di acido cloridrico diluito (HCl) [10] versate sulla superficie del campione geologico, grazie ad una bacchetta di vetro, con una distanza non superiore ai 10 cm.

Questo modesto esperimento ha permesso di accertare come la materia geologica sia di natura calcarea e non gessosa, in considerazione del fatto che questi composti hanno una differente reazione in seguito all'attacco acido. Infatti, se si sottopone un campione di gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) a un attacco del genere si avrà come reazione un assorbimento alquanto rapido della goccia versata, quindi si noterà da subito il sorgere di un alone, come quando si lascia cadere una goccia d'acqua sulla sabbia. Nel momento in cui si effettua la stessa procedura su un campione di origine calcarea, si noterà una reazione chimica pari a un'effervescenza; in gergo si dice che la superficie ha iniziato a *friggere*. La reazione chimica è

7 Vlad Borrelli L., 1985; Marchese B. *et al*., 1999; Matteini M., Moles A., 2003.

8 Sopratutto il libro VII.

9 Specialmente il libro XXXV.

10 L'acido cloridrico è un acido minerale forte che diviene gas a temperatura ambiente; è incolore, dall'odore e dall'azione irritante. La sua formula chimica è HCl. Il numero CAS (Chemical Abstract Service, insieme internazionale di numerazione identificativo di ogni composto chimico esistente) è 7647-01-0. Presenta un TLV-C (ACGIH) pari a 2 ppm. È stato il primo acido minerale forte mai isolato dagli alchimisti.

data dalla decomposizione del carbonato di calce ($CaCO_3$) che sprigiona anidride carbonica (CO_2), secondo la reazione chimica:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

si assiste, quindi, alla dissociazione delle sostanze carbonatiche, che vanno decomponendosi.

Dopo questa procedura si è stabilito che il calcio presente nel campione geologico si trova sotto forma di carbonato (cfr. *supra*).

3.3 Diffrattometria a raggi X

Di seguito si è usata la diffrattometria ai raggi X. Questo tipo di analisi permette di identificare le sostanze cristalline di un campione mediante la determinazione delle principali proprietà che caratterizzano ogni specie minerale: le distanze tra i piani di atomi nel reticolo cristallino e la distribuzione degli atomi su tali piani. Dalla lettura della natura dei materiali cristallini è possibile identificare la sostanza geologica sottoposta ad analisi. A tal fine si è scelto di effettuare questo tipo di indagine per chiarire la natura mineralogica del campione geologico preso in esame, sfruttato dagli artigiani di La Starza e apposto all'interno delle incisioni e excisioni, creando una netta contrapposizione cromatica tra la superficie del prodotto vascolare e la porzione decorata di quest'ultima.

3.3.1 Apparato strumentale XRD

La Diffrattometria a raggi X è una tecnica che consente di identificare i composti cristallini presenti in un campione. La tecnica si basa sul fenomeno ottico della *diffrazione*: un fascio di raggi X, inviato sul campione, viene deviato o, appunto, diffratto, secondo un angolo che dipende dalla struttura cristallina del composto o dei composti presenti nel campione. Ogni composto dà origine a uno o più segnali secondo un *pattern* che è caratteristico per ogni sostanza cristallina e ne permette l'identificazione per confronto con spettri di sostanze note.

La tecnica XRD richiede il prelievo di una piccola quantità di campione che va ridotta in polvere. In alcuni strumenti è possibile porre il campione, se di piccole dimensioni, direttamente nell'alloggiamento per l'analisi senza effettuare prelievi.

Il principio di base della diffrazione X consiste sul fatto che la lunghezza d'onda dei raggi X impiegati, compresa fra 0.2-2.5Å, è

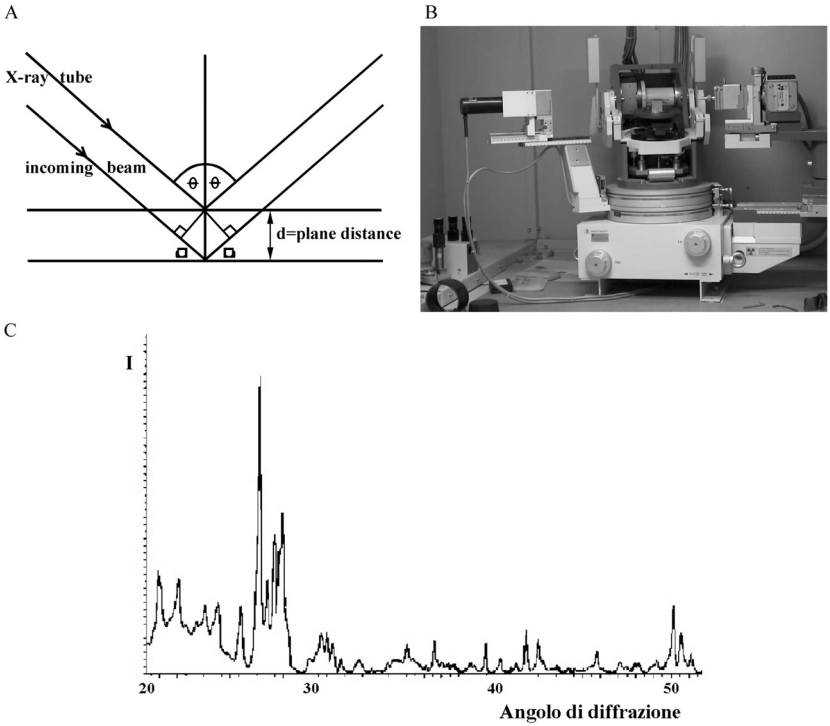


Fig. 8 - Apparecchiatura per la Diffrattometria X: principio di applicazione (A), fotografia dell'apparecchiatura (B) e spettro tipico risultante (C).

dello stesso ordine di grandezza dei passi reticolari. Pertanto il reticolo cristallino delle sostanze solide è capace, con i piani reticolari ordinati, di provocare fenomeni di diffrazione nei confronti di un fascio di raggi X opportuni che lo investa, secondo una determinata angolazione (fig. 8.A). La diffrazione dei raggi X forma una serie di picchi variabili per posizione e intensità, i quali costituiscono, quindi, un profilo caratteristico del cristallo che lo ha provocato. La formazione dei picchi è regolata dall'equazione di Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

λ è la lunghezza d'onda del fascio di raggi X impiegato;
d è la distanza tra i piani reticolari riflettenti;
θ è la metà dell'angolo fra le direzioni di incidenza e di rifrazione del raggio.

Dall'analisi del profilo di diffrazione è possibile risalire, da un lato, alla natura della sostanza, dall'altro, alla sua forma cristallina.

La diffrattometria X permette analisi qualitative e quantitative di qualsiasi sostanza cristallina. In particolare, essa è valida per osservazione di: pigmenti, sali, prodotti di corrosione, materiali lapidei in genere, leghe metalliche, materiali ceramici, ecc.

3.3.2 Diffrattometria [X-Ray Diffractometry]

I picchi dello spettro ottenuto tramite XRD mostrano chiaramente come il carbonato di calcio ($CaCO_3$), che caratterizza il campione geologico, dal punto di vista mineralogico è calcite (fig. 9).

In conclusione, l'indagine permette di confermare la tesi secondo cui l'utilizzo della *creta bianca*, impiegata in periodi storici sia per abbellire le tombe etrusche della metà del VI sec. a.C. [11], sia per realizzare gli intonaci degli affreschi [12], o per le opere di edilizia [13] dell'epoca romana, abbia antecedenti già in momenti protostorici, proprio nella decorazione della ceramica.

3.4 Spettroscopia molecolare Raman

In seguito alle osservazioni ottenute con l'ausilio della Spettroscopia XRF si sono sottoposti i frammenti ceramici ed il campione geologico alla Spettroscopia molecolare Raman, al fine di ottenere informazioni meglio dettagliate sul tipo di composizione del legante, garante dell'apposizione fra l'impasto biancastro e la superficie del prodotto vascolare.

3.4.1 Apparato strumentale Raman

Questo tipo di indagine è fondato sull'effetto Raman: un campione, irraggiato con luce monocromatica (a lunghezza d'onda, λ, singola), emette nuovamente luce a energia inferiore (λ maggiore), in quanto parte dell'energia viene assorbita per far vibrare i gruppi funzionali delle molecole presenti nel campione che, in questo modo, possono essere rivelati. La misura è comprensiva,

11 Vlad Borrelli L., 1985, pp. 91-99.

12 Plinio Gaio Secondo, *Naturalis Historia*, libro XXXV, 30; Metteini M., Moles A., 2003, pp. 24-25.

13 Vitruvio, *De Architectura*, libro II, V, 1; Marchese B., *et al.*, 1999, pp. 238-239.

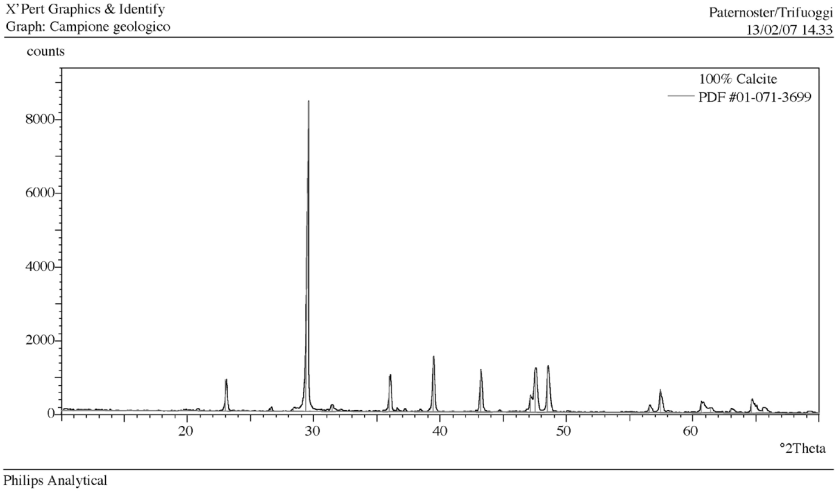


Fig. 9 - Campione geologico: spettro ottenuto tramite l'indagine XRD, la linea nera fa riferimento alla posizione d'intensità dei picchi relativi a uno spettro di calcite; quella grigia di riferisce al campione di La Starza.

quindi, della luce che viene restituita o diffusa dai gruppi funzionali dopo l'assorbimento; la risposta è visibile sotto forma di spettro. Si tratta, in pratica, di una tecnica non distruttiva.

La strumentazione è costituita da una sorgente laser a λ fissa, da un microscopio per focalizzare il raggio laser sul campione e da un sistema di rivelazione della radiazione Raman emessa dal campione. Dopo l'irraggiamento con il laser, si registra l'energia luminosa riemessa dal campione sotto forma di spettro (fig. 10), che consente di vedere quali sostanze sono presenti in base ai segnali rilevati.

L'analisi effettuata con uno spettrometro Raman è di tipo superficiale: le informazioni provengono da uno strato spesso alcuni μm posto sulla superficie. Alcuni strumenti hanno la possibilità di variare la profondità di campionamento mediante un dispositivo noto come *confocalità*, che permette di ricevere l'informazione da pacchetti a spessore variabile dal campione, a patto che questo permetta il passaggio della radiazione laser.

Negli spettrometri Raman dotati di microscopio, l'area interessata dall'analisi può essere limitata a poche unità fino ad alcune centinaia di μm^2, a seconda, sia del laser sia dell'obiettivo utiliz-

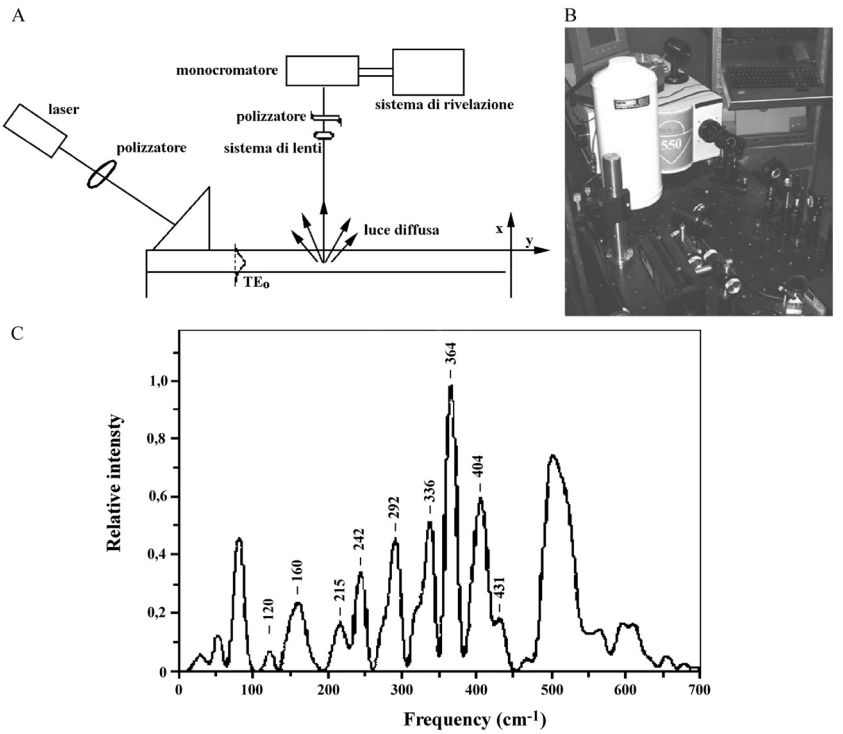


Fig. 10 - Apparecchiatura per la Spettroscopia molecolare Raman: principio di applicazione (A), fotografia dell'apparecchiatura (B) e spettro tipico risultante (C).

zati; gli obiettivi generalmente impiegati vanno da 10x fino a 100x. I microscopi Raman sono dotati di una telecamera coassidale con il laser, la quale permette di visualizzare l'area su cui si sta puntando.

Le applicazioni della Spettroscopia molecolare Raman sono molto ampie e guardano alla caratterizzazione di composti organici e inorganici, in materiali di origine animale e vegetale, oppure in prodotti di degradazione.

3.4.2 Spettroscopia molecolare Raman

Come prima indagine, si è potuta evidenziare l'uniformità tra il campione geologico e l'incrostazione biancastra (fig. 11), sottolineata dalla corrispondenza dei picchi presenti in entrambe le curve

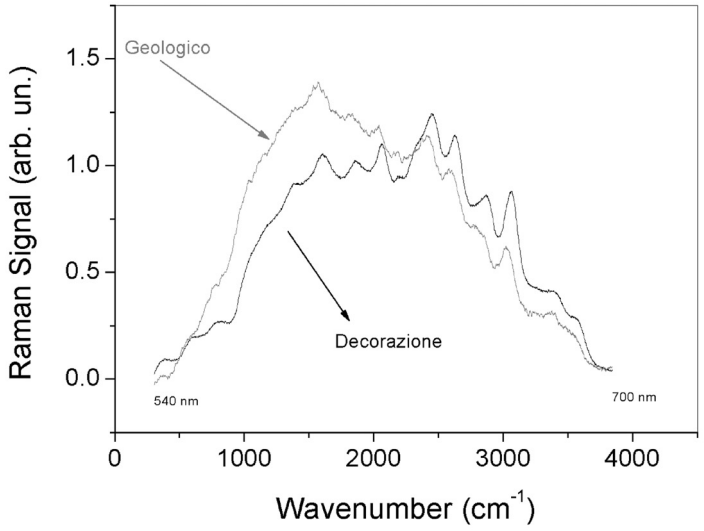


Fig. 11 - Confronto tra gli spettri Raman del campione geologico e dell'incrostazione biancastra del rep. 266.

anche se l'andamento del fondo è diverso: ciò è dovuto sia alla presenza del legante, sia ai processi tecnici di lavorazione che ha subito il prodotto vascolare.

L'indagine Raman è stata allargata a un confronto fra due punti interessati dalla presenza di materiale biancastro. Messe a confronto le due curve ottenute, segnalano in modo palese la differenza della fluorescenza di fondo ove risulta conservata – in porzione maggioritaria – la sostanza di origine organica (fig. 12).

Andando ad indagare in particolare il punto del fosforo dello spettro ottenuto dalla lettura tramite la Spettroscopia molecolare Raman sul reperto 266, in corrispondenza del tratto con presenza di fosforo (fig. 13), esso mostra picchi molto simili a quelli dell'unico standard di riferimento trovato e riferibile all'utilizzo di albume d'uovo. Purtroppo questo non permette di avvalorare con certezza la tesi secondo cui il ceramista avrebbe utilizzato certamente l'albume d'uovo, a causa del mancato riferimento con standard delle altre possibili sostanze da impiegare per garantire l'apposizione dell'impasto bianco alla superficie vascolare.

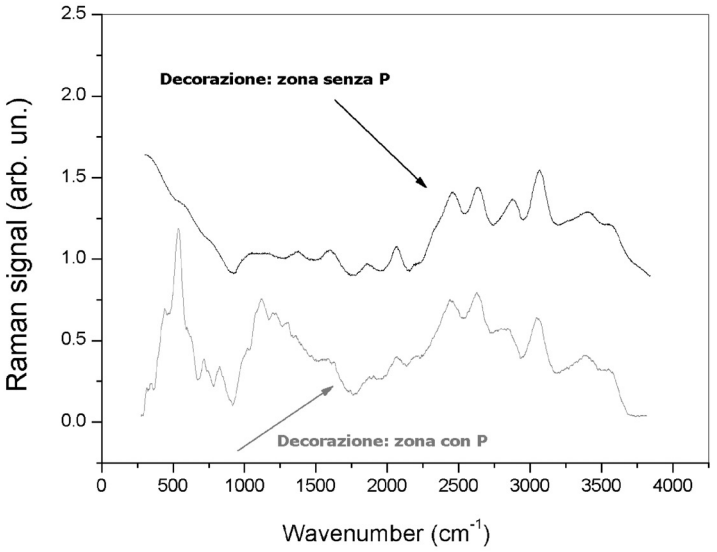


Fig. 12 - Rep. 266: spettro Raman in due differenti punti incrostati dal materiale biancastro.

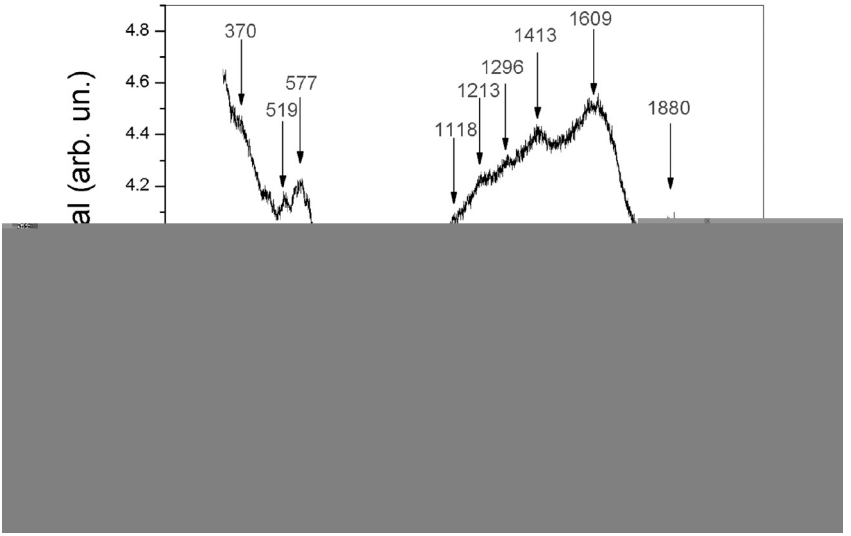


Fig. 13 - Rep. 266: risultato dell'indagine Raman nel punto in cui è la presenza di fosforo (P) rivelata dalla Fluorescenza X.

4. Conclusioni

La presenza di materiale biancastro presente nei motivi decorativi dei prodotti vascolari relativi ai livelli del Bronzo medio dell'insediamento di La Starza, Ariano Irpino (Avellino), ha dato il via a diverse indagini analitiche finalizzate a ottenere risposte sulla natura stessa di tale sostanza apposta.

La prima operazione analitica effettuata è stata la Fluorescenza ai raggi X che ha permesso, con estrema chiarezza dei risultati, di identificare la sostanza geologica come di natura calcarea e non gessosa; tale constatazione ha permesso di avvalorare la tesi secondo cui si può far retrocedere l'utilizzo della ben nota *creta bianca* ad epoca protostorica nel contesto della produzione vascolare. L'indagine diffrattometrica ha confermare la prima analisi, consentendo di identificare il materiale geologico de La Starza come calcite ($CaCO_3$), materiale impiegato dagli artigiani storici per ottenere la *creta bianca*.

A seguito di tale constatazione, si è cercato di identificare la possibile sostanza avente funzione di legante fra la materia geologica ed il prodotto vascolare.

Inoltre, l'evidenza della natura calcarea, utilizzata per la decorazione dei prodotti vascolari, ha posto un nuovo interrogativo, relativo alla metodologia di applicazione dell'impasto. Infatti, la calcite, indipendentemente dalla natura del legante adoperato, può essere sottoposta a cottura in fornace ma, una volta superati gli 800°C all'interno di quest'ultima, viene a destabilizzarsi[14]. È dunque presumibile che il ceramista procedesse nel seguente modo: in primo luogo, effettuata la modellazione del vaso, e forse dopo una prima essiccatura al sole, lo decorava con l'utilizzo di uno strumento a punta; successivamente, sottoponeva il vaso a cottura riducente entro la fornace calda. Ultimata la cottura, lo toglieva dalla fornace e lasciava che la superficie raggiungesse una temperatura vicina a quella ambiente. Nel frattempo, preparava un impasto omogeneo e non troppo liquido fatto di calcite mista ad una sostanza di origine organica (probabilmente latte o caseina), lo stendeva sul prodotto, eliminando le parti in eccesso che inevitabilmente andavano a coprire il resto della superficie vascolare non interessata dalla decorazione.

14 Cuomo di Caprio N., 1988, pag. 196.

La natura organica del legante adoperato è certa per la presenza di elementi (fosforo) di tale origine evidenziata dall'analisi in Fluorescenza X, il problema dell'identificazione di quale essa sia, affrontato mediante indagine Raman [15], risulta, al momento, alquanto enigmatica, per carenza di ricerche.

Tra gli elementi generalmente citati (vedi a paragrafo 3.1.2) esiste, in campo scientifico, un unico spettro di paragone: quello dell'albume d'uovo, che però non trova confronto con gli spettri ottenuti dalle indagini sui materiali di La Starza, poiché le uova sono composte da albumina, proteina con alto contenuto di zolfo (S), elemento poco riscontrato nelle indagini tramite XRF. D'altra parte il processo di degrado di tali composti lungo un così ampio arco temporale, non è facilmente ricostruibile, in quanto dipende anche dalle condizioni di conservazione, che sono estremamente variabili e, soprattutto, non del tutto note. Volendo, in ogni caso, investigare sulla natura chimica del legante, sembra utile concentrare la ricerca su elementi di origine organica caratterizzati dalla cospicua presenza di fosforo (P) e da una minore concentrazione di zolfo (S).

In conclusione e in virtù di quanto appena detto, sembra che l'indagine mirata all'identificazione del legante debba essere orientata verso elementi di facile approvvigionamento per i ceramisti dell'età del Bronzo e che trovino riscontro con i dati forniti dalle indagini analitiche effettuate. Al momento, solo il latte: elemento ricco di fosforo – dato dalla caseina – e facilmente reperibile all'interno di qualsiasi insediamento dell'età del Bronzo sembra degno di considerazione.

Si rimanda a future prove sperimentali l'esatta identificazione del legante impiegato per evidenziare i motivi decorativi del Bronzo medio a La Starza, come in altri numerosi insediamenti della cultura appenninica.

[15] In questo caso l'applicazione Raman non si è rivelata ottimale a causa della bassa quantità di materia biancastra conservatasi e in virtù del fatto che l'eccitazione degli atomi non ha fornito, come ci si aspettava, una fluorescenza di fondo comprensiva di picchi riconducibili a un dato materiale. Inoltre questo tipo di indagine, quando usato per il riconoscimento dei leganti, presenta una difficoltà non indifferente nella riuscita di un chiaro spettro, sopratutto nel caso in cui si tratti di un prodotto ormai quasi degradato.

Ringraziamenti

Si desidera ringraziare tutte le persone che hanno contribuito alla realizzazione di questo studio, in particolare le Dottoresse Anna Chiara De Luca e Giulia Rusciano – Dipartimento di Scienze Fisiche, Università degli Studi "Federico II" – per la meticolosa e professionale attenzione rivolta agli esami di Spettroscopia molecolare Raman e il Professore Marco Trifuoggi – Dipartimento di Chimica, Università degli Studi "Federico II" di Napoli – per aver effettuato, in collaborazione con il Professore Giovanni Paternoster, l'analisi tramite Diffrattometria sul campione geologico proveniente da La Starza.

BIBLIOGRAFIA

Albore Livadie C., 1991, *Considerazione sui nuovi scavi a La Starza (Ariano Irpino) e sulle comunità pastorali appenniniche*, in Atti del Congresso "Civiltà della Transumanza", Santa Croce del Sannio, 25-26 novembre 1988, Napoli, pp. 32-45.

Albore Livadie C., 1991-92, *Nuovi scavi alla Starza di Ariano Irpino, Rass. Arch.*, vol. 10, in Atti del congresso "L'Età del Bronzo in Italia nei secoli dal XVI al XIV a.C.", Viareggio 26-30 ottobre 1989, Firenze, pp. 481-491.

Albore Livadie C., 1994, *La preistoria e la protostoria*, in Storia del Mezzogiorno, vol. I, Tomo I, Napoli, pp. 59-118.

Albore Livadie C., 1995, *Preistoria: La Starza*, in *Insediamenti antichi nell'Arianese*, AA.VV. (a cura di), Mostra Permanente, Palazzo Anzani 16 marzo 1995, Ministero dei Beni Culturali e Ambientali, Soprintendenza Archeologica di Salerno – Avellino – Benevento, pp. 1-5.

Albore Livadie C., 1996, *La Starza di Ariano Irpino: Un sito millennario*, in *Storia di Avellino*, Centro Guido Dorso, Avellino, vol. 1, pp. 17-32, fig. 17.

Albore Livadie C., 2007, *L'età del Bronzo antico e medio in Campania nord-occidentale*, Atti XL Riun. Sc. I.I.P.P., Roma-Napoli-Pompei, 30 novembre – 3 dicembre 2005, Firenze, pp. 179-203.

Albore Livadie C., Gangemi G., 1991-92, *Testimonianze appenniniche da Savignano Irpino (Av), Rass. Arch.*, vol. 10, in Atti del congresso "L'Età del Bronzo in Italia nei secoli dal XVI al XIV a.C.", Viareggio 26-30 ottobre 1989, Firenze, pp. 728-729.

Albore Livadie C., Paternoster G., Rinzivillo R., 1998, *Il ripostiglio di asce di San Marcellino (Frignano - Napoli). Una ricerca in corso mediante metodologie fisiche: TXRF*, in D'Amico C., Albore Livadie C. (a cura di), *IV Giornata Le Scienze* (Napoli 20-21 febbraio 1997), Napoli, pp. 180-181.

Bernabò Brea L., Biddittu I., Cassoli P.F., Cavalier M., Scali S., Tagliacozzo A., Vagnetti L., 1989, *La Grotta Cardini (Praia a Mare - Cosenza): giacimento del Bronzo*, Roma, pp. 57-157.

Bianco S., Cataldo L., 1994, *L'insediamento "Appenninico" di Civita di Paterno (Potenza)*, Congedo (Le).

De Francesco A.M., Crisci G.M., Lanzafame U., 1998, *Nuovi sviluppi del metodo analitico non distruttivo in fluorescenza X per risalire alla provenienza di ossidiane archeologiche*, in D'Amico C., Albore Livadie C. (a cura di), *IV Giornata Le Scienze* (Napoli 20-21 febbraio 1997), Napoli, pp. 141-145.

Caneva C., Giardino C., Gigante G.E., 1998, *Metodologie di indagine non distruttiva e non invasiva su vasellame d'argento romano*, in D'Amico C., Albore Livadie C. (a cura di), *IV Giornata Le Scienze* (Napoli 20-21 febbraio 1997), Napoli, pp. 53-58.

Cocchi Genick D., Damiani I., Macchiarola I., Peroni R., Poggiani Keller R., Vigliardi A., 1991-92, *Articolazioni cronologiche e definizione di elementi culturali. L'Italia centro-meridionale*, Rass. Arch., vol. 10, in Atti del congresso "L'Età del Bronzo in Italia nei secoli dal XVI al XIV a.C.", Viareggio 26-30 ottobre 1989, Firenze, pp. 69-103.

Cocchi Genick D., Damiani I., Macchiarola I., 1993, *Motivi decorativi del Bronzo medio preappenninico*, *R.S.P.*, XLV, Firenze, pp. 167-217.

Cocchi Genick D., Damiani I., Macchiarola I., Peroni R., Poggiani Keller R., 1995, *Aspetti culturali della media età del bronzo nell'Italia centro-meridionale*, Firenze.

Cuomo di Caprio N., 1988, *La ceramica in archeologia. Antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi d'indagine*, Roma.

Franceschi E., 1998, *Il problema della "Provenienza"* in *Archeometallurgia*, in D'Amico C., Albore Livadie C. (a cura di), *IV Giornata Le Scienze* (Napoli 20-21 febbraio 1997), Napoli, pp. 138-140.

Giardino C., 1998, *Ricerche archeometallurgiche nell'isola di Vivara*, in D'Amico C., Albore Livadie C. (a cura di), *IV Giornata Le Scienze* (Napoli 20-21 febbraio 1997), Napoli, pp. 39-43.

Giardino C., Guidi G.F., Mioli P., Negri P., 1998, *Correlazione mediante spettrometria XRF di reperti in ossidiana provenienti da Capri con ossidiane del bacino del Mediterraneo*, in D'Amico C., Albore Livadie C. (a cura di), *IV Giornata Le Scienze* (Napoli 20-21 febbraio 1997), Napoli, pp. 295-299.

Giardino C., Spera V., Trifuoggi M., Tusa S., 2007, *Nuovi dati archeometrici sul bronzo antico siciliano: le evidenze di Mursia - Pantelleria*, *IV Congresso A.i.Ar.* (Pisa 1-3 febbraio 2006), Bologna, pp. 529-540.

Giumlia-Mair A., 2000, *Problemi di metodo nelle analisi di oggetti antichi in leghe a base di rame alla luce di ricerche su bronzi dell'età del Ferro*, in D'Amico C., Tampellini C. (a cura di), *VI Giornata Le Scienze* (Este 26-27 febbraio 1999), Padova, pp. 143-148.

Liboni A., Tamburino C., Persiani C., 1998, *Guida didattica alla ceramica antica. Tecniche e stili*, Roma.

Macchiarola I., 1978, *La ceramica appenninica decorata*, Roma.

Maniscalco L., Pappalardo G., Pappalardo L., Rizzo F., Romano F.P., 2006, *La produzione metallurgica nell'antica età del Bronzo attraverso le*

analisi non distruttive XRF, Atti XLI Riun. Sc. I.I.P.P., San Cipirello (Palermo) 16-19 novembre 2006, abstract, p. 118.

Marchese B., Marino O., Paoli S., Vallario P., 1999, *Intonaco, malte e calci*, in Ciarallo A., De Carolis E. (a cura di), *Homo Faber*, Milano, pp. 238-239.

Metteini M., Moles A., 2003, *La chimica nel restauro. I materiali dell'arte pittorica*, Firenze.

Morandi M., Nannetti M.C., Mazzeo Saracino L., 2000, *Ricerche archeometriche su ceramiche a vernice nera di Suasa (Ancona)*, in D'Amico C., Tampellini C. (a cura di), *VI Giornata Le Scienze* (Este 26-27 febbraio 1999), Padova, pp. 87-96.

Morelli I., Benvenuti M., Mascaro I., Tanelli G., 1998, *Studio comparato di antiche scorie ferrifere provenienti da siti archeometallurgici dell'isola d'Elba e del Chianti fiorentino*, in D'Amico C., Albore Livadie C. (a cura di), *IV Giornata Le Scienze* (Napoli 20-21 febbraio 1997), Napoli, pp. 45-48.

Nava A., Riccardi M.P., 2000, *Il colore come parametro termo-archeometrico nello studio dei manufatti ceramici antichi: alcuni dati sperimentali*, in D'Amico C., Tampellini C. (a cura di), *VI Giornata Le Scienze* (Este 26-27 febbraio 1999), Padova, pp. 21-26.

Pappalardo G., Iovino R.M., Maniscalco L., 2006, *Analisi non distruttive sulla provenienza di alcuni vetri vulcanici da Rocchicella*, Atti XLI Riun. Sc. I.I.P.P., San Cipirello (Palermo) 16-19 novembre 2006, abstract, pp. 48-49.

Paternoster G., Rinzivillo R., Maddalena P., Vitale S., De Rosa C., Padano L., Trifuoggi M., Proietti L.M., 2007, *La cronologia delle malte del rione Terra di Pozzuoli*, IV Congresso A.i.Ar. (Pisa 1-3 febbraio 2006), Bologna, pp. 365-378.

Scheich C., Paternoster G., Rinzivillo R., 1998, *Su una classe di oggetti dalla Daunia: "I cerchi apuli". Esame tipologico e analisi chimiche delle leghe auree con il metodo non distruttivo della fluorescenza X*, in D'Amico C., Albore Livadie C. (a cura di), *IV Giornata Le Scienze* (Napoli 20-21 febbraio 1997), Napoli, pp. 49-52.

Tampellini C., Mazzeo Saracino L., 2000, *Caratterizzazione preliminare della ceramica comune: i campioni di Suasa (Ancona)*, in D'Amico C., Tampellini C. (a cura di), *VI Giornata Le Scienze* (Este 26-27 febbraio 1999), Padova, pp. 77-86.

Vlad Borrelli L., 1985, *Tecniche e conservazione della pittura etrusca*, in Steingräber S. (a cura di), *Catalogo ragionato della Pittura etrusca*, Milano, pp. 91-99.

Abbreviazioni bibliografiche

Atti XL Riun. Sc. I.I.P.P. – Atti della XL Riunione Scientifica dell'Istituto Italiano di Preistoria e Protostoria, Firenze.

Atti XLI Riun. Sc. I.I.P.P. – Atti della XLI Riunione Scientifica dell'Istituto Italiano di Preistoria e Protostoria, Firenze.
Homo Faber – Homo Faber. Natura, scienza e tecnica nell'antica Pompei, Milano.
IV Giornata Le Scienze – IV Giornata Le Scienze della Terra e l'Archeometria, Napoli.
IV Congresso A.i.Ar. – IV Congresso Nazionale dell'Associazione Italiana di Archeometria, Bologna.
VI Giornata Le Scienze – VI Giornata Le Scienze della Terra e l'Archeometria, Padova.
Rass. Arch. – Rassegna di Archeologia, Firenze.
R.S.P. – Rivista di Scienze Preistoriche, Firenze.

Abbreviazioni

Å - Angstrom.
ca – circa.
cds – in corso di stampa.
cfr. – confronta.
cm – centrimetri.
ecc. – eccetera.
et al. – et alii.
eV – elettronvolt.
h – altezza.
Id. – Idem.
keV – chiloelettronvolt.
largh. max. – larghezza massima.
mis. – misura.
μm – micrometri.
mm – millimetri.
n. – numero.
nn. – numeri.
ppm – parti per milione.
rep. – reperto.
sec. – secolo.
sett. – settore.
spess. max. – spessore massimo.
str. – strato/i
tgl. – taglio.
v. – variante.