

POTENZIALITÀ DEL TRATTAMENTO STATISTICO DI DATI CHIMICI PER LO STUDIO DELLE TECNOLOGIE DI PRODUZIONE: IL CASO DI REPERTI VITREI ROMANO-MEDIEVALI DI AREA ITALIANA

Alberta SILVESTRI, Gianmario MOLIN, Gabriella SALVIULO

Obiettivo del presente contributo è mostrare come sia possibile acquisire importanti conoscenze sulle tecnologie di produzione del vetro, mediante una dettagliata caratterizzazione composizionale di vetri, accuratamente selezionati per tipologia e ben contestualizzati archeologicamente, associata ad un opportuno trattamento statistico dei dati chimici, utilizzando metodologie multivariate sia parametriche che non parametriche.

Vengono riportati, a titolo esemplificativo, due casi di studio, il primo riguardante reperti vitrei di epoca romana-medievale (I-XIV secolo d.C.) provenienti da 4 siti archeologici italiani; il secondo, riguardante reperti vitrei incolori di riciclo facenti parte del carico della nave romana *Iulia Felix* (III secolo d.C.).

Per la caratterizzazione composizionale dei reperti sono state utilizzate numerose ed integrate tecniche analitiche, tra cui la microscopia ottica, la microscopia elettronica a scansione (SEM), la fluorescenza a raggi X (XRF) e la microsonda elettronica (EMPA).

PRIMO CASO DI STUDIO

La campionatura, di età compresa tra l'epoca romana e il bassomedioevo, proviene da tre siti archeologici urbani (Grado, Pozzuoli e Vicenza) e da un sito archeologico sottomarino (la nave *Iulia Felix*), tutti ben contestualizzati dal punto

di vista archeologico¹. Sono stati analizzati manufatti di uso comune ascrivibili a vasellame da mensa (coppe, bicchieri, calici, bottiglie), ma anche scarti di lavorazione per un totale di 81 campioni.

Dalla caratterizzazione composizionale della massa vetrosa è emerso che tutti i campioni sono silico-sodo-calcici in composizione (SiO₂: 64-71 %; Na₂O: 9-20 %; CaO: 4-11 %).

Il differente contenuto in K₂O e MgO permette di discriminare il tipo di fondente utilizzato. In particolare i vetri romani e altomedievali sono stati ottenuti a partire da sabbie siliceo-calcaree cui è stato aggiunto come fondente il natron, mentre quelli bassomedievali sono stati ottenuti utilizzando come fondente ceneri di piante (fig. 1). Tali risultati sono in accordo con quelli riportati in letteratura per vetri di analogo periodo.

Il differente tipo di fondente ha comportato notevoli differenze nella tecnica fusoria. Per la produzione bassomedievale la fusione della miscela vetrificabile ha richiesto temperature più elevate (1050÷1150°C) rispetto ai vetri romani e altomedievali (900÷1000°C), al fine di ottenere un vetro omogeneo (fig. 2).

I dati chimici sono stati elaborati dal punto di vista statistico al fine di verificare la presenza di gruppi composizionali. È stata utilizzata l'analisi di "cluster" gerarchica col metodo di Ward², prendendo in considerazione gli elementi maggiori e minori, SiO₂, Na₂O, CaO, Al₂O₃, K₂O, MgO, Fe₂O₃, TiO₂, MnO, Sb₂O₃, P₂O₅, SO₃ e Cl.

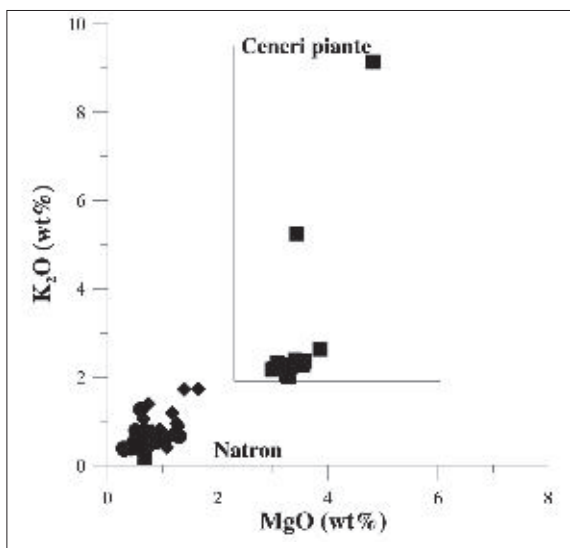


Fig. 1. Contenuto di MgO vs K₂O (dati XRF e EMPA) dei reperti vetri analizzati. Le aree segnate indicano gli intervalli di variazione del K₂O e MgO a seconda che si aggiunge natron oppure ceneri di piante come fondente (● vetri romani; ◆ vetri altomedievali; ■ vetri bassomedievali).

Nel dendrogramma ottenuto i campioni si dividono in due gruppi (A e B) differenziati per periodo storico e non per sito archeologico di provenienza (fig. 3). Il gruppo A è costituito da 66 campioni di epoca romana e altomedievale, mentre il gruppo B è costituito da 15 campioni di epoca bassomedievale. Dal dendrogramma è evidente inoltre come i reperti afferenti ai gruppi A e B siano ulteriormente suddivisibili in numerosi “sottogruppi composizionali”, che sono stati comparati con “gruppi” già individuati in letteratura. Vengono di seguito riportati solo i confronti più significativi.

Il sottogruppo A/GRA è composto da reperti, colorati in azzurro, di VII secolo provenienti da Grado. Essi sono caratterizzati da un elevato contenuto in CaO e Al₂O₃ e trascurabile di MnO (fig. 4). Tali vetri sono chimicamente e cromaticamente simili ai vetri romano-bizantini

“Levantine I” di analogo periodo, ma di provenienza mediorientale³. Il rinvenimento di tali reperti a Grado testimonia come, nel VII secolo nonostante la caduta dell’Impero Romano d’Occidente, i mercanti continuassero ad importare in alto Adriatico vetri dal Medio Oriente. I campioni del gruppo B1 sono simili sia in composizione che in tipologia, almeno relativamente alle “lampade da moschea” di Grado, al vetro islamico di IX-X secolo ritrovato in Israele e in Siria⁴. Sono caratterizzati da contenuti in K₂O e MgO >2 %, indice di utilizzo di ceneri di piante come fondente. Si vuol enfatizzare che il rinvenimento di tali reperti dimostra la comparsa nell’alto Adriatico di vetri prodotti con ceneri, già a partire dal IX secolo d.C., anticipando di circa duecento anni la transizione tecnologica da natron a ceneri, precedentemente indicata per l’area italiana a cavallo tra il X e l’XI secolo d.C.⁵.

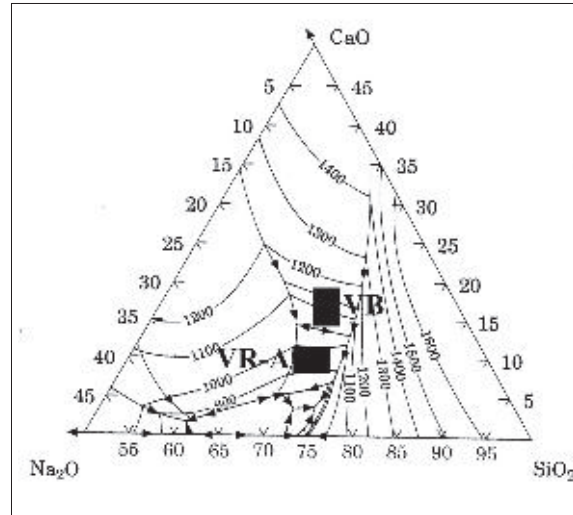
In conclusione l’analisi statistica dei dati chimici ha rilevato che i campioni tendono a raggrupparsi per età e non per sito archeologico di provenienza, denotando come le tecnologie di produzione vetraria siano state le medesime su ampia scala geografica, per ogni specifico intervallo temporale. È stato inoltre possibile suddividere i reperti in numerosi “gruppi composizionali”, che sono stati comparati con quelli già individuati in letteratura. In particolare è stata documentata una continuità tecnologica, commerciale e culturale, a partire dall’epoca romana fino a tutto l’altomedioevo, almeno per l’alto Adriatico, e un cambiamento nella “ricetta vetraria”, inteso nel senso di utilizzo di ceneri di piante e non più di natron come fondente, già a partire dal IX secolo d.C.

Per maggiori dettagli riguardo a tale caso di studio si rimanda a Silvestri, Molin, Salviulo⁶.

SECONDO CASO DI STUDIO

La campionatura studiata in questo lavoro proviene dalla nave oneraria romana *Iulia Felix*

Fig. 2. Diagramma triangolare SiO₂-Na₂O-CaO (SHAHID, GLASSER 1972), dove sono state riportate le composizioni chimiche, opportunamente ridotte, dei vetri analizzati al fine di determinare le temperature di fusione (VR-A area in cui ricadono i vetri romani e altomedievali; VB: area in cui ricadono vetri bassomedievali).



affondata all'inizio del III secolo d.C., al largo di Grado (Friuli Venezia Giulia). Faceva parte del carico una botte lignea contenente oltre 10000 frammenti di vetro afferenti a manufatti finiti. Si tratta molto probabilmente di frammenti di vetro destinati al riciclo⁷. I reperti da sottoporre all'indagine archeometrica sono stati accuratamente selezionati in base alla loro funzionalità e colore: in particolare sono stati scelti

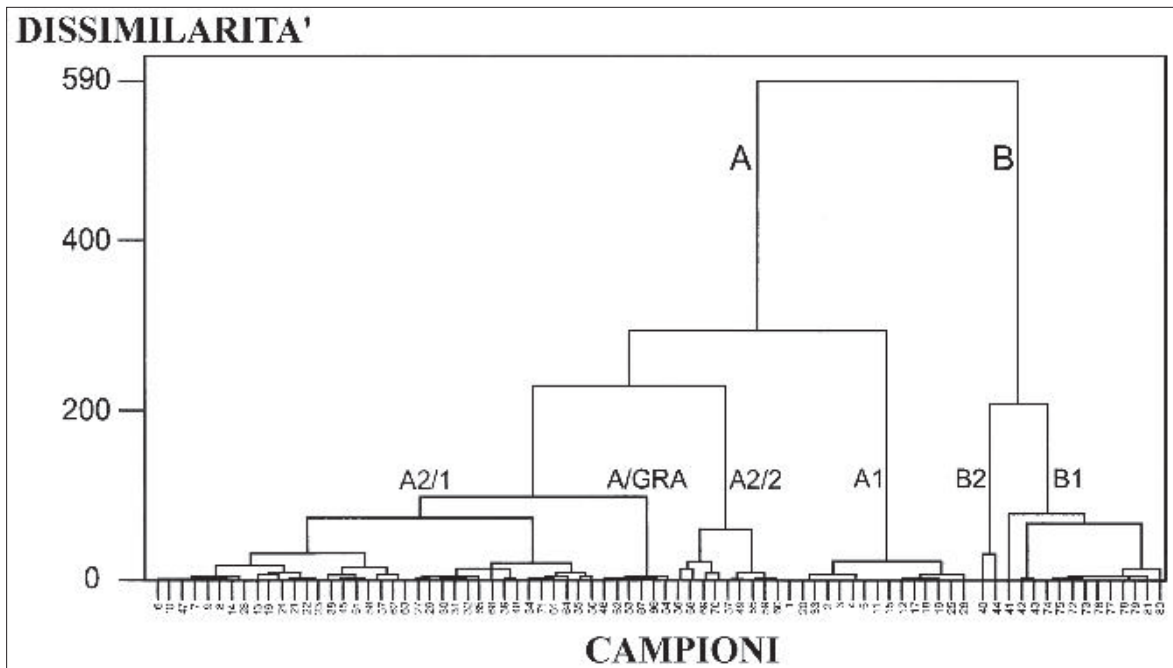


Fig. 3. Dendrogramma risultante dall'analisi di "cluster". Si nota che i campioni tendono a raggrupparsi in due gruppi composizionali (A e B), ulteriormente suddivisibili in numerosi sottogruppi (da SILVESTRI, MOLIN, SALVIULO 2005, modificato).

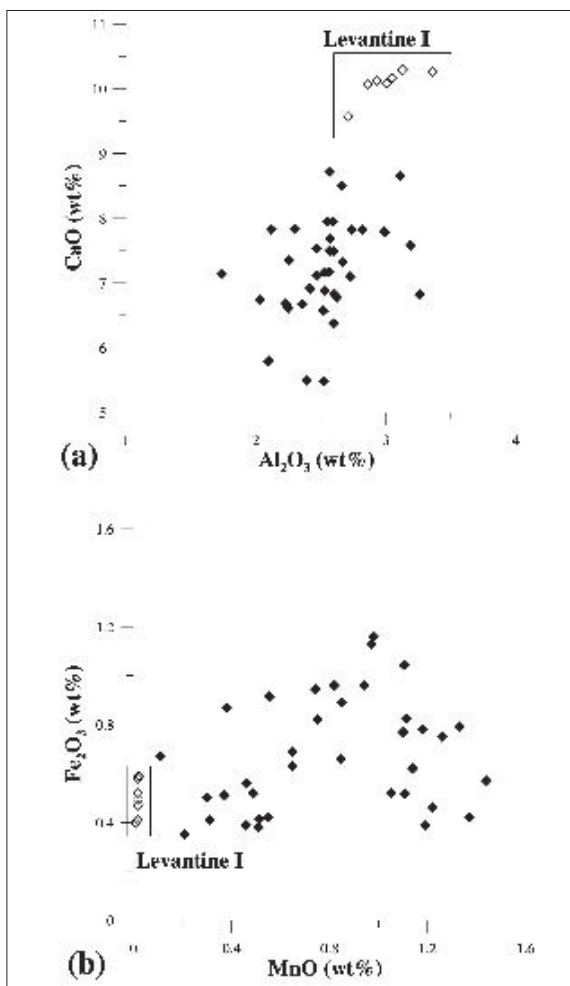


Fig. 4. Contenuto in CaO vs Al₂O₃ (a) e Fe₂O₃ vs MnO (b) dei vetri dei sottogruppi A2/1 (◆) e A/GRA (◇) (dati XRF). Nota come i campioni afferenti al sottogruppo A/GRA rientrano nell'area dei vetri "Levantine I" così definiti da Freestone (FREESTONE, GORIN-ROSEN, HUGHES 2000).

160 campioni databili al II-III secolo d.C. le cui tipologie sono riconducibili a piatti, coppe, bottiglie di colore verde chiaro, verde-azzurro, verde e incolore. Le principali finalità dello studio mirano alla definizione di possibili centri di

produzione, caratterizzati da particolari tecniche fusorie e all'individuazione delle specifiche materie prime e alla possibile ricostruzione delle principali vie di commercio dei prodotti finiti. Vengono qui esposti i risultati delle indagini archeometriche condotte su 85 reperti vitrei incolore ascrivibili alle tre principali tipologie individuate, ossia piatti, coppe e bottiglie.

Dalla caratterizzazione composizionale della massa vetrosa è emerso che tutti gli ottantacinque campioni sono omogenei e silico-sodo-calcici in composizione (SiO₂: 68-71 %; Na₂O: 15-20 %; CaO: 4-8 %). I reperti sono stati ottenuti a partire da sabbie siliceo-calcaree cui è stato aggiunto natron come fondente, in accordo con la tipica tecnologia di produzione di epoca romana.

L'analisi statistica dei dati chimici è stata condotta utilizzando inizialmente l'analisi di "cluster" gerarchica col metodo di Ward, prendendo in considerazione tutti gli elementi chimici misurati (maggiori, minori e tracce) per un totale di 30 elementi. I risultati dell'analisi statistica mostrano come i campioni tendano a suddividersi in due gruppi composizionali, definiti CL₁ e CL₂. Il gruppo CL₁ è costituito da 73 campioni, le cui tipologie archeologiche prevalenti sono coppe e piatti, mentre il gruppo CL₂ è costituito da 12 campioni con tipologia prevalente costituita dalle bottiglie. Tali gruppi si differenziano per il diverso tenore in SiO₂, Na₂O, CaO, Al₂O₃, MnO e Sb₂O₃. In particolare il gruppo CL₁ è caratterizzato, rispetto al gruppo CL₂, da un maggior tenore in Na₂O, apportato dal fondente, e un minor tenore in CaO e Al₂O₃, apportati rispettivamente dalla frazione carbonatica e feldspatica della sabbia e dalla presenza di antimonio, aggiunto volontariamente nella miscela come decolorante. I vetri del gruppo CL₂ sono stati, invece decolorati mediante aggiunta di manganese (fig. 5).

Poiché le variabili considerate, ossia gli elementi chimici, sono caratterizzate da una distribuzione non-normale, è stata inoltre applicata la metodologia statistica NPC test⁸: è un metodo

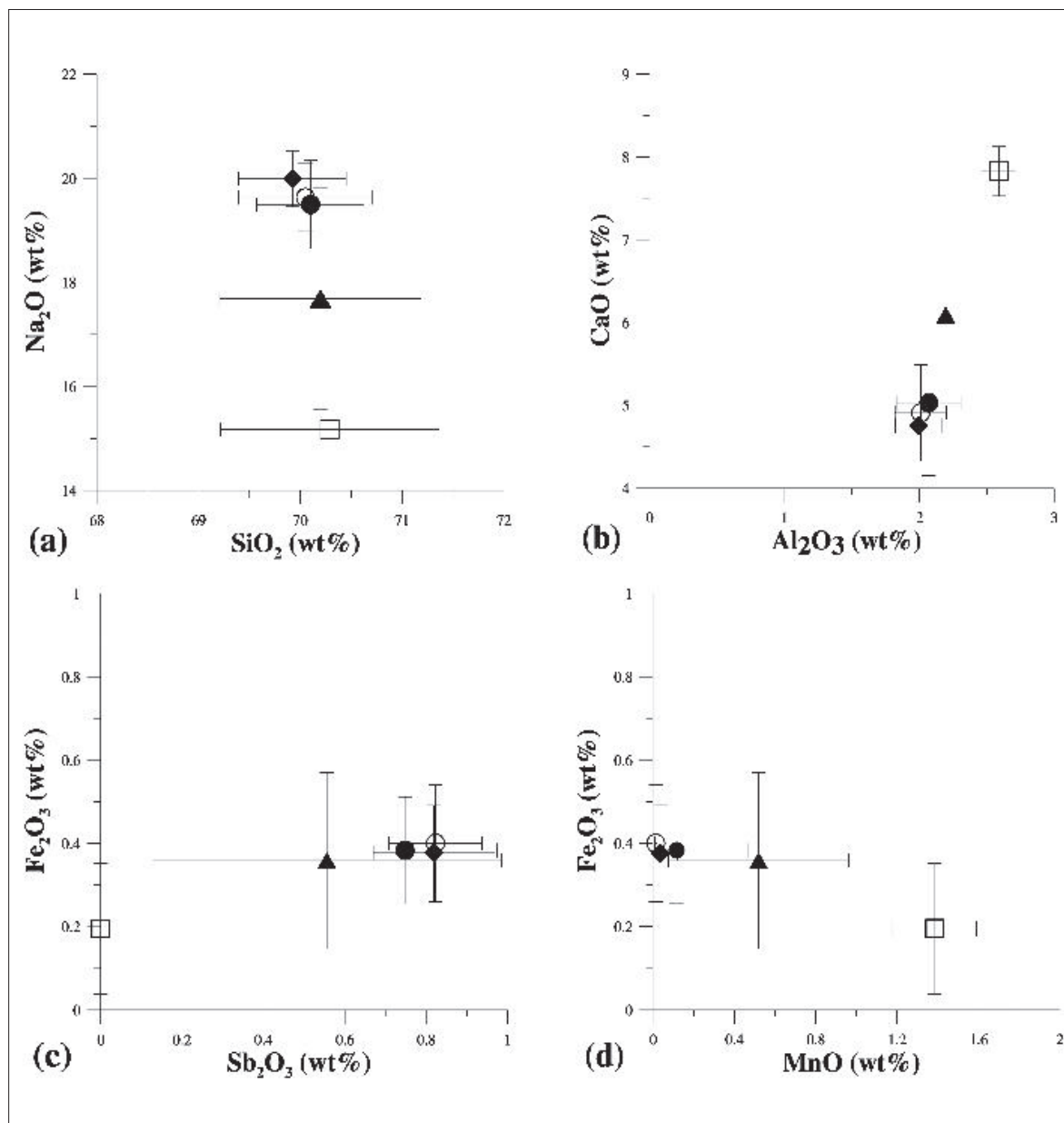


Fig. 5. Contenuto medio in SiO₂ vs Na₂O (a), CaO vs Al₂O₃ (b) e Fe₂O₃ vs Sb₂O₃ (c) Fe₂O₃ vs MnO (d) dei gruppi composizionali CL₁ (○) e CL₂ (□) e tipologici Coppe (●), Piatti (◆) e Bottiglie (▲). Sono riportate anche le relative deviazioni standard (dati XRF e EMPA) (da SILVESTRI, MOLIN, SALVIULO C.S., modificato).

di indagine statistica multivariata non parametrica, che non è vincolata dalle stringenti assunzioni dei metodi parametrici. Tale metodologia permette inoltre un'analisi che risulta al contempo più flessibile, nei termini della specificazione delle ipotesi multivariate e più robusta rispetto alle ipotesi sulle distribuzioni delle variabili oggetto di studio che possono essere di qualsiasi tipo.

Nel presente lavoro il problema di verifica delle ipotesi mira a stabilire se tra le tre tipologie archeologiche individuate, ossia coppe, piatti, bottiglie, vi sia una differenza significativa in composizione chimica, ascrivibile a differenti tecnologie di produzione. Visto che i gruppi a confronto sono più di due è necessario procedere con un test a C campioni, dove si verifica se almeno un gruppo differisca significativamente dagli altri e solo successivamente effettuare i tre confronti a coppie, utilizzando il “test a due campioni”.

In generale, fissato il livello di significatività al 95 %, dove il *p-value* sia inferiore a 0.05 % si può affermare che la distribuzione multivariata è differente tra due o più gruppi considerati.

Dal test C effettuato considerando tutti gli elementi chimici misurati, il *p-value* risulta pari a zero, indicando che la distribuzione multivariata è differente tra i tre gruppi considerati. Ne consegue che almeno una tipologia archeologica differisce dalle altre. Se si considerano i tre confronti a coppie, il *p-value* risulta pari a zero sia nel confronto bottiglie-piatti, sia in quello bottiglie-coppe, mentre è pari a 0.52 quando si confrontano coppe e piatti. Ciò indica una evidente analogia compositiva tra i piatti e le coppe, mentre le bottiglie differiscono in distribuzione dalle altre tipologie archeologiche, molto probabilmente a causa di una differente tecnologia di produzione.

Il confronto tra i tenori chimici medi in SiO_2 , Na_2O , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO e Sb_2O_3 dei due gruppi composizionali individuati e dei tre gruppi tipologici (fig. 5) mostra che il gruppo composizionale CL_1 presenta tenori confrontabili a quelli delle coppe e dei piatti, mentre le bottiglie si collocano in una posizione intermedia tra il gruppo CL_1 e CL_2 .

Pertanto l'approccio combinato tra dati archeologici, chimici e statistici permette di concludere che i vetri incolore della *Iulia Felix* sono stati prodotti utilizzando due differenti tecnologie di produzione. La prima implica che i vetri siano stati prodotti utilizzando sabbie quarzose contenenti poche impurezze con aggiunta di antimonio come decolorante; la seconda che sia stata utilizzata una sabbia quarzoso-carbonatica, contenente poco ferro e aggiunta di manganese come decolorante. La prima tecnologia è stata utilizzata per la produzione di manufatti di elevata qualità come le coppe e i piatti, mentre per la produzione delle bottiglie, che si possono considerare oggetti meno “pregiati”, sono state utilizzate entrambe le tecnologie con evidente economia del processo di produzione.

Per maggiori dettagli riguardo a tale caso di studio si rimanda a Silvestri, Molin, Salviulo, in stampa ⁹.

NOTE

¹ GIALANELLA 1998; TONIOLO 2005; MARCANTE c.s.a; MARCANTE c.s.b.

² BAXTER 1994.

³ FREESTONE, GORIN-ROSEN, HUGHES 2000.

⁴ HENDERSON 2002.

⁵ VERITÀ, RENIER, ZECCHIN 2002.

⁶ SILVESTRI, MOLIN, SALVIULO 2005.

⁷ TONIOLO 2005.

⁸ PESARIN 2001.

⁹ SILVESTRI, MOLIN, SALVIULO c.s.

BIBLIOGRAFIA

- BAXTER M. J. 1994 - *Exploratory multivariate analysis in archaeology*, Edinburgh.
- FREESTONE I. C., GORIN-ROSEN Y., HUGHES M. J. 2000 - *Primary glass from Israel and the production of glass in the late antiquity and the early Islamic period*, in *La route du verre. Ateliers primaires et secondaires du second millénaire av. J.-C. au Moyen Âge*, a cura di M. D. NENNA, "Travaux de la Maison de l'Orient Méditerranéen", 33, pp. 65-83.
- GIALANELLA C. 1998 - *Il ritrovamento di un'officina vetraria a Pozzuoli*, in *Il vetro in Italia meridionale e insulare*, Atti del Primo Convegno Multidisciplinare (Napoli, 5-7 marzo 1998), a cura di C. PICCIOLI e F. SOGLIANI, Napoli, pp. 151-160.
- HENDERSON J. 2002 - *Tradition and Experiment in First Millennium A.D. Glass Production - The Emergence of Early Islamic Glass Technology in Late Antiquity*, "Accounts of Chemical Research", 35/8, pp. 594-602.
- MARCANTE A. c.s.a - *Materiale vitreo da Grado: proprietà Fumolo, Campo Patriarca Elia. Rapporto preliminare, Il vetro nell'Alto Adriatico*, Atti IX Edizione delle Giornate Nazionali di Studio sul Vetro (Ferrara, 13-14 dicembre 2003), in corso di stampa.
- MARCANTE A. c.s.b - *Vicenza S. Biagio: i vetri*, in *Scavi a Vicenza Pedemure S. Biagio 1999-2001*, a cura di G. P. BROGIOLO, in corso di stampa.
- PESARIN F. 2001 - *Multivariate permutation tests with applications in biostatistics*, Chichester (UK).
- SHAHID K., GLASSER F. 1972 - *Phase equilibria in the glass forming region of the system Na₂O-CaO-MgO-SiO₂*, "Physics and Chemistry of Glasses", 13, pp. 27-42.
- SILVESTRI A., MOLIN G., SALVIULO G. 2005 - *Roman and Medieval glass from the Italian area: bulk characterisation and relationships with production technology*, "Archaeometry", 47, pp. 797-816.
- SILVESTRI A., MOLIN G., SALVIULO G. c.s. - *The colourless glass of Iulia Felix*, "Journal of Archaeological Science", in corso di stampa.
- TONIOLO A., 2005 - *Musealizzazione del relitto di epoca imperiale romana Iulia Felix di Grado (Italia) nel nuovo Museo di archeologia subacquea di Grado. Il relitto e il suo carico*, in *Proceedings, III Congreso International Sobre Musealización de Yacimientos Arqueológicos* (Zaragoza, November 15-18, 2004), Zaragoza, pp. 161-164.
- VERITÀ M., RENIER A., ZECCHIN S., 2002 - *Chemical analyses of ancient glass findings excavated in the Venetian lagoon*, "Journal of Cultural Heritage", 3, pp. 261-271.

Gianmario MOLIN
Dipartimento di Mineralogia e Petrologia
Università di Padova
Corso Garibaldi, 37
35137 Padova
e-mail: gianmario.molin@unipd.it

Gabriella SALVIULO
Dipartimento di Mineralogia e Petrologia
Università di Padova
Corso Garibaldi, 37
35137 Padova
e-mail: gabriella.salviulo@unipd.it

Alberta SILVESTRI, PhD
Dipartimento di Geoscienze
Università di Padova
Via Giotto, 1
35137 Padova
Tel. 0039 049 8272032
Fax 0039 049 8272010
e-mail: alberta.silvestri@unipd.it