

CONTRIBUTI

Metodologie e Scienze Sussidiarie

ANALISI CHIMICA DI REPERTI VITREI DEL IV SECOLO D.C. RINVENUTI A SEVEGLIANO (UDINE)

Marco VERITÀ, Marta VALLOTTO

1. I vetri di Sevegliano

Il paese di Sevegliano si trova ad una distanza di dieci miglia romane a nord di Aquileia, importante cittadina romana attiva nel periodo I-IV secolo d.C. Dopo rinvenimenti casuali, gli scavi condotti dai Civici Musei di Udine e dalla Società Friulana di Archeologia hanno rivelato in questa località la presenza di un luogo di culto a divinità paleovenete, eretto nelle forme romane nella seconda metà del II sec. a.C. e demolito nella prima metà del I sec. a.C. A questo periodo appartiene una gran quantità di resti ceramici e monete, deposti nel corso di bonifiche effettuate nell'area. Altre bonifiche furono effettuate nel IV sec. d.C., quando l'elevarsi della falda acquifera costituì un pericolo anche per il sistema viario locale. Nei riempimenti risalenti al IV sec. d.C., oltre ad alcune monete della fine del IV e inizio del V sec. d.C., in due unità stratigrafiche è stata rinvenuta una grande quantità di frammenti di vetro, molti dei quali hanno permesso la ricostruzione, totale o parziale, di alcuni recipienti come: bicchieri, coppe e bottiglie (BUORA 1997). L'abbondanza dei reperti rinvenuti ha fatto supporre l'esistenza a Sevegliano di un centro di lavorazione vetraria. Trattandosi di un ritrovamento precisamente datato e di insolita abbondanza, si è ritenuto interessante sottoporre ad analisi chimica un certo numero di campioni significativi. Tra i numerosi piccoli frammenti di

vetro inutilizzabili per la ricostruzione di manufatti, ne sono stati selezionati nove, rappresentativi dell'intero ritrovamento in base alle caratteristiche cromatiche.

Tutti i vetri sono trasparenti, di colorazione omogenea e presentano diverse tonalità dal giallo al giallo-verde al verde. Generalmente si ritiene che queste di colorazioni nei vetri antichi fossero casuali piuttosto che ottenute da un opportuno dosaggio di materie prime e controllo delle condizioni di fusione, attribuibili all'impiego di materie prime naturali di scarsa purezza (contenenti ossidi coloranti, in particolare di ferro) ed alle scarse conoscenze di tecnologia vetraria dell'epoca.

Le analisi chimiche sono state eseguite allo scopo di accertare la natura dei vetri al fine di risalire alle materie prime utilizzate nella fusione, e di evidenziare eventuali somiglianze composizionali tra i reperti tali da giustificare o meno l'impiego delle stesse materie prime. Inoltre, attraverso le analisi chimiche, si è cercato di determinare se le colorazioni dei reperti fossero casuali o piuttosto il risultato di processi controllati.

2. I vetri romani

2.1. Composizione

Le analisi chimiche di antichi reperti vitrei possono fornire preziose informazioni

circa le tecniche ed i materiali usati per la loro produzione. Esistono due differenti modi di affrontare questo tipo di indagini (BRILL 1968). Un primo approccio consiste nell'analisi di oggetti individuali o di piccoli gruppi di vetri che rivestano un'importanza particolare dal punto di vista chimico o della tecnica di fabbricazione.

Un secondo approccio consiste nell'analisi di campioni o frammenti appartenenti ad epoche e località di produzione differenti che vengono riuniti in gruppi diversi a seconda della loro composizione chimica. Questo tipo di analisi, per poter essere significativo dal punto di vista statistico, deve comprendere un gran numero di campioni. Quasi tutti i vetri antichi risultano infatti costituiti da quantità simili di elementi maggiori (silicio, calcio e sodio) e le differenze composizionali si basano sul contenuto in elementi minori e in tracce. Tali elementi sono considerati dei "traccianti", indicativi del fatto che, in diverse epoche e località, materie prime diverse sono state utilizzate nella produzione vetraria. Queste differenze possono essere dovute sia all'impiego di materie prime simili, ma di diversa provenienza, sia ad una diversa tecnologia fusoria (ad esempio l'uso di fondenti differenti).

Numerosi vetri di epoca romana sono stati sottoposti a questo tipo di indagine (TURNER 1955, SAYRE 1963, BRILL 1988, HENDERSON 1990, VERITÀ 1995). Con il termine di "vetri romani" si indicano reperti vitrei risalenti ad un'epoca che va dal II-I secolo a.C. al VII secolo d.C. rinvenuti in zone in qualche modo influenzate dal dominio di Roma. Dai dati pubblicati e da alcune analisi inedite sono stati ricavati gli intervalli di concentrazione relativi agli elementi (espressi in percentuale in

peso degli ossidi) che li costituiscono. Tali intervalli sono stati riportati Tabella 1. Si sono presi in esame soltanto vetri che non fossero stati colorati intenzionalmente con l'aggiunta di minerali di cobalto (Co) e rame (Cu) i quali, contenendo altri elementi secondari, rendono più complicato il confronto con la composizione delle materie prime.

SiO ₂	60,00	÷	74,00 %
TiO ₂	0,02	÷	0,70 %
Al ₂ O ₃	1,50	÷	3,00 %
Fe ₂ O ₃	0,30	÷	3,00 %
MnO	0,00	÷	4,00 %
MgO	0,20	÷	1,80 %
CaO	1,50	÷	10,00 %
Na ₂ O	14,00	÷	21,00 %
K ₂ O	0,20	÷	1,80 %
P ₂ O ₅	0,00	÷	0,20 %
Cloro	0,50	÷	2,00 %
SO ₃	0,00	÷	0,50 %
BaO	< 1000 ppm		

Tabella 1: Intervallo di variazione composizionale dei vetri romani; mancano indicazioni circa altri elementi in tracce.

I risultati concordano nel dimostrare che i vetri romani sono di tipo silico-sodico-calcico, costituiti, cioè, principalmente da: silice (SiO₂), ossido di sodio (Na₂O) e ossido di calcio (CaO). Compagnoni in concentrazioni significative anche altri ossidi quali:

allumina (Al_2O_3), ossido di potassio (K_2O), di magnesio (MgO), di ferro e di manganese. Questi ultimi due ossidi, come si vedrà in seguito, sono a valenza variabile, ma nelle analisi chimiche vetrarie vengono convenzionalmente riportati come ferro totale (Fe_2O_3) e (MnO), indipendentemente dal loro stato di ossidazione. Vi sono infine altri ossidi di elementi cosiddetti in "tracce", la cui concentrazione è inferiore allo 0,5%, come, ad esempio, quelli di titanio (TiO_2), zolfo (SO_3), fosforo (P_2O_5) e bario (BaO). In genere nelle analisi pubblicate mancano le concentrazioni relative ad altri elementi in tracce presenti in quantità troppo piccole per poter essere rilevate con i metodi analitici impiegati, la cui conoscenza, tuttavia, sarebbe molto utile per poter differenziare con più precisione i gruppi composizionali. La presenza di oltre una ventina di componenti tra maggiori, minori e tracce nei vetri romani deriva principalmente dall'utilizzo di materie prime naturali scarsamente pure, ma anche dalla tecnica fusoria che potrebbe aver favorito la solubilità di alcuni elementi (VERITÀ 1995).

2.2. Tecnologia vetraria

Le conoscenze circa la tecnologia vetraria d'epoca romana derivano principalmente dalle analisi chimiche dei reperti vitrei e da informazioni desunte da testi dell'epoca, soprattutto la *Naturalis Historia* di Plinio. La miscela vetrificabile sembra essere rimasta sostanzialmente la stessa per un ampio intervallo di tempo. Essa prevedeva solo due componenti principali: la sabbia ed il natron. Quest'ultimo, secondo le indicazioni di Plinio, veniva estratto nei depositi evaporitici dell'Egitto. La composizione del

natron indicato da Plinio non si conosce con esattezza. Le analisi riportate da Brill (BRILL 1988) circa la composizione del natron egizio si riferiscono a campioni rinvenuti a Wadi Natrun nel deserto tra il Cairo e Alessandria. Si tratta di un minerale tipo trona ($\text{NaCO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) contenente anche quantità variabili di cloruro e solfato di sodio.

Ciò che è più importante ai fini della presente ricerca è che gli elementi apportati dal natron, considerato come il fondente che i vetrai romani aggiungevano alla sabbia, erano principalmente Na_2O , Cl e SO_3 , mentre gli apporti di calcio, potassio, magnesio, ferro, titanio e di altri elementi presenti in tracce nel natron risultano trascurabili rispetto a quelli delle sabbie. Queste ultime dovevano avere particolari caratteristiche composizionali, in modo da permettere una buona riuscita della fusione. Plinio indica con precisione due località dove trovare sabbie adatte a far vetro: la foce del *Belus*, un piccolo fiume che scorre tra Haifa e San Giovanni d'Acri in Israele (Fig. 1) ed una limitata zona del litorale tra Cuma e Literno, a nord di Napoli, in prossimità della foce del fiume Volturno. Dalle analisi chimiche effettuate su alcuni campioni, tali sabbie risultano essere costituite prevalentemente da silice (SiO_2 circa 70%) e ossido di calcio (CaO circa 10%) (VALLOTTO 1998).

Secondo le informazioni desunte dalle fonti storiche, la sabbia veniva polverizzata con il mortaio o la macina e quindi mescolata al fondente e a piccole quantità di altre sostanze usate come coloranti, decoloranti (ad esempio MnO_2) od opacizzanti. Il processo fusorio avveniva in forni diversi. Nel primo si riscaldava la miscela vetrificabile

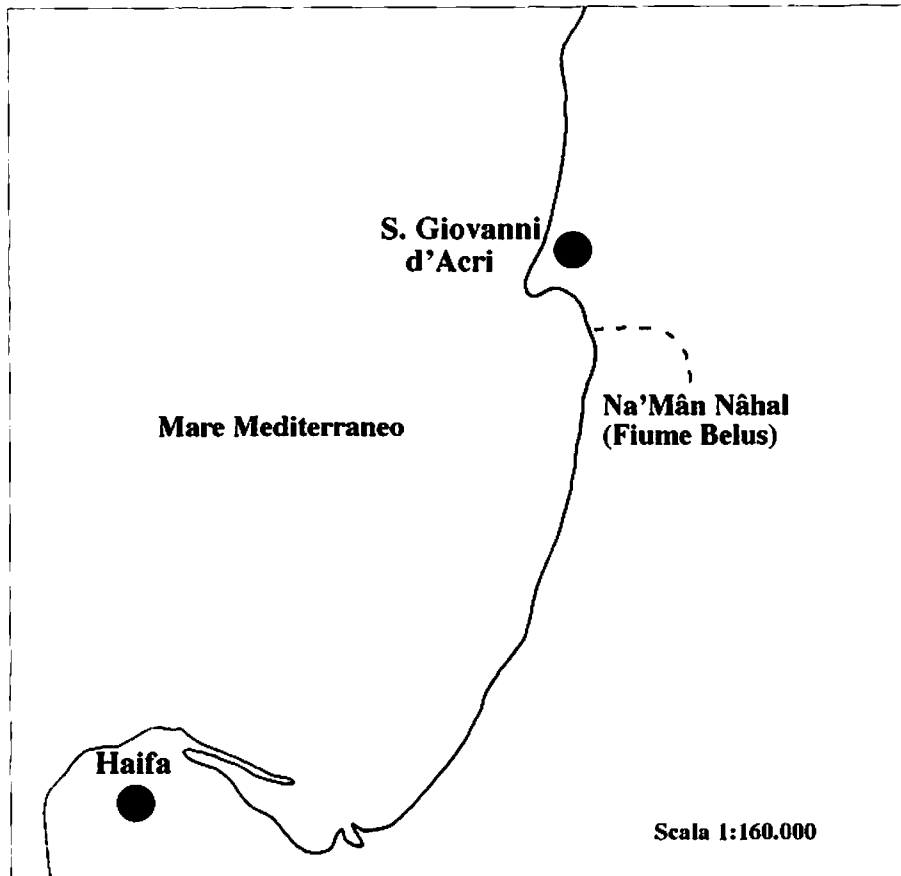


Figura 1. Localizzazione del fiume *Belus* citato da Plinio (nome attuale Na'Mân Nâhal), in Israele, tra Haifa e S. Giovanni d'Acri.

fino a calcinazione (a circa 800°) corrispondente ad una reazione allo stato solido con decomposizione dei carbonati e formazione di silicati. Si otteneva così la fritta (chiamata da Plinio "ammonitro"), un semilavorato che successivamente veniva fuso in vasi di materiale refrattario al calore (crogioli) posti in un secondo forno tenuto ad una temperatura più alta, probabilmente tra i

1000°C ed i 1200°C. Il vetro grezzo (Plinio lo definisce "nereggiante") era quindi colato in lingotti o in altre forme e raffreddato lentamente.

Questa complessa e lunga procedura era indispensabile per fondere le miscele di materie prime a temperature relativamente basse. Infatti, secondo il procedimento oggi utilizzato in un unico stadio, sono necessa-

rie temperature superiori ai 1300°C, impossibili da raggiungere nei forni dell'epoca.

La colorazione o la decolorazione si effettuavano in una terza fase. In un altro forno (l'officina vetraria) il vetro grezzo veniva riscaldato e fuso all'interno di crogioli. Si aggiungevano opportuni ossidi per colorare o decolorare ed il vetro era pronto per essere modellato.

È probabile esistessero pochi centri di fusione delle materie prime i quali rifornivano numerosi centri di lavorazione dei manufatti vitrei in grado di soddisfare il mercato locale. In questi ultimi erano sufficienti limitate conoscenze di tecnologia vetraria rispetto ai siti di calcinazione e fusione delle materie prime (BRILL 1988, VERITÀ 1995).

Per quanto riguarda i vasi fusori, le conoscenze acquisite si basano sulle analisi di frammenti di crogioli utilizzati dai Romani nella fabbricazione del vetro. Si presume che i crogioli fossero costituiti o da un impasto di argilla a base silico-alluminosa, oppure dalla cosiddetta "pietra ollare" costituita da silicato di magnesio e probabilmente utilizzata solo per crogioli di rifusione. Non è da escludere che alcuni degli elementi chimici che costituiscono i vetri romani siano in parte derivati dai crogioli stessi.

3. Tecniche analitiche

La composizione chimica quantitativa dei vetri può essere determinata con varie tecniche analitiche, ciascuna con i propri vantaggi e limiti. Date le particolari problematiche che comporta quest'indagine applicata ai reperti antichi, è necessario ricorrere a tecniche con buone caratteristiche di pre-

cisione (riproducibilità dell'analisi), accuratezza (risultati vicini al valore vero) e sensibilità (capacità di rilevare elementi in tracce). Esse al contempo non devono essere distruttive in modo da non arrecare danni al reperto o perlomeno richiedere il prelievo di una quantità minima di materiale.

Le analisi chimiche finora effettuate su vetri romani sono state eseguite prevalentemente mediante la microanalisi a raggi X la cui sensibilità è sufficiente per permettere l'individuazione dei componenti maggiori e minori, ma solo di alcune tracce.

Nel presente lavoro nove frammenti vitrei di Sevegliano sono stati sottoposti ad analisi chimica sia in microsonda a raggi X a dispersione di lunghezza d'onda [WDS], sia in fluorescenza a raggi X [XRF]. Essendo quest'ultima una tecnica molto sensibile, è stato possibile analizzare più di venti elementi contro i tredici comunemente rilevati nelle analisi pubblicate.

Le microanalisi X sono state effettuate utilizzando una microsonda CAMECA/SX-50 con 3 spettrometri a dispersione di lunghezza d'onda. La minima quantità rilevabile mediante questo metodo è di 200÷500 parti per milione dell'ossido (ppm) a seconda degli elementi analizzati. Si tratta di una tecnica non distruttiva in quanto è sufficiente staccare dai reperti un piccolissimo frammento di vetro, grande quanto un chicco di riso. Essa è stata utilizzata in quanto permette di analizzare la concentrazione di SO₃ e cloro che in fluorescenza non sono rilevabili in quanto evaporano durante il processo di preparazione delle perle. I campioni per le analisi sono stati staccati dai reperti mediante una sottile lama diamantata, inglobati in una resina epossidica, preparati in sezione lucida per rimuovere gli stra-

ti superficiali alterati e quindi metallizzati con un sottile film di carbone depositato per evaporazione sottovuoto (HREGLICH, VERITÀ 1986).

Le analisi in fluorescenza X sono state eseguite con uno spettrometro sequenziale a dispersione di lunghezza d'onda Philips PW2400 su campioni preparati con il metodo della perla vetrosa. Il principale vantaggio offerto da questa tecnica è l'elevata sensibilità (pochi ppm) per cui, in ciascun campione, è stato possibile analizzare la concentrazione di una ventina di elementi. Inoltre la perla può essere analizzata un numero illimitato di volte, anche a distanza di tempo, purché sia conservata all'interno di un essiccatore a gel di silice per evitare l'alterazione della superficie. La preparazione della perla richiede l'impiego di 2 g di campione macinato finemente in un mulino a dischi oscillanti in agata e mescolati con 8 g di fondente (tetraborato di litio). La miscela viene posta in un crogiolo in lega platino-oro 5%, quindi fusa e versata su un piattino della stessa lega. Si ottiene così un disco vetroso (la perla) del diametro di 40 mm e spessore di circa 4 mm. La superficie del disco, piana, lucida e priva di graffiature e bolle, viene utilizzata per l'analisi (FALCONE, HREGLICH, VERITÀ 1998).

4. Risultati analitici

4.1. Composizione chimica dei vetri

I vetri analizzati sono stati scelti in base alle colorazioni più rappresentative del ritrovamento. Tali colorazioni variano dal verde chiaro (Sev 5, Sev 6, Sev 7), al verde-giallo chiaro (Sev 4), al verde-giallo scuro

(Sev 1), al giallo chiaro con leggera tonalità verde (Sev 2), fino al giallo chiaro privo di altre tonalità (Sev 3, Sev 8, Sev 9).

In Tabella 2 sono state riportate le analisi chimiche quantitative dei nove reperti di Sevegliano.

Si tratta di vetri silico-sodico-calcici, costituiti cioè principalmente da SiO_2 , Na_2O e CaO , ma contenenti percentuali significative anche di altri elementi minori e in tracce. Gran parte della complessità composizionale dei reperti è dovuta alle sabbie utilizzate per la loro fusione, essendo soltanto sodio, cloro, zolfo (fondente) e manganese (decolorante) gli elementi apportati dagli altri costituenti la miscela vetrificabile. Dalle analisi microscopiche e chimiche effettuate sui campioni di sabbia del *Belus* e del *Volturmo*, i principali minerali individuati e gli elementi secondari da essi apportati si sono rivelati essere: quarzo (silice pura che non apporta concentrazioni significative di altri elementi); feldspato di K (Ba, Rb); feldspati di Na e Ca; carbonati di Ca (Sr, Mg, Fe) e pirosseni (Ti, Cr, V) cioè silicati di Fe e Mg (VALLOTTO 1998).

Alcuni degli elementi minori e in tracce contenuti nelle sabbie, in particolare Fe, Ti, Mg, K, Ba, Cr, Rb, e Sr, si sono dimostrati degli importanti traccianti; analizzandone le variazioni di concentrazione all'interno dei nove campioni, è stato infatti possibile individuare differenze di composizione attribuibili all'impiego di sabbie diverse nella loro produzione. È interessante osservare che le differenze composizionali tra i reperti corrispondono anche alle differenze di colore.

Un primo gruppo è costituito dai reperti Sev 5, Sev 6 e Sev 7, di colore verde chiaro; le differenze composizionali all'in-

%	SEV 1	SEV 2	SEV 3	SEV 4	SEV 5	SEV 6	SEV 7	SEV 8	SEV 9
SiO ₂	64,70	66,33	67,54	65,81	68,79	65,53	68,60	67,98	67,67
TiO ₂	0,64	0,41	0,26	0,40	0,06	0,07	0,06	0,26	0,27
Al ₂ O ₃	2,91	2,49	2,16	2,78	2,75	2,93	2,69	2,12	2,12
Fe ₂ O ₃	2,46	1,41	1,14	1,48	0,39	0,49	0,46	1,12	1,26
MnO	2,51	2,30	2,25	1,97	1,07	1,05	0,99	2,25	2,31
MgO	1,10	0,90	0,78	0,96	0,43	0,52	0,43	0,81	0,83
CaO	5,59	5,53	5,66	6,85	7,81	8,98	8,72	5,81	5,76
Na ₂ O	17,72	18,02	17,89	17,19	16,32	17,43	15,49	17,77	17,88
K ₂ O	0,37	0,38	0,33	0,73	1,16	1,38	1,09	0,33	0,32
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,00	0,04	0,08	0,15	0,08	0,01	0,01
Cl	1,50	1,70	1,65	1,31	0,80	1,01	1,00	1,00	1,00
SO ₃	0,30	0,37	0,20	0,28	0,22	0,31	0,50	0,50	0,50
ppm									
BaO	581	336	361	798	341	528	319	332	358
Cr ₂ O ₃	96	56	41	71	10	5	8	50	50
CuO	132	42	44	76	31	34	37	43	40
NiO	34	43	42	42	30	30	39	52	52
Rb ₂ O	10	10	13	13	22	24	20	10	6
SrO	553	620	640	653	617	717	668	637	638
V ₂ O ₅	101	84	57	57	28	28	14	71	78
Y ₂ O ₃	12	10	7	10	11	11	7	9	9
ZnO	31	27	23	28	13	12	17	58	28
ZrO ₂	369	262	187	260	93	99	96	185	185

Tabella 2: Composizione chimica dei vetri di Sevegliano.

temo di questo gruppo sono molto modeste e relative principalmente al contenuto in SiO₂ e Na₂O, attribuibili al diverso dosaggio tra sabbia e fondente. Rispetto agli altri vetri, i tre reperti contengono una percentuale maggiore di CaO (sabbia più calcarea) e minore di Fe₂O₃, MgO, TiO₂ e Cr₂O₃. La minore concentrazione di Fe e Cr (elementi

cromofori) dimostra che è stata usata una sabbia piuttosto pura, contenente pochi pirosseni, simile a quella del fiume *Belus*. Tale sabbia si presenta come un materiale chiaro, di granulometria molto fine, con contenuti in CaO piuttosto variabili a seconda del punto di prelevamento del campione. Infatti la sua frazione carbonatica è costitui-

ta essenzialmente da frammenti di conchiglie aragonitiche marine; conseguentemente, i campioni prelevati vicino alla costa contengono una quantità maggiore di carbonato di calcio rispetto a quelli prelevati più all'interno (VALLOTTO 1998).

Il reperto Sev 4, di colore verde-giallo, presenta una composizione che si discosta da quella del gruppo precedente per un maggiore contenuto in: Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , Cr_2O_3 , BaO e ZrO_2 ed una diminuzione del contenuto in CaO . Questa differenza sembra

indicare l'impiego di una sabbia meno carbonatica e meno pura, contenente una maggiore quantità di minerali di Fe e Mg (pirosseni). Caratteristico di questo vetro, come dei reperti Sev 1 e Sev 6, è l'elevato contenuto in MgO rispetto al CaO , come evidenziato in Figura 2. Tale differenza potrebbe essere dovuta, oltre al contributo dei pirosseni, alla presenza di dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] o di calcite ricca in Mg all'interno della frazione carbonatica della sabbia.

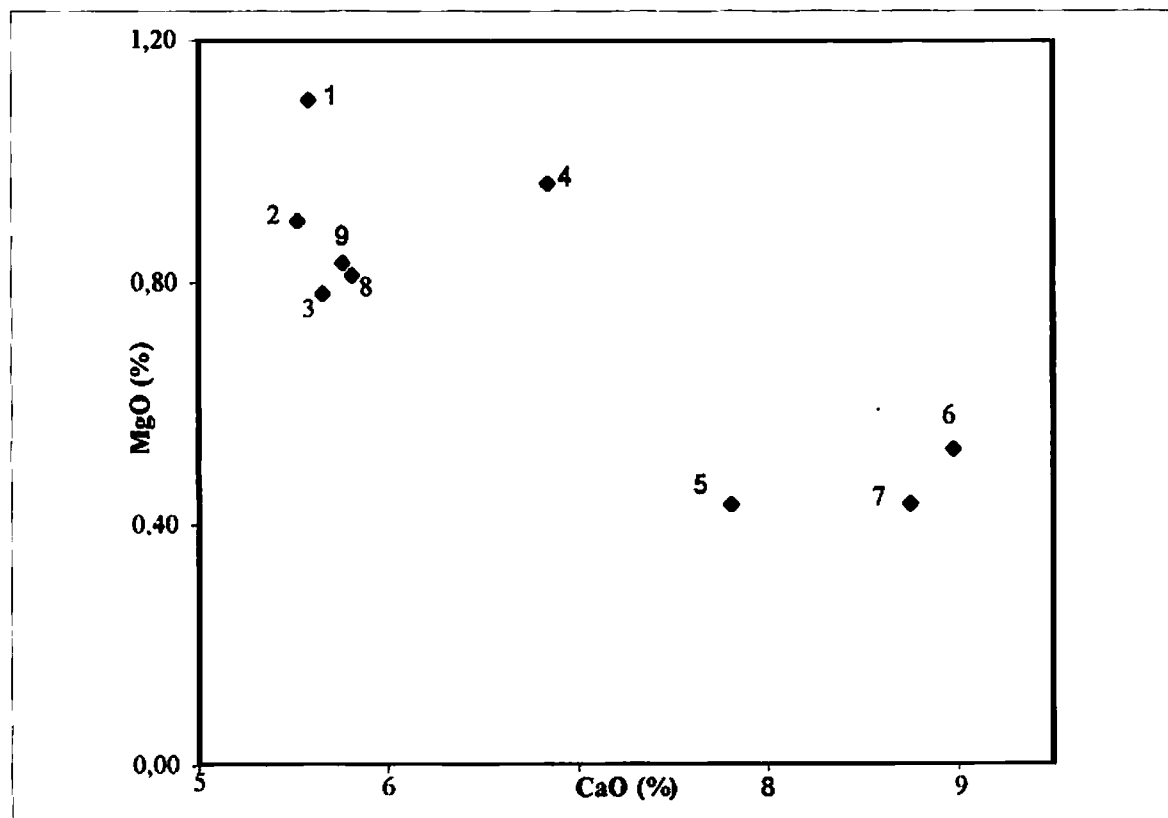


Figura 2. Correlazione tra il contenuto in Ca e Mg (percentuale in peso degli ossidi) nei reperti vitrei.

Il campione Sev 1, di colore verde scuro-giallo, è il vetro in cui l'elevata quantità di MnO (la più alta di tutti i reperti) non è stata sufficiente per ossidare completamente il ferro. Probabilmente è stato prodotto con una sabbia molto inquinata da pirosseni apportatori di Fe, Cr, Ti e Mg.

Il reperto Sev 2, di colore giallo-verde, è composizionalmente molto simile ai vetri gialli del gruppo seguente, salvo un contenuto maggiore di Fe, Al e Ti. Potrebbe trattarsi di vetro fuso con lo stesso tipo di sabbia, ma contaminato dalla parziale dissoluzione del crogiolo di fusione.

I reperti Sev 3, Sev 8 e Sev 9, di colore giallo presentano una grande somiglianza sia di colore che di composizione; ciò fa presumere che i tre vetri siano o frammenti di uno stesso oggetto, oppure il prodotto di una stessa fusione. La sabbia impiegata nella loro fabbricazione risulta essere poco carbonatica e contenente una quantità doppia di minerali di Fe e Mg rispetto alla sabbia pura del *Belus* usata per i reperti verdi.

Complessivamente quindi le analisi hanno permesso di individuare tra i reperti di Sevegliano una tecnica fusoria simile e l'impiego di tre o forse quattro (sarebbe necessario analizzare un maggior numero di reperti per stabilirlo con chiarezza) sabbie siliceo-calcaree provenienti da diverse località. Per un gruppo (vetri verde chiaro) è stato possibile accertare l'impiego della sabbia proveniente dalla foce del fiume *Belus* indicato da Plinio.

4.2. Colorazione

Come si è detto, il colore dei vetri di Sevegliano varia dal giallo al giallo-verde fino al verde. Dalle analisi chimiche risulta

che gli elementi cromofori sono esclusivamente: Fe, Cr e Mn. La colorazione dipende dalle quantità di elementi presenti e dal loro stato ossido-riduttivo. Il cromo, presente nel vetro nella forma Cr^{3+} , colora in verde; la sua concentrazione nei reperti analizzati è molto bassa, per cui il suo contributo alla colorazione è praticamente trascurabile. Il ferro colora diversamente a seconda dello stato di ossidazione Fe^{2+}/Fe^{3+} . Il Fe^{3+} colora il vetro in giallo chiaro; mano a mano che aumenta la frazione di Fe^{2+} la colorazione si sposta verso il giallo-verde, il verde fino al verde-azzurro quando la maggior parte del ferro si trova sotto forma di Fe^{2+} . Aumentando ulteriormente la quantità di Fe^{2+} si passa ad una colorazione giallo-ambra molto intensa a causa della formazione di un complesso colorante Fe/S. Lo stato di ossidazione del ferro dipende dalle condizioni ossido-riduttive in cui si è svolta la fusione della miscela vetrificabile (componenti riducenti nella miscela, atmosfera del forno, ecc.) e da aggiunte volontarie di elementi ossidanti o riducenti. Come si vede nella Figura 3 vi è una proporzionalità diretta nel rapporto Fe/Cr; la stessa relazione si trova anche tra il Fe ed altri elementi quali Mg e Zr. Questa proporzionalità dimostra che il ferro non è stato aggiunto sotto forma di ossido puro, ma piuttosto come minerale (probabilmente pirosseno) presente come componente secondario delle sabbie siliceo-calcaree. Fe e Cr, quindi, non sono stati introdotti volontariamente, ma la loro concentrazione nei vetri dipende dalla scelta di sabbie più o meno pure impiegate per la fusione.

Il manganese, aggiunto alla miscela vetrificabile sotto forma di MnO_2 (Mn^{4+}), è un forte ossidante del ferro. Esso ossida il

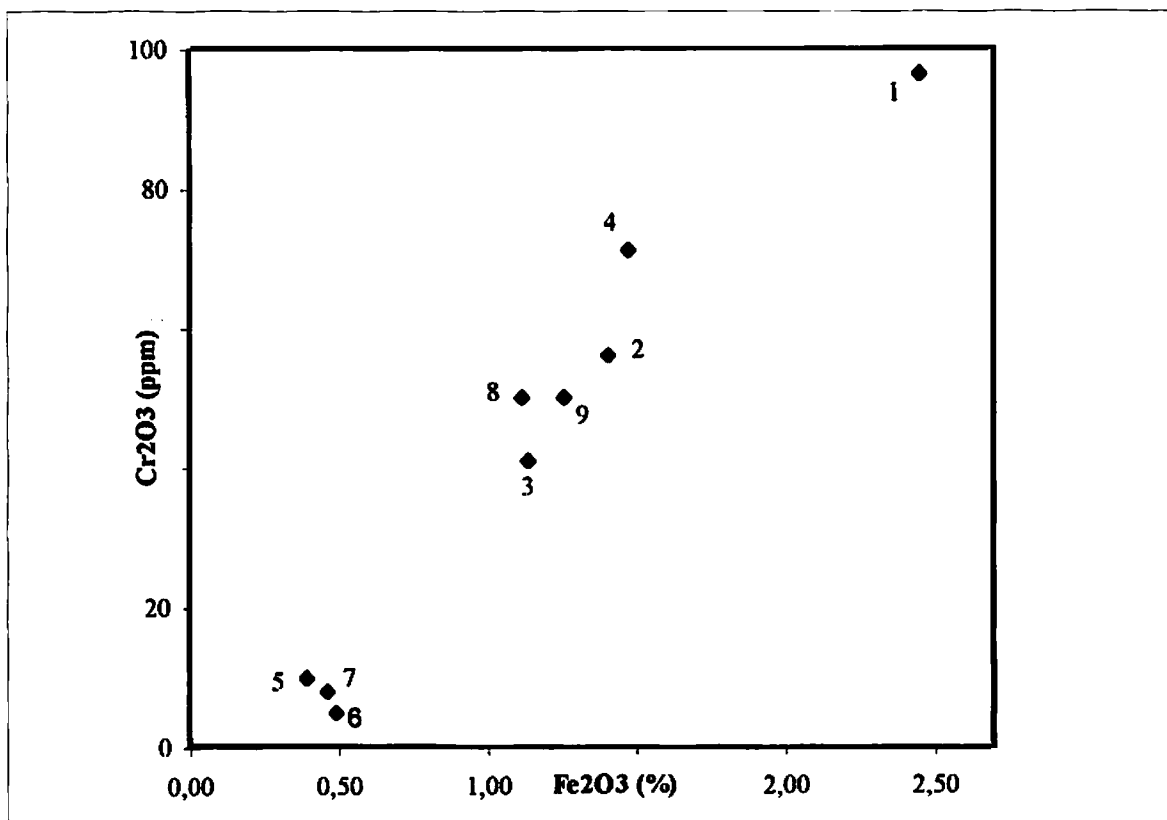


Figura 3. Correlazione tra il contenuto in Fe (percentuale in peso dell'ossido) e Cr (ppm dell'ossido) nei reperti vitrei.

Fe²⁺ in Fe³⁺ e si trasforma in Mn²⁺ incolore. Evidentemente il manganese è stato usato nei vetri di Sevegliano per controllarne la colorazione. Come si vede in Figura 4 i vetri verdi (Sev 5, Sev 6, Sev 7) contengono la minore quantità di MnO ($\approx 1\%$), il quale è stato aggiunto in rapporto di circa 2:1 rispetto al ferro. Tale rapporto ha solo parzialmente ossidato il Fe²⁺ della sabbia e ciò spiega la residua colorazione. Nei reper-

ti Sev 1 e Sev 4 (giallo-verde più o meno intenso) il rapporto Mn/Fe è di 1:1, inferiore a quello dei reperti verdi. È probabile quindi che i reperti Sev 1 e Sev 4 contengano una maggiore quantità di Fe²⁺ (vetri più ridotti) e che quindi la tonalità gialla derivi dalla presenza del cromoforo Fe/S. I reperti Sev 2, Sev 3, Sev 8 e Sev 9 contengono invece Mn e Fe in rapporto 2:1 ed è quindi probabile che la loro colorazione gialla sia

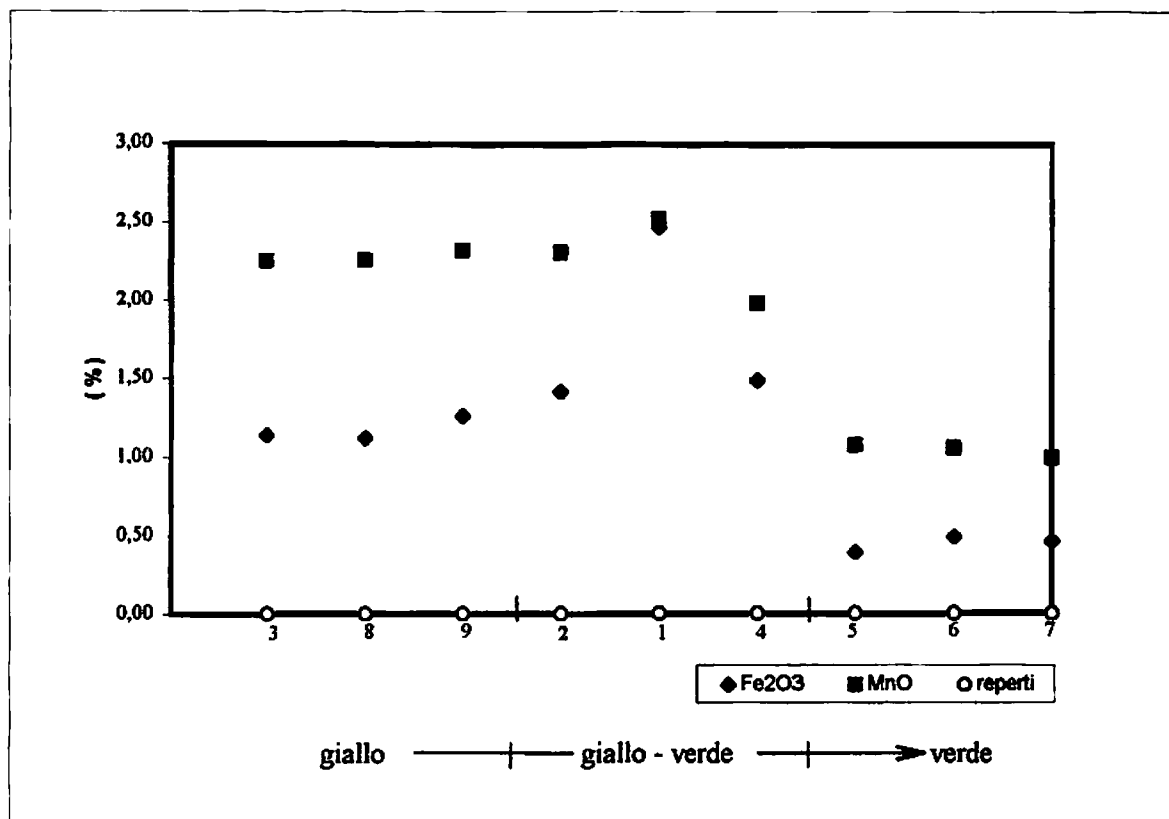


Figura 4. Correlazione tra il contenuto in Fe e in Mn (percentuale in peso degli ossidi) ed il colore dei reperti vitrei, classificati in ordine cromatico dal giallo al verde.

dovuta alla completa ossidazione del ferro sotto forma di Fe³⁺. Evidentemente nella fusione di questi vetri le sabbie usate erano meno riducenti di quelle dei reperti verdi Sev 5, Sev 6 e Sev 7. La leggera tonalità verde del reperto Sev 2 è imputabile ad un tenore di ferro leggermente superiore rispetto agli altri tre campioni.

Dai risultati delle analisi sembra quindi che siano state impiegate sabbie diverse

(probabilmente tre o quattro tipi) per produrre differenti tonalità di colore; in tutti i casi la colorazione veniva controllata con aggiunte volontarie di MnO₂.

5. Conclusioni

L'analisi chimica quantitativa di reperti vitrei romani del IV secolo d.C. pro-

venienti dal ritrovamento di Sevegliano si è dimostrata un metodo d'indagine adatto all'individuazione delle materie prime impiegate, alla differenziazione dei reperti in base alle caratteristiche delle sabbie ed alla definizione delle tecniche di colorazione. Le analisi chimiche di nove reperti vitrei rappresentativi del ritrovamento hanno dimostrato l'impiego di una comune tecnica fusoria che prevedeva l'utilizzo di una miscela di sabbie siliceo-calcaree, di un minerale di sodio (natron) e di minori aggiunte di ossido di manganese.

Nella fusione dei reperti sono stati utilizzati tre o quattro tipi di sabbie di diversa provenienza, individuabili soprattutto attra-

verso le concentrazioni di alcuni elementi traccianti come: Fe, Mg, K, Cr, Rb, Sr e Zr.

A seconda della loro purezza (in particolare del tenore di Fe) esse sono state impiegate per produrre le diverse colorazioni, la cui tonalità veniva controllata mediante aggiunte volontarie di MnO₂.

Si ringrazia il dott. M. Buora dei Musei Civici di Udine per aver fornito i reperti vitrei sottoposti ad analisi.

La presente ricerca è stata realizzata con il contributo del Progetto Finalizzato CNR Beni Culturali.

BIBLIOGRAFIA

- BRILL R. H. 1968 - *The scientific investigation of ancient glasses*, in *Proceedings "Eight International Congress on Glass, Bruxelles"*, Edit. ICG, pp. 47-68.
- BRILL R. H. 1988 - *Scientific Investigations of the Jalame Glass and Related Finds*, in *Excavation at Jalame, Site of Glass Factory in Late Roman Palestine*, a cura di G. Davidson Weinberg, Edit. University of Missouri, Columbia, pp. 257-293.
- BUORA M. 1997 - *Una produzione Artigianale di un vetraio a Sevegliano (Agro di Aquileia, Italia Settentrionale) nel IV sec. d.C.*, "Journal of Glass Studies" 39, pp. 23-31.
- FALCONE R., HREGLICH S., VERITÀ M. 1998 - *Analisi Chimica mediante Fluorescenza X di Materie Prime per l'Industria Vetraria e Ceramica. Parte Prima: Preparazione del Campione*, "Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro" 28, pp. 3-18.
- HENDERSON J. 1990 - *Some Chemical and Physical Characteristics of Ancient Glass and Potential of Scientific Investigations*, pp. 67-74.
- HREGLICH S., VERITÀ M. 1986 - *Applications of X-Ray Microanalysis to the Study and Conservation of Ancient Glasses*, in *Scanning Electron Microscopy*, Vol. II, 485-490, Edit. SEM Inc., AMF O'Hare (Chicago).

PLIN., *Naturalis Historia*, libro XXXVI, Cap. 65, 66.

SAYRE V. 1963 - *Archeological Chemistry*, "Some Materials of Glass Manufacturing in Antiquity", P. J. Elving, J. D. Winefordner, J. Wiley & Sons Pub., New York.

TURNER W. E. S. 1955 - *Studies in Ancient Glasses and Glassmaking Process*, Part V, "Raw Materials and Melting Processes", *Trans. Soc. Glass Tech.* 40, pp. 277-300.

VALLOTTO M. 1998 - *Indagini mineralogico-geochimiche su sabbie per vetri di epoca romana*, Tesi di laurea in Scienze Geologiche, Università di Padova, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., Anno Accademico 1996/1997.

VERITÀ M. 1995 - *Le analisi dei vetri*, in *Atti VIII Convegno Association Française pour l'Archéologie du Verre*, a cura di D.Foy, Musée Archéologique Départemental du Val d'Oise, France.

Marco VERITÀ, Marta VALLOTTO
Stazione Sperimentale del Vetro
Via Briati 10, Murano (Venezia)