

Massimiliano Borasso e Josè Maria Kenny

## MATRICI PER TERRA SIGILLATA DA SCOPPIETO Risultati delle analisi archeometriche

Lo scopo che ci si è posti, iniziando le analisi su campioni di materiali provenienti dal sito di Scoppieto, è stato quello di analizzare le informazioni prodotte dall'impiego delle tecniche di fluorescenza ai raggi X (XRF), elaborate attraverso gli strumenti della Analisi delle Componenti Principali (PCA), dell'analisi termogravimetrica (TGA/DTG), e di spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR), in modo da poter confrontare esemplari di matrici rinvenuti nello scavo archeologico con manufatti attribuibili con certezza alla produzione della manifattura. Sono stati analizzati 19 campioni con l'obiettivo finale che si sono posti gli autori è quello di verificare l'esistenza tra i due gruppi in questione di caratteristiche simili, tali da provare una possibile produzione di matrici all'interno della manifattura scoppietana.

### I — MATRICI

#### *Materiali e strumenti*

All'interno del vasto insieme dei materiali ceramici rinvenuti sono state analizzate differenti tipologie di manufatti, la cui consistenza ha imposto una scelta metodologica di pianificazione delle analisi, che consentisse l'individuazione di parametri tali da poter evidenziare i campioni simili da quelli con caratteristiche diverse. Seguendo le linee guida rintracciate in letteratura<sup>1</sup>, si è scelto di confrontare i parametri archeometrici ottenuti dalle matrici, con quelli relativi a frammenti di manufatti di sicura realizzazione locale. In **tabella 1** sono elencati i due insiemi alla base della presente indagine archeometrica: i codici di inventario compresi tra sc001 e sc012 sono costituiti da scarti di lavorazione, laterizi, distanziatori, e frammenti di terra sigillata con evidenti difetti di cottura; i restanti codici, salvo sc016, che corrisponde ad un campione di argilla prelevato dalla zona dello scavo, sono costituiti dai frammenti delle matrici a placca oggetto di questo studio. La logica di scelta è stata quella di creare un database di partenza sul primo insieme, formato da reperti di cui è difficile immaginare altra provenienza se non quella locale. Infatti, se da un lato le indagini archeologiche evidenziano la produzione di terra sigillata a Scoppieto, dall'altro risulta improbabile che elementi funzionali alla produzione, come i distanziatori provenissero da zone diverse da quella in cui erano impiegati; gli scarti di lavorazione, infine, costituiscono il migliore punto di partenza per l'acquisizione di dati archeometrici ad elevato grado di affidabilità. La scelta di introdurre anche il campione di terra prelevata dallo scavo, campione sc016, all'interno di questo lavoro, rappresenta un tentativo di verificare una delle ipotesi alla base del procedimento di analisi archeometrica, secondo la quale, per motivi economici, le manifatture debbano sorgere nelle vicinanze delle cave di argilla, e quindi in territori geologicamente compatibili con i minerali presenti all'interno dei reperti archeologici.

#### *Tipologie di analisi*

Tutti i campioni sono stati analizzati con l'ausilio di tre tipologie di analisi: fluorescenza ai raggi X (XRF), termogravimetria (TGA/DTG) e spettroscopia infrarossa con trasformata di Fourier (FTIR). Inoltre, per quanto riguarda l'interpretazione dei dati provenienti dalle analisi XRF, è stato utilizzato il software V – Parvus 2003, messo a disposizione dall'Università degli Studi di Genova<sup>2</sup>, ed in particolare il modulo EIGEN, che sfrutta lo strumento statistico di Analisi delle Componenti Principali (PCA)<sup>3</sup>, insieme al calcolo dei coefficienti di correlazione tra i vari elementi chimici individuati.

Per le analisi XRF si è fatto uso dell'analizzatore Philips PW1480/10. I campioni prelevati sono stati inizialmente ridotti in polvere a mano attraverso l'utilizzo di vari mortai di agata, cercando di prelevare materiale dall'interno del frammento per ridurre al minimo contaminazioni esterne. La polvere, pesata tramite una bilancia di precisione, è stata miscelata nel rapporto 1:20 con un compattante costituito da Bisteariletildiammina, e tenuto in pressione, all'interno di un supporto in acciaio, per tre minuti a 40 tonnellate. Dopodiché è stata eseguita l'analisi XRF del campione posto sottovuoto a circa 5 Pa in maniera automatica per tutti gli elementi da B a U. Gli spettri ottenuti sono stati quindi analizzati con il software UNI-QUANT v1.64 – Philips.

Le analisi termogravimetriche sono state realizzate tramite l'apparecchiatura TGA/DTA SEIKO EXSTAR 6000. Circa 40 mg di polvere per ogni campione, sono stati analizzati con una scansione dinamica in temperatura, con una velocità di riscaldamento di 10° C/min, da 30° C a 1000° C, sia in aria che con un flusso di azoto di 250 ml/min.

Per la spettroscopia infrarossa si è fatto uso dello spettrofotometro a trasformata di Fourier (FTIR) JASCO, modello 615. Lo strumento lavora effettuando misure in trasmissione in un intervallo di numeri d'onda compreso tra 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>, con una risoluzione di 4 cm<sup>-1</sup>. I campioni sono stati preparati realizzando una sospensione in CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (Etanolo) di polvere proveniente dai frammenti, depositata poi su supporti in Si e fatta evaporare attraverso una piastra calda

<sup>1</sup> H. MOMMSEN, Provenance determination of pottery by trace element analysis: Problems, solutions and applications. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 247,3, 2001, 657–662. — M. D. GLASCOCK/H. NEFF, Neutron activation analysis and provenance research in archaeology. *Measurement Science and Technology* 14, 2003, 1516–1526. — M. PICON, Les sigillées italiques et leur étude en laboratoire. In: G. OLCESE (ed.), *Ceramica romana e archeometria: Lo stato degli studi* (Firenze 1994) 47–61, 47.

<sup>2</sup> M. FORINA/S. LANTERI/C. ARMANINO/C. CERRATO OLIVEROS/C. CASALINO, V – PARVUS 2003. *Dip. Chimica e Tecnologie Farmaceutiche e Alimentari, Università di Genova*, <http://parvus.unige.it>.

<sup>3</sup> M. FORINA/C. ARMANINO/V. RAGGIO, Clustering with dendrograms on interpretations variables. *Analytica Chimica Acta* 454 (2002) 13–19.

Tab. 1: Tabella riassuntiva dei dati provenienti dalle analisi di fluorescenza ai raggi X (XRF)

INV.	CAMPIONE	TIPOLOGIA	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO	BaO	SUM (%)
353709	04D09-sc001	SCARTO DI LAVORAZIONE	1,00	4,30	15,00	51,30	0,30	0,10	tr	2,50	17,80	0,80	0,10	6,70	0,10	0,10	100,10
353714	04D09-sc002	FRAMMENTO DI VASO DI TERRA SIGILLATA	1,00	4,40	14,80	50,90	0,30	*tr	/	2,50	18,50	0,70	0,10	6,60	0,10	0,10	100,00
353713	04D09-sc003	DISTANZIATORE	1	4,60	15,70	52,00	0,20	**	/	2,40	15,80	0,80	0,10	7,00	0,10	0,10	100,00
353717	04D09-sc004	LATERIZIO	0,90	3,80	16,60	54,10	0,40	/	tr	2,60	12,70	0,90	0,10	7,70	0,10	0,10	100,00
353710	04D09-sc005	SCARTO DI LAVORAZIONE DI TERRA SIGILLATA	0,90	4,00	14,90	51,20	0,30	/	/	2,50	18,00	0,80	0,10	6,90	0,10	0,10	99,80
353718	04D09-sc006	TEGOLA MALCOTTA	1,50	4,50	15,50	52,60	0,40	/	/	2,20	14,80	0,80	0,10	7,40	0,10	0,10	100,00
353711	04D09-sc007	FITILLE	1	4,40	15,30	50,70	0,20	0,10	/	2,50	18,00	0,80	0,10	6,70	0,10	0,10	100,00
353716	04D09-sc009	FRAMMENTO DI TERRA SIGILLATA	0,70	3,50	15,00	52,20	0,10	0,10	/	2,60	17,00	0,80	0,10	7,60	0,10	tr	99,80
353712	04D09-sc010	SCARTO DI LAVORAZIONE DI TERRA SIGILLATA	0,90	4,10	14,60	50,00	0,30	0,10	/	2,50	19,20	0,80	0,10	7,10	0,10	0,10	99,90
353715	04D09-sc012	FRAMMENTO DI VASO DI TERRA SIGILLATA	0,90	4,20	14,40	51,00	0,20	tr	/	2,40	19,40	0,80	0,10	6,80	0,10	0,10	100,40
329635	04D09-sc013	FRAMMENTO DI MATRICE A PLACCA	0,90	4,00	15,60	52,80	0,30	/	/	2,70	15,10	0,80	0,10	7,40	0,10	0,10	99,90
330055	04D09-sc014	FRAMMENTO DI MATRICE A PLACCA	0,80	4,00	15,40	53,10	0,20	/	/	2,70	15,10	0,90	0,10	7,50	0,10	0,10	100,10
330066	04D09-sc015	FRAMMENTO DI MATRICE A PLACCA	0,80	4,20	15,50	52,80	0,20	/	tr	2,70	15,20	0,90	0,10	7,30	0,10	0,10	99,90
S.N.	04D09-sc016	CAMPIONE DI ARGILLA PRELEVATO DALL'AREA DI SCANO	0,50	2,60	16,60	53,40	0,10	/	/	2,50	16,00	0,90	0,10	7,20	0,10	0,10	100,10
330069	04D09-sc018	FRAMMENTO DI MATRICE A PLACCA	0,80	4,10	15,80	52,90	0,20	/	tr	2,60	14,70	0,90	0,10	7,70	0,10	0,10	100,10
330070	04D09-sc019	FRAMMENTO DI MATRICE A PLACCA	0,80	4,20	15,50	52,80	0,30	0,10	tr	2,60	14,80	0,90	0,10	7,70	0,10	0,10	100,00
330074	04D09-sc020	FRAMMENTO DI MATRICE A PLACCA	0,90	4,10	15,90	53,20	0,30	/	tr	2,60	14,30	0,90	0,10	7,50	0,10	0,10	100,10
330071	04D09-sc021	FRAMMENTO DI MATRICE A PLACCA	1,00	4,30	15,50	52,30	0,20	/	tr	2,40	15,70	0,90	0,10	7,50	0,10	0,10	100,10
300598	04D09-sc026	FRAMMENTO DI MATRICE A CIOTOLA PER VASELLE A RILIEVO	0,80	3,40	15,20	53,00	0,30	/	/	2,60	15,90	0,90	tr	7,60	0,10	0,10	100,00

\*tr = % in peso &lt; 0,05

\*\*/ = percentuale in peso non rilevabili

Note : Rb, O, V, O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> presenti in tracce (\*tr)

controllata in temperatura, in maniera da realizzare un sottile e pressoché omogeneo film di materiale.

### Risultati

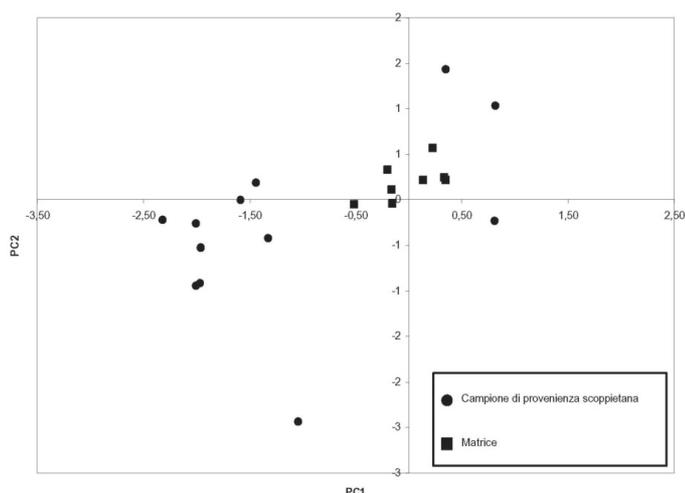
#### A: Analisi XRF

Di seguito, in **tabella 1**, sono presentati i risultati derivanti dalle analisi XRF, che evidenziano valori di concentrazione di SiO<sub>2</sub> e CaO tipici di argille calcaree<sup>4</sup>. A questi dati iniziali è stata applicata la tecnica dell'analisi delle componenti principali o PCA<sup>5</sup> al fine di rendere maggiormente visibili le possibili relazioni tra i due insiemi, per quel che riguarda le concentrazioni di elementi chimici rilevati. Questa tecnica rende più agevole l'elaborazione successiva di un insieme di campioni descritti da un numero di variabili indipendenti, sull'analisi diretta delle quali risulta difficile effettuare dei confronti. Il software utilizzato, chiamato EIGEN e contenuto all'interno del pacchetto V-PARVUS 2003, è capace di calcolare le componenti principali, ovvero le variabili sufficienti, a descrivere la distribuzione dei dati raccolti, evidenziando quelle che forniscono le maggiori informazioni.

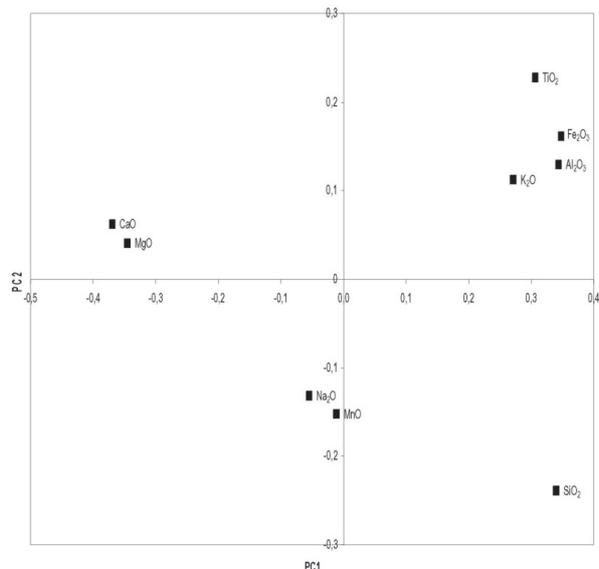
Le **figure 1-2** sono una tipica rappresentazione dei risultati scaturiti dall'applicazione della PCA. La **fig. 1** è la proiezione bi-dimensionale di uno spazio a 17 dimensioni, necessario a descrivere i dati presentati in **tabella 2**: infatti 17 sono le variabili indipendenti, ovvero gli ossidi rilevati dall'analisi XRF, associate ad ogni campione. La presentazione di tutti i risultati delle analisi XRF svolte, consente di evidenziare il rappor-

<sup>4</sup> G. OLCESE (ed.), Ceramiche comuni a Roma e in area romana: produzione, circolazione e tecnologia (Tarda età repubblicana-prima età imperiale). Documenti di archeologia 28 (Mantova 2003) 19.

<sup>5</sup> Y. YÜCEL/C. DEMİR, Principal component analysis and cluster analysis for the characterization of marbles by capillary electrophoresis. Talanta 63, 2004, 451-459.



**Fig. 1:** Risultati dell’analisi PCA – Distribuzione dei campioni sul piano delle prime due componenti principali



**Fig. 2:** Risultati dell’analisi PCA – Distribuzione delle variabili sul piano delle prime due componenti principali

to esistente tra i campioni di reperti prodotti a Scoppieto e le matrici rinvenute nello scavo. È evidente, in **figura 1**, come l’insieme delle matrici vada ad occupare una posizione dello spazio descritto dalle due componenti principali, posta all’interno della zona nella quale si collocano i campioni relativi alla produzione della manifattura. Questa parziale sovrapposizione rappresenta un fattore interessante, poiché fornisce un’indicazione di possibili somiglianze, dal punto di vista chimico-mineralogico, dei due insiemi analizzati. La **figura 2** fornisce informazioni su quali ossidi di elementi chimici abbiano un peso preponderante, al fine di descrivere le proprietà chimiche dei campioni analizzati. Tra questi compare il CaO insieme al MgO, che evidenziano come l’argilla utilizzata per la realizzazione dei manufatti analizzati sia di tipo calcareo, particolare che trova conferma nei risultati ottenuti da precedenti analisi archeometriche, svolte presso i laboratori di Lyon a cura di V. Thirion Merle e G. Olcese<sup>6</sup>, nei quali emergono le elevate concentrazioni di CaO presenti nei frammenti di terra sigillata analizzati. È noto<sup>7</sup> d’altra parte che le argille calcaree erano preferite dagli antichi artigiani, nella produzione di terre sigillate, grazie

alla possibilità di raggiungere, in fase di cottura, temperature superiori ai 1000° C senza particolari precauzioni, in virtù dell’elevata resistenza meccanica e per ragioni estetiche dovute alla capacità del corpo ceramico, ottenuto da argille calcaree, di raggiungere una maggiore brillantezza rispetto a manufatti ottenuti da argille non calcaree. Oltretutto l’individuazione degli ossidi caratteristici presenti all’interno dei frammenti, è ulteriormente rafforzata dai valori dei coefficienti di correlazione presentati in **tabella 2**, calcolati sui dati provenienti da tutte le analisi XRF fin qui svolte.

<sup>6</sup> M. BERGAMINI (con un contributo di V. Thirion Merle), Una produzione firmata da Marcus Perennius Crescens a Scoppieto, RCRF Acta 38, 2003, 133–144, in part. 142. — G. OLCESE (con il contributo di Maurice Picon), Terra sigillata italica a Roma e in area romana: produzione, circolazione ed analisi di laboratorio, ibidem, 11–26, in part. 23: gruppo 3.  
<sup>7</sup> CH. BÉNÉVENT/L. DAUSSE/M. PICON, A propos des présigillées du nord de l’Aveyron: observations sur la nature des argiles utilisées pour leur fabrication et pour celle des céramiques sigillées, Céramiques de la Graufesenque et autres productions d’époque romaine. Nouvelles recherches. In: Hommages à Bettina Hoffmann, a cura di M. GENIN e A. VERNHET (Montagnac 2002) 165–170.

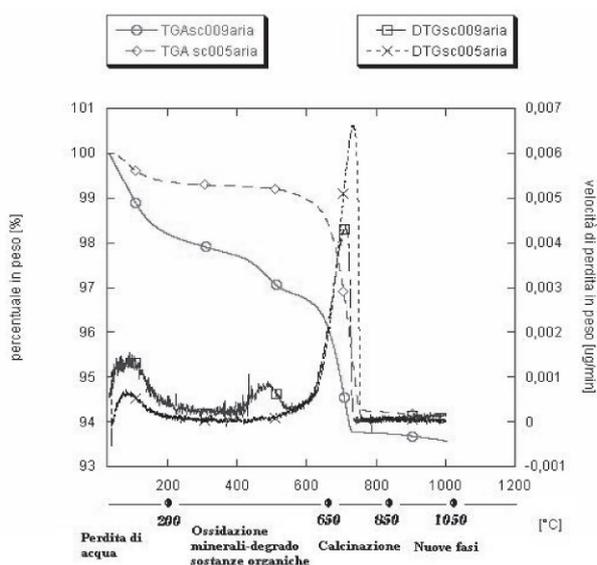
**Tab. 2:** Coefficienti di correlazione ricavati dalle analisi XRF

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	BaO
Na <sub>2</sub> O	1.00	0.34	-0.03	0.00	0.20	0.02	-0.41	-0.06	-0.26	0.12	-0.13	-0.11	0.00
MgO		1.00	-0.79	-0.77	0.25	0.23	-0.58	0.78	-0.66	0.11	-0.79	0.53	-0.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1.00	0.67	-0.11	-0.27	0.67	-0.87	0.81	0.07	0.83	-0.24	0.48
SiO <sub>2</sub>				1.00	-0.22	-0.35	0.52	-0.93	0.59	-0.01	0.73	-0.83	0.14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					1.00	-0.18	-0.11	0.11	-0.07	-0.07	0.06	0.30	0.36
SO <sub>3</sub>						1.00	-0.14	0.35	-0.28	0.11	-0.31	0.11	-0.32
K <sub>2</sub> O							1.00	-0.64	0.65	-0.05	0.66	-0.17	0.17
CaO								1.00	-0.75	-0.04	-0.87	0.62	-0.31
TiO <sub>2</sub>									1.00	-0.13	0.79	-0.13	0.37
MnO										1.00	-0.04	-0.04	0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											1.00	-0.37	0.46
SrO												1.00	0.02
BaO													1.00

I coefficienti di correlazione rappresentano una misura della relazione lineare esistente tra variabili indipendenti, utilizzate nella descrizione delle proprietà di un campione analizzato: una variabile con se stessa ha un coefficiente di correlazione pari a 1, mentre due variabili non correlate tra loro, possiedono un coefficiente di correlazione pari a 0. Per questo motivo valori assoluti superiori a 0,5 dei coefficienti di correlazioni calcolati per ogni coppia di variabili, indicano un legame tanto più forte quanto più il valore si avvicina all'unità. L'individuazione della tipologia di ossidi che risultano correlati tra loro, consente di caratterizzare chimicamente l'argilla, proprio perché i minerali in essa presenti sono formati da particolari combinazioni di tali ossidi.

### B: Analisi termogravimetriche

I risultati tipici delle analisi termogravimetriche relativi a campioni ricavati da frammenti riconducibili ad una produzione locale sono presentati in **figura 3**.



**Fig. 3:** Risultati delle analisi termogravimetriche di un frammento di terra sigillata (sc009) e di uno scarto di lavorazione (sc005)

Il grafico di **figura 3** presenta quattro curve, due per ogni campione analizzato. In particolare le curve TGA forniscono l'andamento della diminuzione di massa, in termini quantitativi, le curve DTG forniscono informazioni sulla rapidità di tali variazioni là dove i picchi indicano il verificarsi di reazioni chimico-fisiche, collocandole nell'intervallo di temperature all'interno del quale si svolge la prova. A questo proposito tre trasformazioni chimico-fisiche possono essere individuate: nella zona tra temperatura ambiente e 100° C avvengono perdite in peso imputabili all'evaporazione di H<sub>2</sub>O contenuta nella polvere analizzata, mentre tra 100° C e 200° C viene espulsa H<sub>2</sub>O di cristallizzazione; in un intervallo compreso tra 360° C e 470° C hanno luogo due particolari fenomeni rispettivamente ascrivibili alla decomposizione e degradazione di MgCO<sub>3</sub> idrato<sup>8</sup>. Infine, in corrispondenza dell'intervallo di temperatura compreso tra 600°

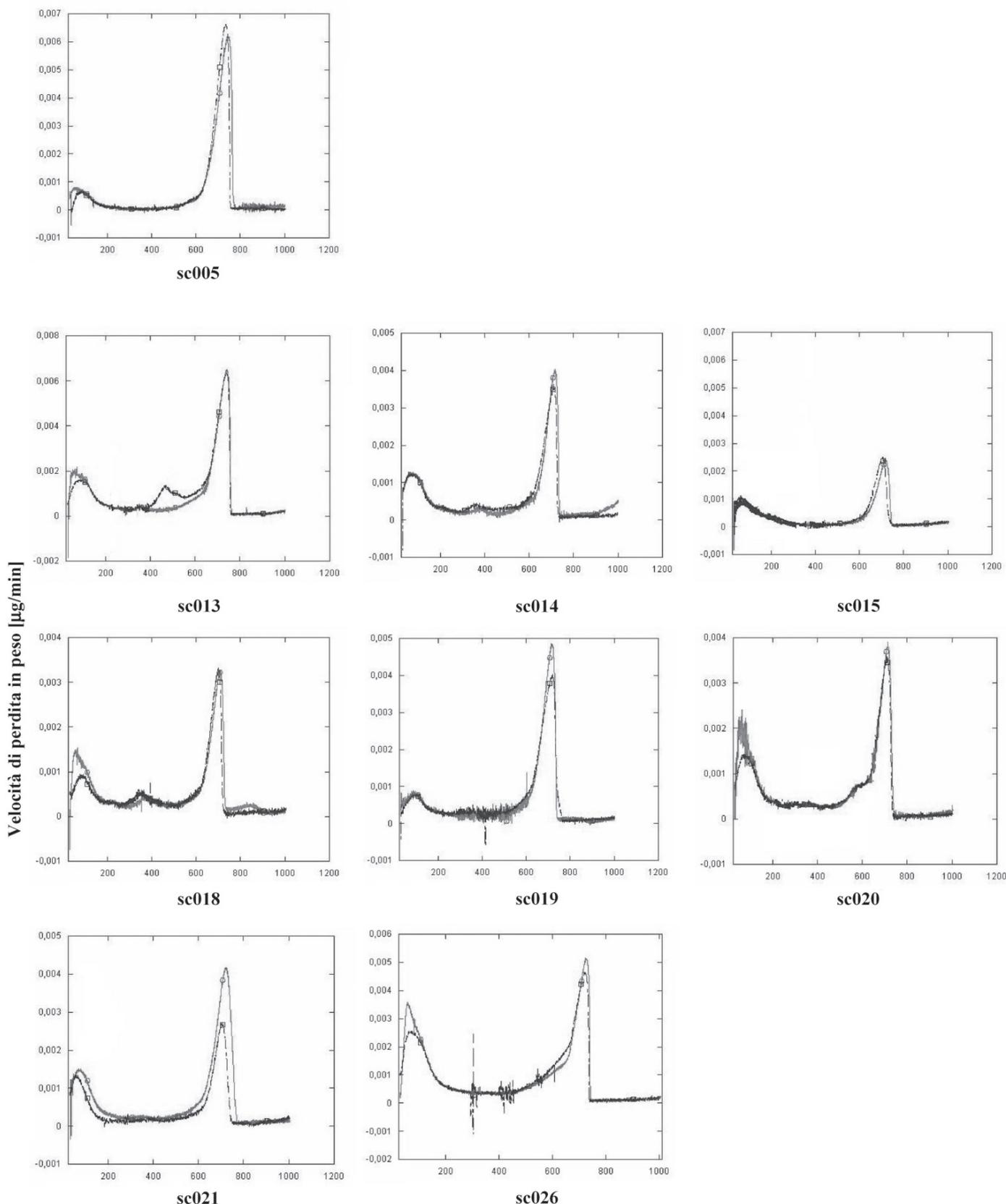
e 800° C si può individuare la reazione di decomposizione del CaCO<sub>3</sub> (CaCO<sub>3</sub> → CaO + CO<sub>2</sub>).

Tutte le reazioni illustrate e caratteristiche del gruppo di reperti prodotti nella manifattura di Scoppieto possono essere rintracciate anche all'interno delle analisi effettuate sui campioni ricavati dalle matrici, come appare evidente in **figura 4**. Un elemento questo che supporta le analogie minerali indicate anche dai risultati delle analisi XRF. Oltre ad una caratterizzazione qualitativa dei dati forniti dalle analisi termogravimetriche è stato effettuato uno studio di tipo quantitativo riassunto di seguito in **tabella 3**, dove sono presentati i dati inerenti le perdite in peso delle analisi termogravimetriche di tutti i campioni.

**Tab. 3:** Percentuali di perdita in peso registrate dalle curve TGA

Identificativo campione	TIPOLOGIA	Percentuali di perdita di massa complessiva in aria (%)	Percentuali di perdita di massa complessiva in azoto (%)
sc001	SCARTO DI LAVORAZIONE	1.8	2.4
sc002	FRAMMENTO DI VASO DI TERRA SIGILLATA	2.9	2.9
sc003	DISTANZIATORE	0.3	0.3
sc004	FRAMMENTO DI LATERIZIO	4.5	4.5
sc005	SCARTO DI LAVORAZIONE DI TERRA SIGILLATA	5.9	6.4
sc006	FRAMMENTO DI TEGOLA MALCOTTA	3.2	3.6
sc007	FITTILE	5.2	5.2
sc009	FRAMMENTO DI TERRA SIGILLATA	5.9	6.5
sc010	SCARTO DI LAVORAZIONE DI TERRA SIGILLATA	5.9	5.9
sc016	CAMPIONE DI ARGILLA PRELEVATA DALL'AREA DI SCAVO	17.9	18.4
Media		5.3	5.6
Deviazione standard		4.6	4.6
sc012	FRAMMENTO DI VASO DI TERRA SIGILLATA	4.5	4.6
sc013	FRAMMENTO DI MATRICE A PLACCA	9.8	9.0
sc014	FRAMMENTO DI MATRICE A PLACCA	5.5	5.7
sc015	FRAMMENTO DI MATRICE A PLACCA	3.8	3.2
sc018	FRAMMENTO DI MATRICE A PLACCA	4.8	5.3
sc019	FRAMMENTO DI MATRICE A PLACCA	5.8	5.9
sc020	FRAMMENTO DI MATRICE A PLACCA	5.7	6.2
sc021	FRAMMENTO DI MATRICE A PLACCA	4.3	6.8
sc026	FRAMMENTO DI MATRICE A CIOTOLA PER VASELLAME A RILIEVO	9.1	9.3
Media		5.8	6.1
Deviazione standard		1.9	1.8

<sup>8</sup> P. DUMINUCO/B. MESSIGA/M. P. RICCARDI, Firing process of natural clays. Some microtextures and related phase compositions. *Thermochemica Acta* 321 (1998) 185–190. — S. BRUNI/F. CARIATI/P. FERMO/A. POZZI/L. TONIOLO, Characterization of ancient magnesian mortars coming from northern Italy. *Thermochemica Acta* 321 (1998) 161–165.



**Fig. 4:** Quadro sinottico di confronto tra le curve DTG relative alle analisi termogravimetriche di uno scarto di produzione di terra sigillata e delle matrici

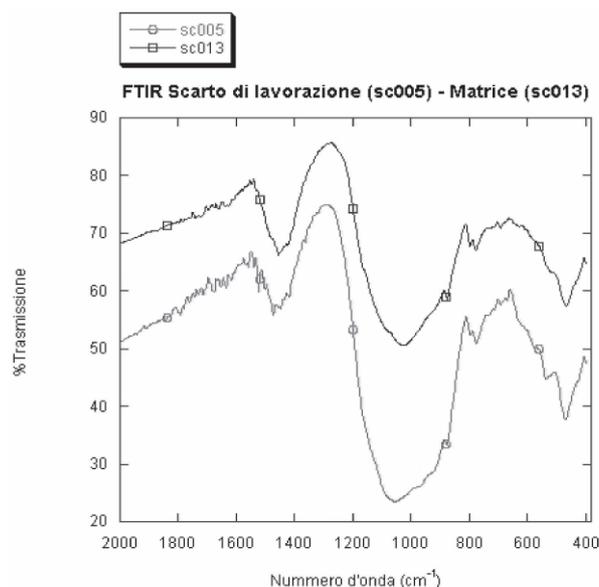
Nella lettura dei dati presentati nella **tabella 3** bisogna precisare, che l'elevato valore della deviazione standard relativa ai campioni dei reperti di sicura produzione locale, è da imputare all'estrema eterogeneità degli stessi, data la

presenza di laterizi insieme a terre sigillate, con evidenti differenze dal punto di vista della tecnologia di raffinazione dell'argilla grezza utilizzata, e quindi della quantità relativa dei minerali presenti, aggiungendo inoltre il carattere pret-

tamente artigianale della produzione. Non deve perciò stupire che i valori massimi registrati appartengano al campione sc016, ricavato da argilla prelevata dall'area di scavo, caratterizzata dall'essere un materiale altamente non depurato. Nonostante ciò, i dati dei valori medi della perdita in peso evidenziano valori confrontabili, tra i due gruppi, indicando un comportamento analogo alla degradazione termica.

#### C: Analisi di spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR)

L'utilizzo dell'analisi FTIR rappresenta uno strumento contraddistinto, a differenza delle analisi XRF e termogravimetriche, da una maggiore velocità nel fornire dati da poter confrontare ed elaborare, con evidenti ricadute sotto il profilo del risparmio economico per campagne di analisi come quelle archeometriche che riescono a fornire informazioni tanto più attendibili, quanto più aumenta il numero dei campioni presi in esame<sup>9</sup>. Tutti gli spettri ottenuti dalle analisi FTIR sono stati confrontati con i risultati disponibili in letteratura, utilizzando anche la derivata seconda dello spettro per distinguere con più facilità picchi di trasmissione di piccola intensità (fig. 5).



**Fig. 5:** Spettri FTIR dello scarto di lavorazione (sc005) e della matrice a placca (sc013)

È stato possibile individuare nei campioni di sicura provenienza locale (fig. 6, sc005) alcune caratteristiche bande di trasmissione della Calcite presenti a 1440  $\text{cm}^{-1}$ , 877  $\text{cm}^{-1}$  e 714  $\text{cm}^{-1}$ . In particolare, la banda secondaria della Calcite a 1440  $\text{cm}^{-1}$  indica la presenza di Calcite ricarbonata, visto che normalmente questo minerale presenta la stessa banda intorno a 1420  $\text{cm}^{-1}$ . Il fatto di aver rilevato la presenza di Calcite ricarbonata fornisce un'informazione riguardo il processo di cottura delle terre sigillate analizzate, che molto probabilmente venivano sottoposte a temperature non superiori a 900° C<sup>10</sup>. In tutti i campioni, comprese le matrici (fig. 6), sono presenti i picchi tipici del quarzo, quali il doppietto con le due frequenze a 797  $\text{cm}^{-1}$  e a 778  $\text{cm}^{-1}$ , e a 1160  $\text{cm}^{-1}$ , e a quelli

dell'Illite, un idrosilicato di K e Al, tutti minerali i cui elementi principali sono stati confermati anche dall'analisi PCA sui dati XRF. Nella zona dello spettro dove è possibile verificare la presenza di legami tra l'ossigeno e gli elementi metallici, due picchi a 535  $\text{cm}^{-1}$ , e a 475  $\text{cm}^{-1}$  permettono di poter affermare che in tutti i campioni è presente Ematite, un minerale costituito da ossidi di Ferro, che testimoniano un'atmosfera ossidante all'interno della fornace. Presenti infine minerali come il Diopside, l'Anortite, la Wollastonite e la Ghelenite, prodotti durante la fase di cottura di argille di tipo calcareo. Le analisi successive delle matrici hanno confermato le informazioni precedentemente illustrate riguardo i minerali presenti all'interno del gruppo di frammenti di sicura produzione locale, dimostrando anche per le matrici atmosfera di cottura ossidante e temperature al di sotto dei 900° C, con unica eccezione relativa alla matrice sc015, la quale non presenta la caratteristica banda della Calcite ricarbonata. Tale risultato si può giustificare osservando il frammento di matrice che ha una colorazione vistosamente più chiara rispetto ai frammenti delle altre matrici. Ciò potrebbe indicare il raggiungimento in fase di cottura di temperature al di sopra dei 900° C, condizione che, insieme all'ambiente ossidante e alla presenza di ossidi di Fe, facilita la formazione di silicati di Ca dalla colorazione chiara<sup>11</sup>. In questo modo il CaO disponibile per la ricarbonatazione successiva si riduce sensibilmente, rendendo difficilmente percettibile la banda caratteristica del  $\text{CaCO}_3$  ricarbonato nello spettro FTIR.

## II — PUNZONI

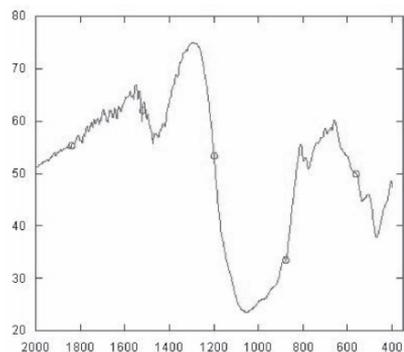
### Materiali e strumenti

Si è quindi proceduto ad una successiva indagine su due punzoni, perfettamente conservati, nel tentativo di ottenere informazioni che potessero ricondurli alla produzione locale, oppure suffragare l'ipotesi di una loro provenienza esterna al sito di Scoppieto. Non potendo applicare lo strumento della XRF, visto il peso assai ridotto del punzone, si è fatto uso delle due tecniche TGA/DTG e FTIR, precedentemente descritte.

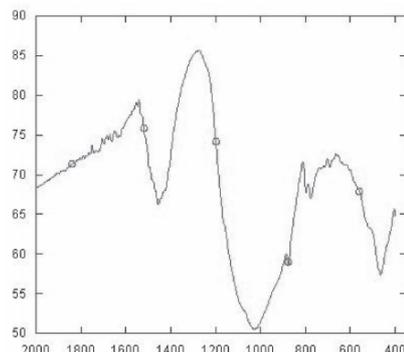
<sup>9</sup> G. E. DE BENEDETTO/R. LAVIANO/L. SABBATICI/P. G. ZAMBONIN, Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery. *Journal of Cultural Heritage* 3, 2002, 177–186. — S. SHOVAL, Using FT-IR spectroscopy for study of calcareous ancient ceramics. *Optical Materials* 24, 2003, 117–122.

<sup>10</sup> Infatti il meccanismo della ricarbonatazione, per cui partendo dai prodotti della reazione di calcinazione si può formare di nuovo  $\text{CaCO}_3$ , si può attivare solo se all'interno del frammento di ceramica è presente CaO disponibile a reagire con l'ambiente esterno. Se in fase di cottura si superano i 900° C, mantenendo tale temperatura per un tempo relativamente lungo, si possono attivare reazioni chimiche attraverso le quali si formano silicati di Ca che consumano CaO prodotta dalla calcinazione, impedendo così una possibile ricarbonatazione successiva.

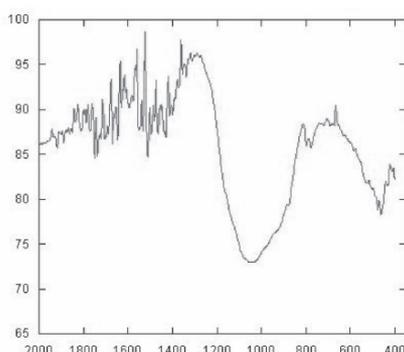
<sup>11</sup> M. PICON/G. OLCESI, Per una classificazione in laboratorio delle ceramiche comuni. In: OLCESI (v. nota 1) 105–114, in part. 107–108.



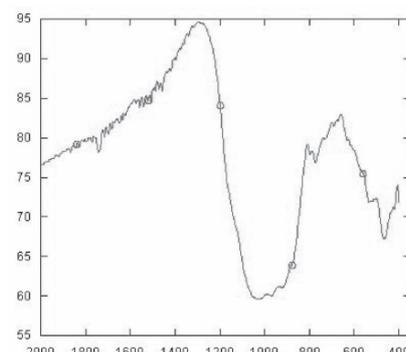
sc005



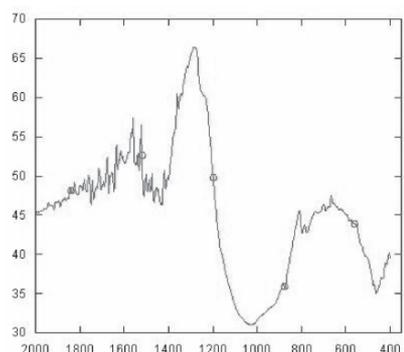
sc013



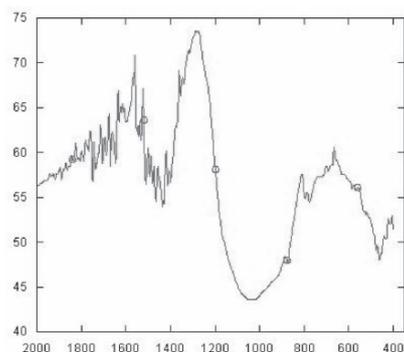
sc014



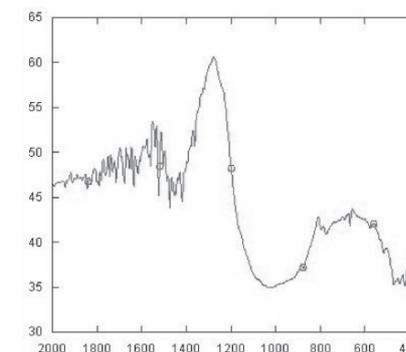
sc015



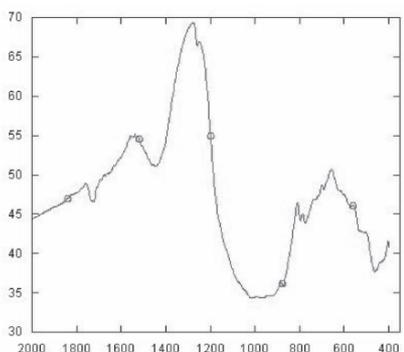
sc018



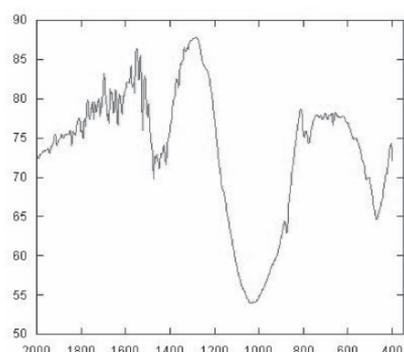
sc019



sc020



sc021



sc026

Fig. 6: Quadro sinottico di confronto delle curve FTIR relative ad uno scarto di produzione di terra sigillata e delle matrici

### Risultati

Le analisi termogravimetriche hanno rilevato profonde differenze rispetto ai risultati individuati per i campioni appartenenti al gruppo di sicura produzione locale e ai frammenti di matrici.

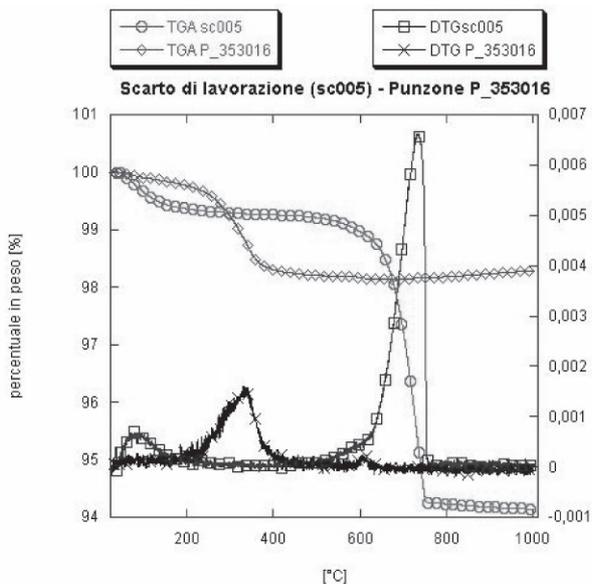
Il campione del punzone inv. 330081 (**fig. 8**), presenta una decomposizione di  $\text{CaCO}_3$  ad una temperatura più bassa dei precedenti analizzati, circa  $640^\circ\text{C}$ , con una perdita in peso totale di circa 4,4% in peso, leggermente inferiore ai valori medi dei campioni sin qui analizzati. Nell'intervallo di temperature compreso tra la temperatura ambiente e i  $200^\circ\text{C}$  si riscontra una caratteristica perdita in peso dovuta all'eliminazione di umidità o acqua di cristallizzazione dei minerali presenti. Tra i  $200^\circ\text{C}$  e i  $400^\circ\text{C}$  si è individuata una reazione di decomposizione del  $\text{MgCO}_3$ , la quale è causa del maggior contributo nella perdita in peso complessiva del campione. Il campione del punzone inv. 353016 (**fig. 7**) si discosta come comportamento, sia dai due gruppi precedentemente analizzati, sia dal punzone precedente. In particolare colpisce la ridotta perdita in peso totale, che si attesta intorno al 2% in peso, insieme ad un debolissimo segnale di decomposizione del  $\text{CaCO}_3$ , segnalato da un picco della curva DTG a  $600^\circ\text{C}$ , ed all'assenza di picchi della DTG nell'intervallo di temperature tra  $30^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ . La principale trasformazione chimica, causa della seppur ridotta perdita in peso, è la decomposizione del  $\text{MgCO}_3$ , del tutto analoga a quella descritta per il punzone inv. 330081. Le analisi FTIR (**fig. 9**) confermano la bassa percentuale di  $\text{CaCO}_3$  presente all'interno dei campioni di punzone analizzati, vista la quasi totale assenza della banda intorno a  $1420\text{ cm}^{-1}$  caratteristica della Calcite ricarbonata. Si nota inoltre un differente comportamento dei due campioni ricavati dai rispettivi punzoni, nella zona compresa tra  $850\text{ cm}^{-1}$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$ . Confermata infine la presenza di Ematite, e quindi una cottura in atmosfera ossidante.

### III — CONCLUSIONI

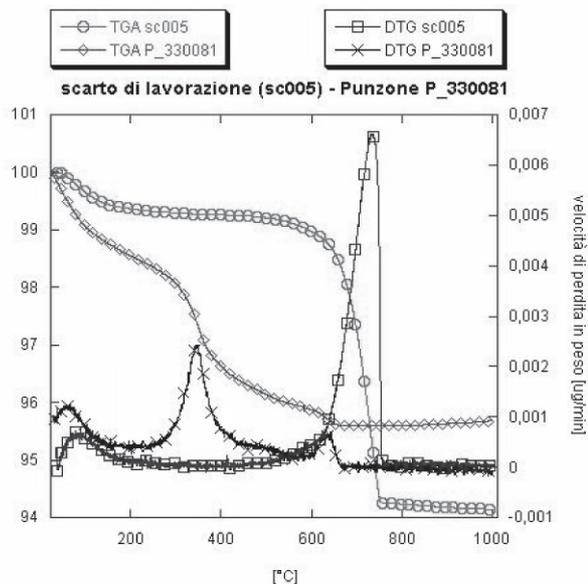
Lo studio qui presentato ha consentito di analizzare le caratteristiche fisiche e chimiche provenienti da due gruppi di campioni messi tra loro a confronto: da un lato i reperti riconducibili, su basi archeologiche, ad una produzione locale della manifattura di Scoppieto, dall'altro un gruppo costituito da campioni prelevati da matrici rinvenute nello scavo scoppietano. Le analogie individuate, relativamente alla composizione chimica ed ai minerali presenti nei manufatti, sono state confermate da tutti gli strumenti di indagine utilizzati. In particolare le analisi XRF hanno evidenziato come le argille utilizzate nella produzione di tutti i campioni presi in considerazione siano di tipo calcareo, con tenori particolarmente elevati di CaO. La successiva applicazione dello strumento della PCA ai risultati XRF ha evidenziato analogie chimiche-mineralogiche tra i campioni dei due gruppi analizzati, in particolare individuando alcune specie chimiche comuni come CaO, MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . I risultati delle analisi termogravimetriche hanno consentito di individuare, sia dal punto di vista delle trasformazioni chimico-fisiche, tipiche di argille calcaree, sia dal punto di vista quantitativo in riferimento agli effetti della degradazione termica,

caratteristiche simili tra i due gruppi in esame. Infine le analisi FTIR, oltre a confermare qualitativamente le caratteristiche chimiche dei campioni, hanno fornito informazioni circa una possibile temperatura di cottura non superiore ai  $900^\circ\text{C}$  in atmosfera ossidante, sia in fase di riscaldamento che di raffreddamento, che accomunano l'insieme dei campioni analizzati. L'aver incluso all'interno del gruppo un campione di argilla prelevata dall'area dello scavo, viste le affinità chimiche che emergono dai dati sperimentali, ci consente di ipotizzare che la manifattura a Scoppieto prelevasse l'argilla necessaria alle sue produzioni dalla zona in cui sorgeva<sup>12</sup>. Sottolineando la necessità di approfondire ulteriormente la campagna di analisi sui materiali rinvenuti nello scavo di Scoppieto, magari caratterizzandone la zona geologica di appartenenza attraverso la metodologia fin qui applicata, risulta plausibile la tesi che sostiene la produzione a Scoppieto anche di matrici, alla luce degli elementi di affinità che ne avvicinano le proprietà chimiche a quelli di reperti come scarti e frammenti di terra sigillata di produzione locale. Per questa ragione sono stati analizzati due punzoni rinvenuti nello scavo al fine di verificarne una possibile produzione locale o una provenienza esterna, magari da manifatture vicine. I risultati sia di termogravimetria che di spettroscopia infrarossa hanno evidenziato una ridotta presenza di Calcite, che emerge come differenza evidente dal confronto con gli altri reperti analizzati. Si sono inoltre individuate differenze tra i due punzoni, sia dal punto di vista delle reazioni osservate nei risultati delle analisi termogravimetriche, che nella conformazione dello spettro FTIR nell'intervallo di numeri d'onda compresi tra  $850\text{ cm}^{-1}$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$ , non riuscendo in questo caso a caratterizzare la natura chimica di tali differenze. I risultati relativi alle analisi condotte sui punzoni evidenziano l'utilizzo, per la fabbricazione degli stessi, di un'argilla avente caratteristiche mineralogiche diverse da quelle individuate in questo lavoro per i materiali di produzione scoppietana, e quindi inducono a ipotizzare una loro possibile provenienza esterna, da altre manifatture.

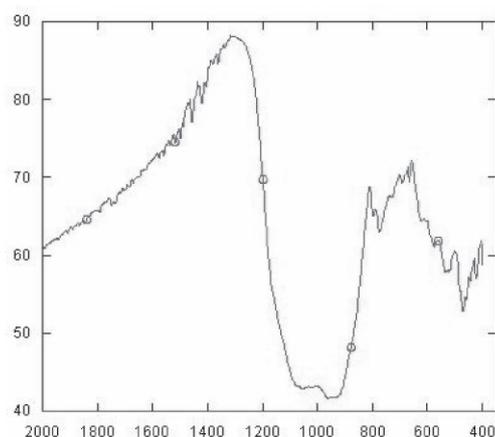
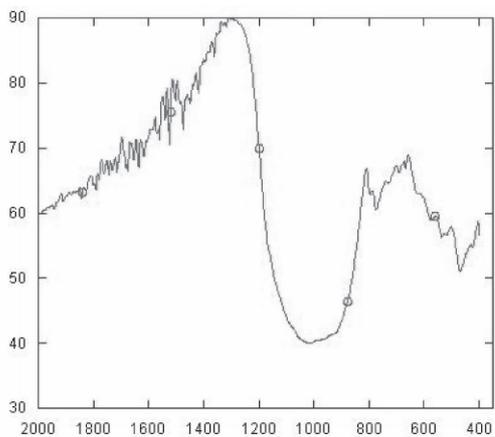
<sup>12</sup> Tale ipotesi peraltro trova un rafforzamento nell'osservazione della mappa geologica d'Italia, dove il sito archeologico oggetto di indagine si trova al limite della zona geologica dei travertini, tipica roccia calcarea, come testimoniato anche dall'esistenza sul territorio di una cava di questo materiale, sfruttata in passato e oggi abbandonata.



**Fig. 7:** Risultati delle analisi termogravimetriche in flusso di aria condotte su uno scarto di lavorazione (sc005) e su un punzone (P\_353016)



**Fig. 8:** Risultati delle analisi termogravimetriche in flusso di aria condotte su uno scarto di lavorazione (sc005) e su un punzone (P\_330081)



**Fig. 9:** Risultati delle analisi di spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier rispettivamente relativi a P\_330081 e P\_353016

