

Capitolo VII

“Vernici nere”

In archeologia, con il termine generico “vernice” si indicano rivestimenti coprenti e spesso lucenti, di colore nero o rosso, ottenuti dalla sinterizzazione di miscele argillose, ricche in ossidi e idrossidi di ferro, applicate sulla superficie del manufatto. In particolare, si parla di “ceramica a vernice nera” quando la superficie è ricoperta dal rivestimento (Cuomo di Caprio, 2007). Molti dei campioni analizzati nella tesi appartengono a questa classe tipologica di ceramiche. La vernice è generalmente applicata come rivestimento esterno, ma talvolta è presente anche nella porzione interna dei “vasi”. Molti studiosi hanno tentato, nel corso degli anni, di comprendere e riprodurre le tecniche di manifattura adoperate nella realizzazione di questi particolari manufatti, in modo da ricostruire le principali fasi del ciclo produttivo e da identificare le tecniche probabilmente utilizzate. Diverse sono comunque le ipotesi. Si pensa che il rivestimento nero fosse ottenuto mediante l’applicazione di una sospensione di argilla illitica, non calcarea, diffusa sulla superficie asciutta del corpo ceramico, sottoposto successivamente ad un ciclo di cottura ossidante – riducente - ossidante (Maggetti et al., 1981; Maniatis et al., 1993). Durante la prima fase di tale ciclo l’argilla assume una colorazione rossastra e si forma l’ematite. La sinterizzazione, che avviene durante la seconda fase, conferisce alla miscela argillosa lucentezza e compattezza, mentre la formazione di magnetite e ercinite dà il colore nero. Secondo Vendrell - Saz et al. (1991) le differenze nell’aspetto della vernice nera sono dovute alle diverse dimensioni raggiunte dagli ossidi di ferro e dagli spinelli che si formano in prossimità della superficie del manufatto. Questi autori hanno affermato che, in atmosfera riducente, per basse temperature di cottura e brevi intervalli di tempo, si sviluppano cristalli di piccole dimensioni che danno vernici opache, mentre, per alte temperature e tempi di cottura più lunghi, i cristalli di neoformazione sono ben sviluppati e rendono la vernice iridescente. Infine, durante la terza ed ultima fase, non avvengono, in genere, cambiamenti nel rivestimento ma è il corpo ceramico che ritorna al colore rossastro (ovviamente in base alla composizione iniziale dell’argilla) per via dell’ossidazione. Le temperature raggiunte all’interno della fornace durante la fase di riduzione (900 - 1050 °C) sono più alte di quelle raggiunte durante il processo di ossidazione (800° C). Dalla temperatura dipende il grado di densificazione della vernice che dovrebbe evitare la riossidazione durante il raffreddamento. Tuttavia, a volte, la densità è insufficiente e si genera una certa porosità che, seppur scarsa, permette una riossidazione parziale e localizzata dando vita a zone irregolari con colorazioni rossastre e porzioni scolorite (Cuomo di Caprio, 2007).

Infine, i rivestimenti a vernice nera, sono caratterizzati, in alcuni casi, da fenomeni d iridescenza metallica dovuta, probabilmente ad inquinamento dei manufatti, durante il periodo di seppellimento, ad opera di acque circolanti.

7.1 Materiali analizzati e metodi di indagine

Nell'ambito di questa tesi, si è scelto di approfondire lo studio sulle vernici che rivestono i reperti provenienti dai siti di Siracusa ed Adrano sia per l'ampia gamma tipologica dei rivestimenti presenti, che racchiude complessivamente tutte le tipologie riscontrate nelle ceramiche analizzate, provenienti dagli altri siti, che per la quantità di materiale a nostra disposizione, tale da consentire l'applicazione congiunta di differenti tecniche analitiche, in modo da confrontarne i risultati. In totale sono stati analizzati dieci campioni (sei provenienti da Siracusa e quattro da Adrano), selezionati tra quelli di produzione locale e rappresentativi delle quattro tipologie di vernice riscontrate: vernice nera non metallica (gruppo A), vernice rossa con strato sottostante nero (gruppo B), vernice nera con iridescenza metallica (gruppo C) ed, infine, vernice nera – violacea con macchie dorate (gruppo D).

Di seguito sono riportati, in tabella 7.1, sigla dei materiali analizzati, tipo di rivestimento e analisi effettuate; seguono, in fig. 7.1.1, le immagini di quattro campioni rappresentativi.

| sigla | gruppo | tipo di vernice | analisi |
|--------------|---------------|---|-------------------------|
| Sir46 | A | vernice nera non metallica | XRF, XRF portatile |
| Sir48 | B | vernice rossa con strato sottostante nero | XRF, XRF portatile, SEM |
| Sir58 | C | vernice nera metallica | XRF, XRF portatile |
| Sir56 | C | vernice nera metallica | XRF, XRF portatile |
| Sir53 | C | vernice nera metallica | XRF, XRF portatile |
| Sir57 | C | vernice nera metallica | XRF, XRF portatile, SEM |
| Sir50 | C | vernice nera metallica | XRF, XRF portatile |
| AD10 | D | vernice nera-violacea con macchie dorate | XRF, XRF portatile, SEM |
| AD2 | D | vernice nera-violacea con macchie dorate | XRF, XRF portatile, SEM |
| AD19 | D | vernice nera-violacea con macchie dorate | XRF, XRF portatile, SEM |

Tab. 7.1 Campioni suddivisi per gruppo in base al tipo di vernice ed analisi effettuate.

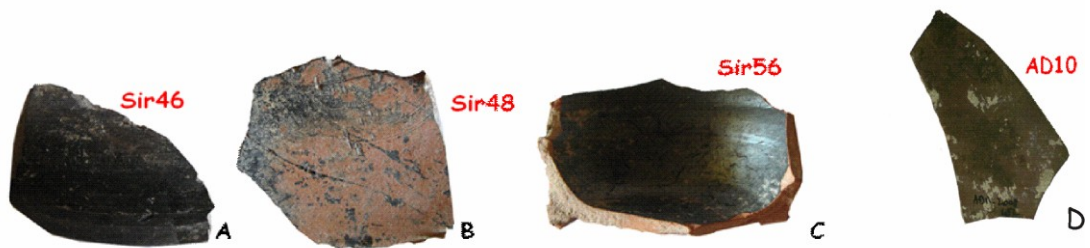


Fig.7.1.1 Campioni rappresentativi di ciascun gruppo.

Le analisi chimiche sono state effettuate sia mediante l'uso di uno spettrometro di fluorescenza a raggi X di laboratorio che attraverso l'uso di un apparecchio portatile, che ha permesso di fare le misure direttamente sulla superficie verniciata dei campioni. In tal modo è stato effettuato un confronto tra i dati, relativi la composizione delle vernici nere (XRF portatile) e quelli del bulk, ottenuti mediante la metodologia classica su campioni puliti e preparati in pasticche, nonché un confronto tra le diverse tipologie di vernici.

A tale scopo sono state effettuate anche analisi SEM di tipo puntuale, sulla matrice e sul rivestimento, al fine di analizzare ulteriormente le differenze composizionali e, laddove presenti, micro – strutturali.

7.2 Analisi chimiche

7.2 a Spettrometria di fluorescenza a raggi X

Le analisi sono state effettuate mediante l'utilizzo di uno spettrometro di fluorescenza a raggi X classico, modello Philips PW 2404/00, già descritto nel capitolo VI, e di un apparecchio portatile modello "Innov - X system Alpha 4000", equipaggiato con un tubo a raggi X con anodo in Ta e rivelatore in Si ad alta risoluzione. Al tubo è stato accoppiato un filtro in Al di 2 mm in modo da sopprimere i picchi caratteristici del Ta. L'area di analisi corrisponde alle dimensioni dello spot che sono di 170 mm². Lo strumento è alimentato da batterie a Li ricaricabili ed è collegato ad un palmare (Hewlett Packard iPAQ Pocket PC) che ne consente il controllo. Lo spettrometro è in grado di misurare gli elementi che vanno dal fosforo (Z=15) al piombo (Z=82), restituendo i risultati in ppm. Sono state effettuate 2 misurazioni consecutive su ciascun campione con energie diverse. Durante la prima misura il tubo a raggi X ha operato a 35 KV e 7 µA registrando lo spettro nella regione compresa tra 0 - 40 KeV. Per la seconda misura è stato utilizzato, invece, il LEAP (Light Element Analysis Program) dove le condizioni del tubo sono di 15 kV e 5 µA, registrando lo spettro tra 0 - 15 KeV. La risoluzione del detector è di 236 eV, il tempo di acquisizione dello spettro è di 60 sec. per ciascuna misura.



Fig. 7.2.1 XRF portatile modello “Innov - X system Alpha 4000”.

Lo strumento è stato applicato direttamente sulla superficie a vernice nera del campione permettendo di analizzare la sua composizione chimica, mentre, le misure con la strumentazione classica sono state effettuate sul bulk delle ceramiche, preliminarmente pulite dal rivestimento e preparate in pasticche. I dati ottenuti, raggruppati in due diverse serie, sono stati plottati in diagrammi di variazione a due componenti. In particolare, osservando i diagrammi, notiamo che la superficie a vernice nera dei campioni (fig.7.2.2 area grigia) mostra una maggiore abbondanza in Cr, Ni, Fe, Zn, K, Pb e Rb, mentre il bulk ha più alti contenuti in Ca (fig. 7.2.2). Non vi sono sostanziali differenze composizionali tra le diverse vernici, eccetto per un maggior contenuto in Pb e un minor contenuto in Mn della vernice nera non metallizzata e della vernice rossa e nera del campione Sir 48. In particolare, per quanto riguarda il Mn i campioni di Adrano hanno un comportamento a se stante, presentando elevati tenori in quest'elemento sia nel bulk che nella vernice.

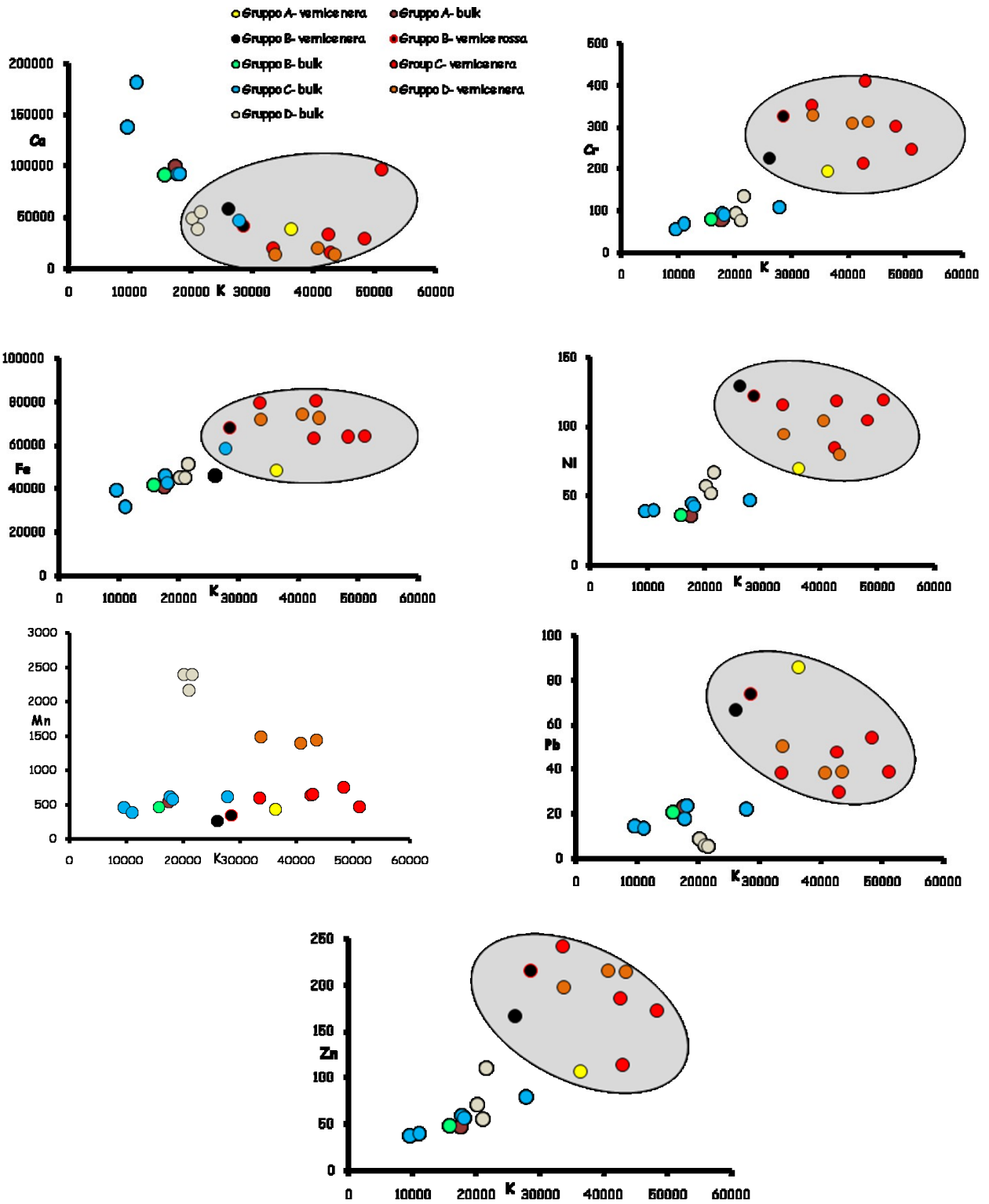


Fig.7.2.2 Diagrammi di variazione K vs Ca, Cr, Fe, Pb, Ni, Mn, Zn.

7.2 b Microscopio elettronico a scansione con microsonda EDS (SEM)

Cinque campioni (Sir 48, 57 e l'AD2,10 e 19), sono stati ulteriormente analizzati, presso il Dipartimento di Scienze geologiche di Catania, mediante un microscopio elettronico a scansione, modello Tescan Vega LMU equipaggiato con un microanalizzatore EDAX Neptune XM4-60, con finestra in Be ultra sottile. Le condizioni di misura sono state le seguenti: voltaggio di 20 kV e corrente di 0.2 μ A. La precisione è dell'ordine del 5%. Questa analisi ha permesso di ottenere informazioni composizionali relative sia al bulk ceramico che alle vernici. Per l'analisi quantitativa è stato utilizzato il software EDAX GENESIS ed i dati sono stati normalizzati sottraendo il contributo dell' H₂O e della CO₂ . Sui campioni Sir 48, AD 2, AD 10 e AD 19 le misure sono state effettuate su sezioni sottili scoperte, precedentemente metallizzate mediante grafite, mentre, nel campione Sir 57 è stato prelevato un piccolo frammento tagliato trasversalmente alla superficie e attaccato su uno stab di alluminio, anch'esso successivamente metallizzato con grafite.

La superficie di tutti i campioni appare parzialmente vetrificata, probabilmente a causa del processo di sinterizzazione, che genera alle alte temperature, la formazione di un sottile strato vetroso. Inoltre, è chiaramente visibile il contatto tra la vernice ed il bulk (linea continua fig. 7.2.3) e, nel campione Sir 48 (gruppo B), è possibile osservare i due diversi strati di vernice (linea tratteggiata fig. 7.2.3).

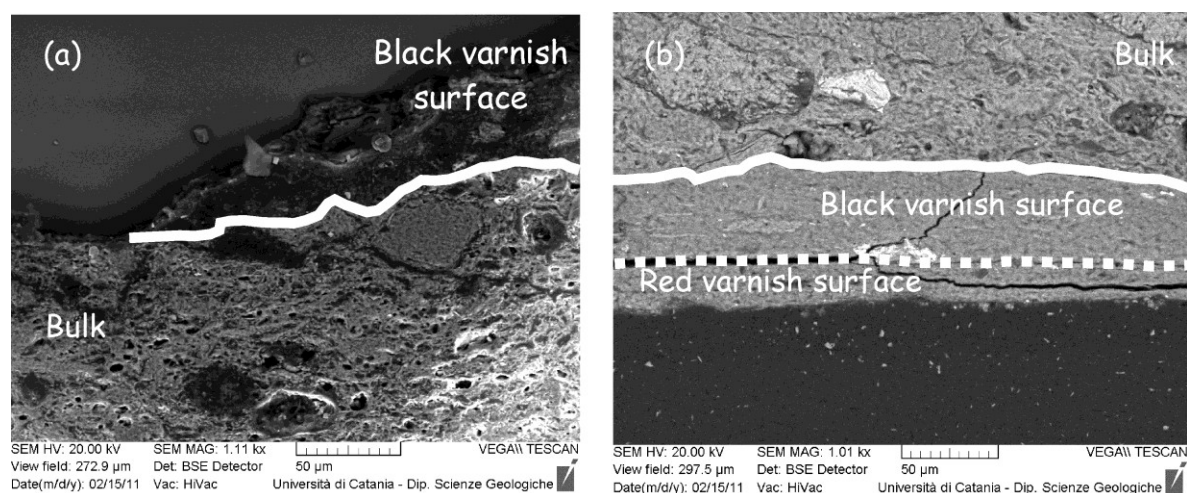


Fig. 7.2.3 Foto SEM. Aspetti micro – morfologici delle vernici studiate ingrandimento 50 μ m): (a) campione Ad 10; (b) campione Sir 48.

Le analisi chimiche condotte sono state di tipo puntuale. Elaborando i dati mediante il metodo proposto da Aitchinson e plottandoli in un diagramma biplot (fig. 7.2.4) notiamo che i campioni di Siracusa, relativamente alle vernici, presentano una composizione omogenea, in accordo con l'uniformità dei caratteri della superficie, che suggerisce l'uso di argille ad alto tenore in Al_2O_3 , K_2O e TiO_2 . Al contrario, le vernici che rivestono i campioni di Adrano mostrano una composizione piuttosto eterogenea, sempre in accordo alle caratteristiche macroscopiche. In particolare, in questi reperti riconosciamo un gruppo di vernici con alto contenuto in MnO e variabile tenore in $\text{CaO} + \text{MgO}$ ed un secondo gruppo con basso MnO ed alto SiO_2 .

Con lo scopo di individuare le possibili materie prime utilizzate per la vernice nera che riveste i campioni provenienti dai due siti investigati, i dati di Siracusa sono stati confrontati, in diagrammi triangolari, con quelli relativi a sedimenti argillosi Plio - Pleistocenici e Pleistocenici, mentre, quelli di Adrano con argille Mioceniche (fig. 7.2.5). E' stata notata una certa corrispondenza composizionale tra le vernici di Siracusa e i sedimenti Plio - Pleistocenici.

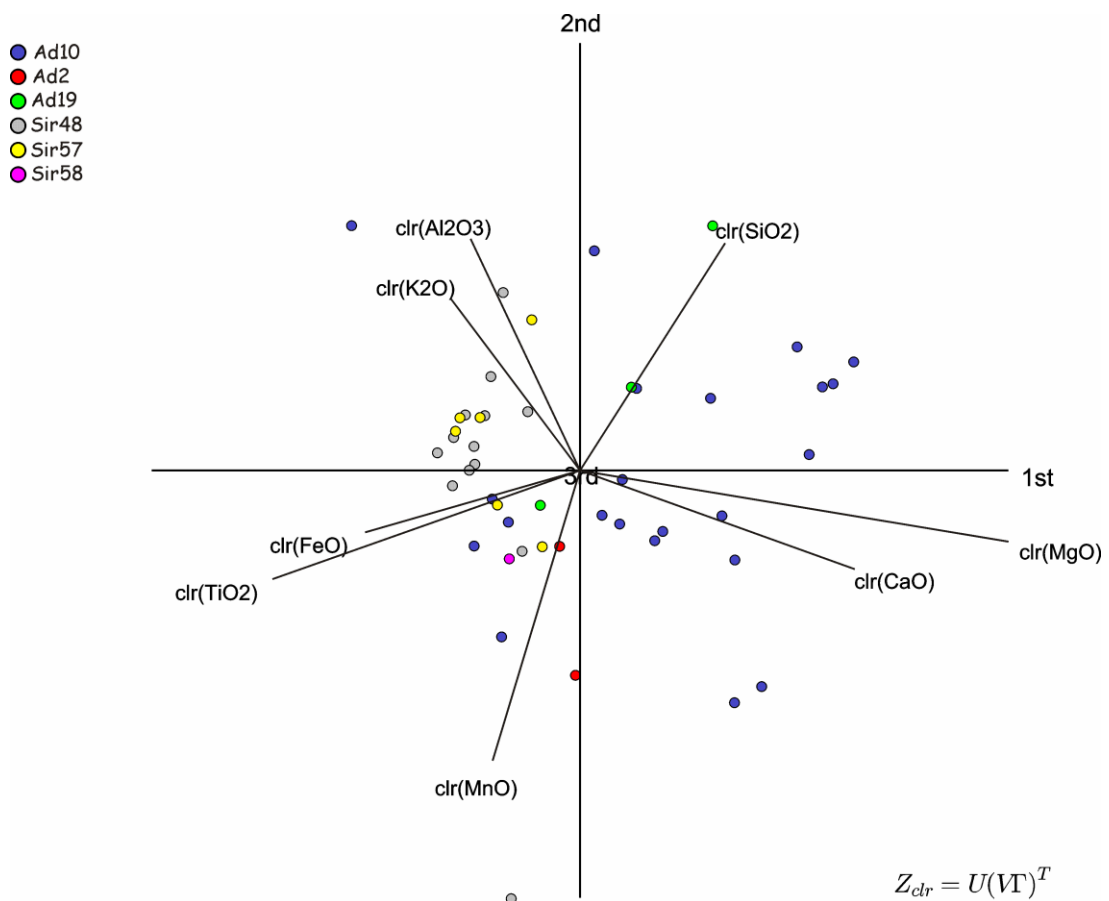


Fig. 7.2.4 Biplot dati SEM vernici nere.

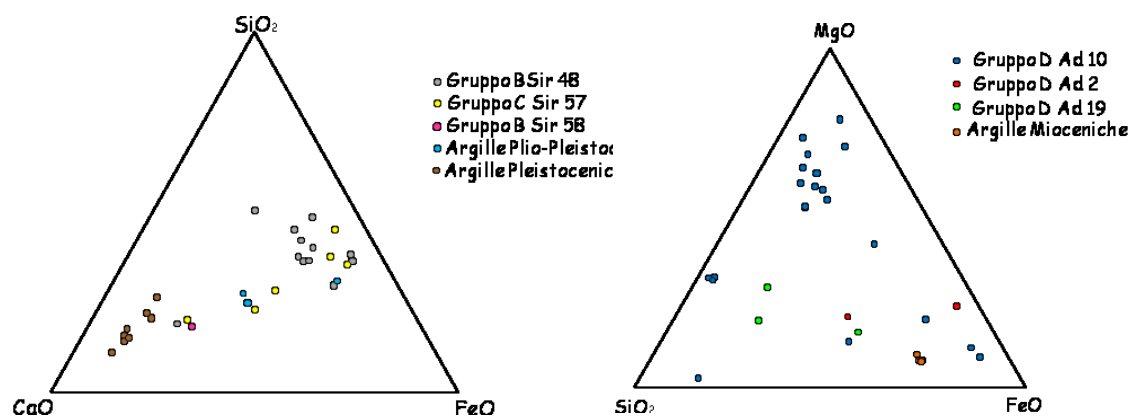


Fig. 7.2.5 Diagrammi triangolati SiO₂-CaO-FeO e MgO – FeO - SiO₂.

7.3 Considerazione finali

I dati ottenuti mediante l'applicazione delle diverse metodologie analitiche, hanno evidenziato come la materia prima usata per la vernice nera, più ricca in Cr, Ni, Fe, Zn, K, Pb e Rb, era differente da quella utilizzata per la foggatura dei manufatti, rilevata mediante le misure al bulk e con più alto contenuto in Ca.

Le vernici, analizzate nei campioni provenienti dai due siti investigati (Siracusa ed Adrano), mostrano delle differenze significative. In particolare, i rivestimenti che ricoprono i manufatti di Siracusa, presentano una composizione piuttosto omogenea, riconducibile alle argille Plio - Pleistoceniche ricche in Fe, mentre, quelli relativi le vernici delle ceramiche di Adrano presentano una spiccata eterogeneità, probabilmente ascrivibile all'uso di due materie prime diverse, rispettivamente ricche in MnO e FeO o in SiO₂.

Sulla base di quanto osservato, possiamo dedurre che le ceramiche di Siracusa sono tecnologicamente più avanzate, realizzate mediante una produzione di tipo standardizzata, come dimostra l'uso, per il rivestimento, di una sola materia prima, probabilmente riconosciuta nelle argille Plio – Pleistoceniche, ampiamente affioranti nell'area. Al contrario, le caratteristiche dei campioni di Adrano, suggeriscono un processo produttivo scarsamente specializzato con un basso livello tecnologico.