

Ann. Mus. civ. Rovereto	Sez.: Arch., St., Sc. nat.	Vol. 24 (2008)	35-51	2009
-------------------------	----------------------------	----------------	-------	------

FRANCO FINOTTI, ANNA MARIA FIORETTI & FABIANA ZANDONAI

DESCRIZIONE E PRIME ANALISI DI UNO DEI DUE ESEMPLARI DI MEZZO PANE RINVENUTI NEL SITO ARCHEOLOGICO DELL'ISOLA DI S. ANDREA A LOPPIO

Abstract - FRANCO FINOTTI, ANNA MARIA FIORETTI, FABIANA ZANDONAI – Description and Preliminary analysis of one of the two half glass cakes found in the archaeological site of St. Andrea Isle, Loppio (TN).

This report presents the first results of the archaeometric analysis carried out on a peculiar (for nature and type) archaeological find, recovered in two specimens at the archaeological site of S. Andrea, in the Biotopo «Loppio Lake» (Mori, TN, Italy). The investigated object is about 8 cm large, has a concave - convex profile and, in first approximation, it looks like a rough ellipsoidal volume, cut along the minor axis (half cake). The aim of this archaeometric investigation was to characterize and contextualize the object. Observation by classical microscopy, infrared spectroscopy, electron microprobe and x-ray diffractometric analyses indicate that the object is a glass similar in composition to medieval woodash glasses. These results allow to lay the foundation for comparisons with similar materials and for the development of a fruitful cooperation with the archaeologists on the use and history of these peculiar findings and on their manufacturing technology.

Key words: Medieval glass cake - Archeometry - MicroFTIR - EMPA - XRD.

Riassunto - FRANCO FINOTTI, ANNA MARIA FIORETTI & FABIANA ZANDONAI - Descrizione e prime analisi di uno dei due esemplari di mezzo pane rinvenuti nel sito archeologico dell'Isola di S. Andrea a Loppio.

Nel corso della campagna di scavo presso il sito archeologico tardoantico-altomedievale di S. Andrea nel biotopo provinciale «Lago di Loppio» (comune di Mori, Trento), sono stati rinvenuti due esemplari di un reperto singolare, per natura e tipologia. Si tratta di un oggetto dal profilo peculiare concavo convesso, che in prima approssimazione si presenta come un volume ellissoidico sezionato lungo l'asse minore (mezzo pane). Attraverso indagini archeometriche in microscopia classica, spettroscopia infrarossa, microsonda e analisi diffrattometrica gli autori hanno cercato di caratterizzare e contestualizzare il reperto. I risultati ottenuti indicano che

l'oggetto è un vetro di composizione simile ad alcuni vetri medievali, e permettono di porre le fondamenta per confronti con materiali simili di analogo periodo storico e per lo sviluppo di riflessioni da condurre assieme agli archeologi sulla natura, l'utilizzo e la storia di questi particolari reperti e sulla loro tecnologia di fabbricazione.

Parole chiave: Pane di vetro - Archeometria - Vetri medievali - Micro FTIR - Analisi in microsonda - Diffrazione ai raggi x.

PREMESSA

Nel corso della campagna di scavi condotta all'interno del sito archeologico tardoantico-altomedievale di S. Andrea nel biotopo provinciale «Lago di Loppio» (Comune di Mori, Trento) sono stati rinvenuti due esemplari di un reperto a base semiellittica del tutto singolare e che di seguito denomineremo «pane di vetro» – come suggerito da B. Maurina, conservatrice della sezione archeologia del Museo Civico di Rovereto e dal 1998 coordinatrice degli scavi presso l'Isola di S. Andrea (1). La novità e unicità del ritrovamento, per il sito in oggetto, hanno stimolato la realizzazione in tempi brevi di indagini preliminari macroscopiche e microscopiche che dessero informazioni sulla natura chimico fisica del reperto stesso e che permettessero una sua prima oggettiva caratterizzazione da inserire nella banca dati dei Beni Culturali conservati al Museo.

METODOLOGIE ANALITICHE

Le prime analisi sul campione, identificato con la sigla MCR-26276, sono state condotte avvalendosi della strumentazione presente nei Laboratorio di Microscopia e di Analisi terre del Museo Civico di Rovereto. Per l'analisi spettrometrica all'infrarosso ci si è avvalsi di uno strumento da banco, Jasco Micro Sampling Fourier Transform Spectrometer - Micro FT-IR200, raffreddato ad azoto liquido, con intervallo di acquisizione da 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} e finestra di misura regolabile fino alla massima apertura di $500\text{ }\mu\text{m}$ x $500\text{ }\mu\text{m}$.

Per l'analisi petrografica si è realizzata una sezione sottile lucida che comprende l'intero campione da bordo esterno a bordo esterno e che ha permesso di osservare le caratteristiche della porzione interna e i suoi rapporti col cortice. La sezione è stata successivamente sottoposta ad analisi in microsonda elettronica per ricavare informazioni precise sulla composizione del reperto. È stato utilizzata lo strumento Cameca SX 50 del laboratorio di microanalisi del CNR-IGG

(1) Si veda il contributo di Barbara Maurina in questo stesso volume.

di Padova dotato di quattro spettrometri verticali per l'analisi in dispersione di lunghezza d'onda (WDS) ed uno spettrometro a dispersione di energia (EDS) dedicato ad acquisire lo spettro di emissione e ad identificare velocemente gli elementi presenti. Lo strumento è dotato di rilevatori per elettroni secondari, (SE), elettroni retrodiffusi (BSE) e raggi X. Una telecamera collegata ad un monitor permette di osservare il campione in luce trasmessa e riflessa. Le condizioni analitiche utilizzate sono riportate in Tab. 1.

Elemento	Standard	t (sec) picco	t (sec) fondo	curr. nA
Na	Albite	20	10	0.2
Al	Albite	20	10	0.2
Si	Diopside	10	5	0.2
K	Ortoclasio	20	10	0.2
Ca	Diopside	10	5	15
Mg	Olivina	10	5	15
P	Apatite	10	5	15
Ti	MnTiO ₂	10	5	15
Cr	Cr ₂ O ₃	10	5	15
Mn	MnTiO ₂	10	5	15

Tab. 1 - Condizioni analitiche utilizzate per l'analisi in microsonda elettronica. Tutte le misure sono state effettuate a 20 kV.

t = tempo di conteggio

curr. = corrente sul campione

Nell'analisi dei vetri va posta particolare attenzione nella misura degli alcali (Na, K) che, sensibili al riscaldamento causato dal bombardamento del fascio di elettroni, tendono a migrare al di fuori del volume sottoposto ad analisi con conseguente diminuzione del contenuto misurato rispetto a quello reale. A questo effetto si associa un aumento relativo nella misura degli altri elementi presenti nel volume eccitato, in particolare di Si e Al. Per contrastare l'effetto del riscaldamento sugli alcali si sono seguite le raccomandazioni di Morgan and London, (1996; 2005). In particolare, ove le dimensioni del bersaglio lo consentivano, si è usato un fascio allargato, di diametro fino a 10 micron e, per l'analisi di Na, K, Si e Al, si è diminuita la corrente del campione fino a 0.2 nA aumentando i tempi di conteggio per non compromettere l'accuratezza della misura.

L'analisi in diffrazione ai raggi x (XRD) è stata effettuata su polveri ottenute mediante macinazione al mortaio di piccole quantità di materiale prelevato dal cortice. La raccolta dati è stata effettuata con il diffrattometro a raggi x per polveri Panalytical X'Pert-Pro, usando la radiazione Cu K α ($\lambda = 1.548\text{\AA}$) e un fascio di 40 kV, 40mA. Il pattern di diffrazione è stato raccolto nell'intervallo di

20 da 3°-70° con intervalli di misura di 0.02° e un tempo di conteggio di 1 secondo per step.

RISULTATI DELL'INDAGINE

Caratterizzazione macroscopica

A prima vista il reperto richiama, per forma e per dimensione, un mezzo echinide. Esso ha diametro di 7,7 cm, altezza di 2,8 cm e un peso di 112,4 g ⁽²⁾. Ad una più attenta osservazione esso appare costituito da una porzione centrale compatta (Fig. 1a), inglobata in un guscio superficiale (cortice) continuo eccetto in corrispondenza dei bordi del piano secondo cui il reperto fu diviso a metà. Il cortice, di spessore 3-5 mm, ha colore marrone traslucido ed è organizzato in piccoli poliedri trasparenti allungati ortogonalmente rispetto alla superficie di contatto (come visibile in corrispondenza di alcune spaccature del campione). Il materiale costituente il cortice è friabile e non reagisce quando attaccato con acido cloridrico diluito. Il materiale interno è decisamente compatto e relativamente omogeneo, costituisce una massa trasparente e vitrea dalla colorazione d'insieme verdastra (Fig. 1b), è tenace, non risulta attaccabile con acido cloridrico diluito e contiene impurità (alcune visibili anche ad occhio nudo sotto forma di noduli biancastri e grigio scuri) e piccole bolle.

Analisi petrografica

Lo studio della sezione sottile conferma che il campione è costituito da una porzione centrale di vetro limpido circondato da un guscio vitreo torbido, molto fratturato di spessore variabile da 3 a 5 mm. Il limite tra le porzioni vetrose centrale e corticale è netto, talora marcato da una sottile fessurazione. La parte corticale è asportata in più punti.

La **parte corticale** è costituita da un vetro con colorazione bruniccia e con irregolari sfumature aranciate riferibili a impregnazioni di idrossidi di ferro che tendono a concentrarsi lungo le fratture. Il vetro appare alterato e presenta bande irregolari ondulate di colorazione più chiara e più scura, tagliate trasversalmente da una sottile alternanza di livelletti subparalleli di colorazione chiara e scura (Fig. 2). Queste strutture derivano verosimilmente dal processo di alterazione/idratazione del vetro. Il cortice è interessato da numerose fratture sia ra-

⁽²⁾ si veda il contributo di Barbara Maurina in questo stesso volume, il lavoro inoltre presenta altre immagini del reperto oltre a quelle qui riportate.

diali sia concentriche che sono la causa della sua friabilità. Le bollosità e le piccole cavità di forma irregolare osservate sono in parte riempite da calcite secondaria. Il carbonato è presente anche come sostituzione pseudomorfa parziale o totale di aggregati policristallini rotondeggianti.

La **porzione centrale** è costituita da vetro incolore (allo spessore della sezione pari a 30 μ) di aspetto omogeneo salvo per la presenza di numerose inclusioni submillimetriche raccolte in sciami e concentrate in zone preferenziali e di piccoli (massimo 300 μ m) cristalli, talora in aggregati, omogeneamente distribuiti. Le inclusioni sono di diverso tipo: da incolore-biancastre con orlo più scuro, a grigio-nerastre con orlo più chiaro e hanno dimensioni massime di 1.3 mm. Nelle immediate vicinanze degli inclusi il vetro presenta una colorazione bruniccia lievemente più scura rispetto alle altre zone. Si osservano inoltre orli di reazione tra inclusi e vetro. Le linee di flusso presenti nel vetro ruotano attorno agli inclusi indicando per questi un comportamento solido entro il fluido viscoso. Queste osservazioni permettono di stabilire che gli inclusi rappresentano prodotti refrattari del processo di fusione. I cristalli prismatici scheletrici isolati (wollastonite), i ciuffi di cristalli fibroso raggiati e i filari di cristalli nucleati su discontinuità del vetro (Fig. 3) paiono invece posteriori alla formazione delle linee di flusso del vetro e rappresentano verosimilmente prodotti di neoformazione.

Il vetro presenta una debole bollosità diffusa. Le singole bolle, di dimensioni fino a 400 μ m, sono perfettamente sferiche, apparentemente prive di deformazione plastica.

Analisi all'infrarosso

L'analisi in microspettroscopia infrarossa è stata condotta su alcuni frammenti, di pochi decimi di grammo, prelevati sia dal cortice sia dalla massa interna. Preme sottolineare che, nell'analisi dei vetri non si ha, come nello studio degli aggregati minerali, una risposta caratterizzata da picchi precisi riferiti alla struttura di un unico minerale, ma – a meno che non si riesca a campionare esclusivamente un'inclusione – quello che si ottiene è una risposta media del campione vetroso. Lo spettro ottenuto, frutto dell'insieme dei componenti mineralogici presenti, è in ogni caso una sorta di impronta digitale della sostanza analizzata.

Il **materiale del cortice**, dall'aspetto opalescente, risulta facilmente macinabile nel mortaio dando una pastiglia in KBr trasparente dalla colorazione giallastra.

Si sono eseguite numerose misure e, a sintesi dei risultati, si riporta lo spettro denominato «26276_Ev» (Fig. 4) caratterizzato dai seguenti picchi: 3426, 3245, 1638, 1195, 1050, 906, 792, 725, 625, 545 e 517 cm^{-1} . Questo spettro è stato inserito nella banca dati degli spettri in IR del Museo Civico di Rovereto in quanto



Fig. 1 - Due immagini del mezzo pane. In (a) si nota molto bene il passaggio brusco fra cortice esterno e materiale interno e si possono osservare anche alcune inclusioni visibili ad occhio nudo nella porzione interna. In (b) invece è esaltata la natura trasparente e vitrea della massa interna ed il colore d'insieme verde.

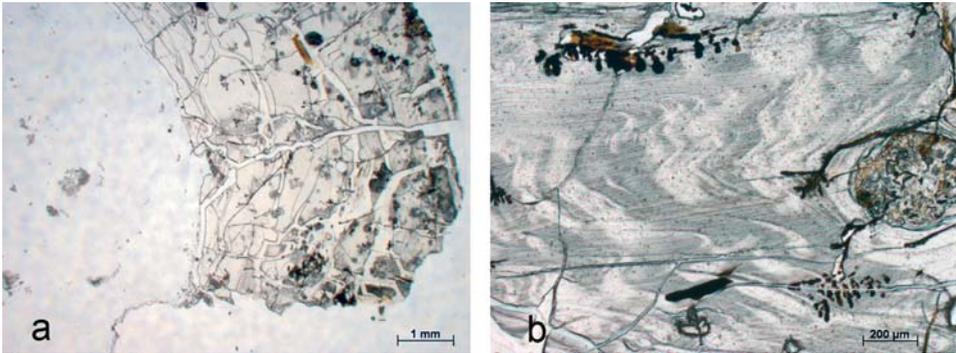


Fig. 2 - Microfotografie della zona corticale esterna: a) contatto tra cortice (banda di colore aranciato pallido, torbida a destra) nella sua zona di maggior spessore (5 mm) e porzione interna di vetro limpido (a sinistra). Nella zona corticale sono evidenti fratture aperte ortogonali alla superficie e fratture ad andamento irregolare sub-parallele al contatto. Nella zona interna del vetro, limpida, si osservano alcune piccole plaghe di colore grigio che corrispondono a inclusioni; b) particolare della zona del cortice con bande ripiegate di colore chiaro e scuro attraversate da una sottile alternanza ritmica di bande chiaro-scure subparallele probabilmente messe in evidenza da processi di alterazione. Nella porzione destra della foto si osserva un nodulo (incluso) ora sostituito da carbonato di calcio microcristallino. Le associazioni dendritiche di colore nero con orli color arancio-ruggine (in alto a sinistra e in basso a destra) corrispondono a ossidi/idrossidi ferro. (Microscopio ottico, luce polarizzata trasmessa, solo polarizzatore. Scala grafica in basso a destra).

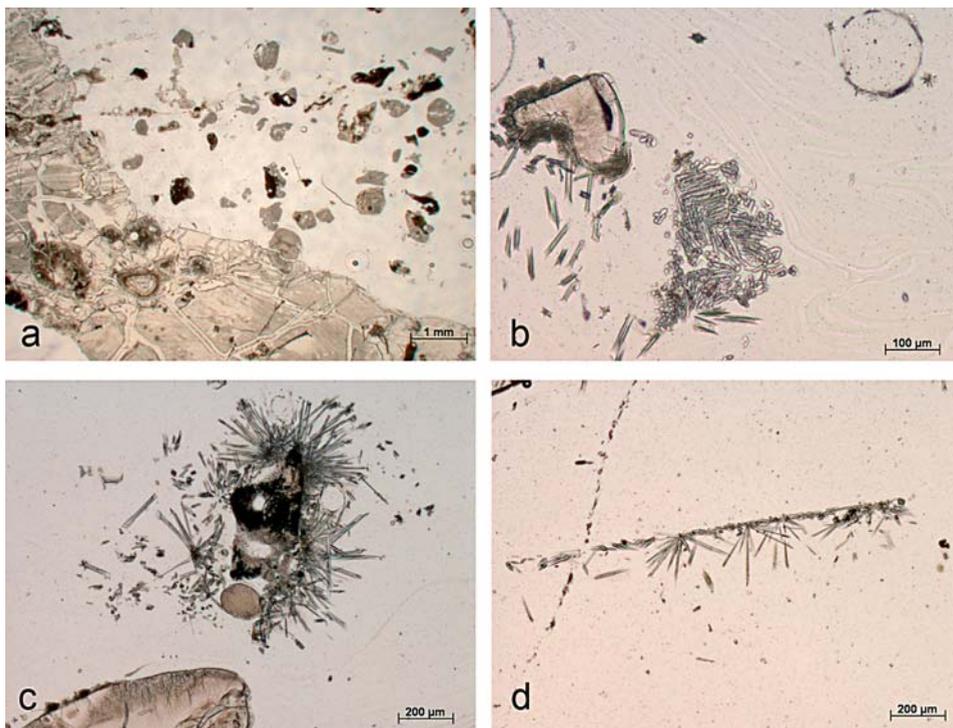


Fig. 3 - Microfotografie della porzione interna del reperto: a) contatto tra zona del cortice (sinistra, in basso) e vetro limpido (a destra) con sciame di inclusi di vario tipo; b) particolare di inclusi nel vetro. A sinistra, a forma di cuore rovesciato, aggregato di leucite framboideale con sovracrescita di cristalli di K-Al-Ca e wollastonite (bordo scuro) e con sottile orlo di reazione con il vetro; nella zona centrale della foto un aggregato di cristalli di leucite e nel quadrante a sinistra in basso prismi isolati di wollastonite. In alto a destra si osserva una bolla perfettamente sferica su cui nucleano piccoli cristalli in ciuffi (orlo scuro). Nella zona tra gli aggregati cristallini di leucite e la bolla si intravedono tracce di linee di flusso del vetro; c) incluso a leucite prevalente (zona in basso a sinistra) con sottile e discontinua sovracrescita di cristalli di wollastonite; associazioni raggiate di cristalli (zona centrale) su inclusioni refrattarie e prismi isolati di wollastonite; d) filare di ciuffi di wollastonite nucleati lungo una discontinuità del vetro. (Microscopio ottico, luce polarizzata trasmessa, solo polarizzatore. Scala grafica in basso a destra).

ben rappresenta la risposta del cortice esterno del mezzo pane e potrà quindi permettere futuri confronti con altri campioni analoghi. Infatti la ripetizione della misura su punti diversi del cortice ha portato ad osservare una sovrapponibilità estremamente buona delle curve risultanti.

Inoltre si è riscontrato significativo un secondo tipo di spettro (Fig. 5) – siglato come «26276_Eb», anch'esso inserito nel database del Museo – in cui sono presenti sostanzialmente tutti i picchi caratteristici del cortice (rilevati in

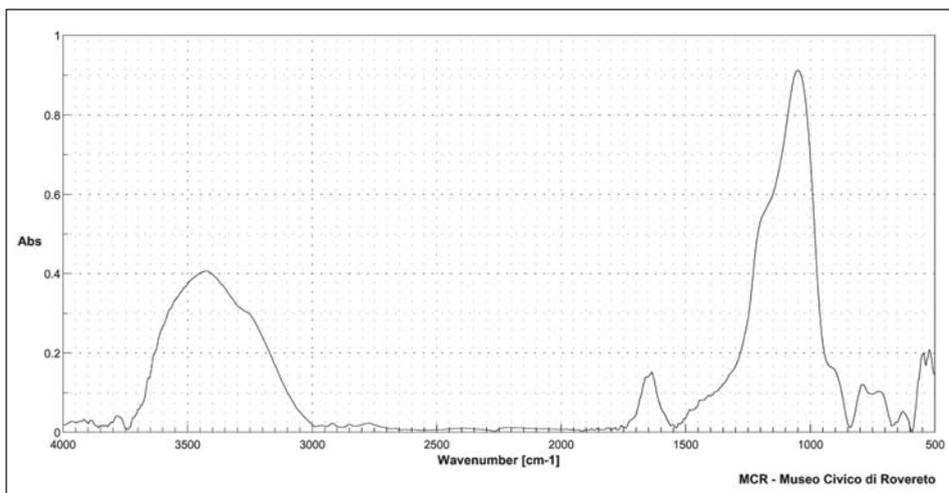


Fig. 4 - Spettro «26276_Ev» eseguito in spettrometria infrarossa su frammenti vetrosi della zona corticale esterna. Preme evidenziare i picchi caratteristici della presenza dello ione ossidrile e dell'acqua libera: 3426; 3430 e 1640 cm^{-1} . Gli altri picchi, in particolare quello più intenso, corrispondono alla risposta del gruppo funzionale dei silicati.

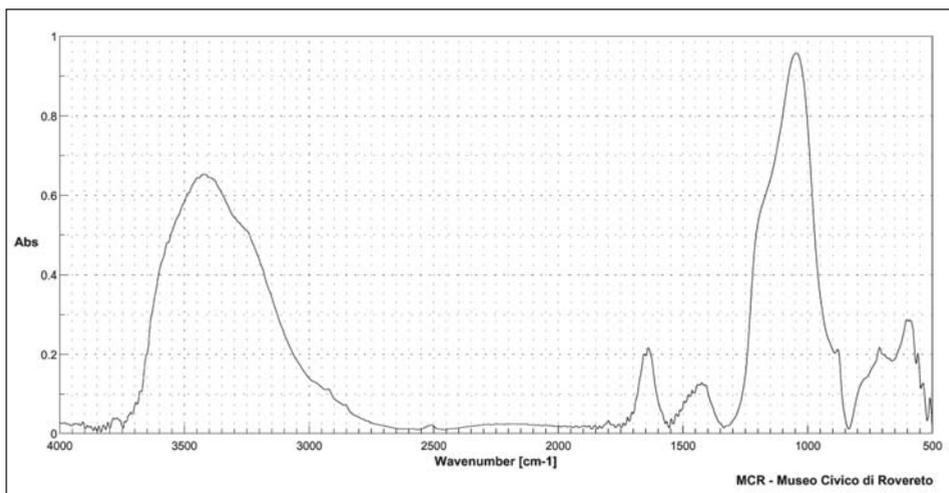


Fig. 5 - Spettro «26276_Eb» eseguito in spettrometria infrarossa su inclusi della zona corticale esterna. Si rintracciano i picchi trovati in «26276_Ev» più – seppur di ampiezza modesta – un picco nuovo che rivela la presenza di un'ulteriore specie mineralogica.

«26276_Ev»). Precisamente si individuano i picchi: 3422, 3245, 1640, 1187, 1046, 880, 714, 595, 550, 530 e 506 cm^{-1} , più uno a 1424 cm^{-1} .

Si ritiene che questo picco sia frutto di una componente del cortice non omogeneamente distribuita; ciò nonostante tale componente è comunque caratteristica della porzione esterna del campione in quanto statisticamente riscontrata con una frequenza di una volta su tre.

In generale, gli spettri ottenuti sul cortice esibiscono i picchi tipici della silice idrata con una risposta molto marcata proprio in corrispondenza delle frequenze di assorbimento dello ione ossidrile (OH^-) e dell'acqua libera. Inoltre si ha la presenza anche dei picchi diagnostici dei tectosilicati, elemento che risulta congruente con la genesi del campione stesso.

Per quanto riguarda invece lo spettro «26276_Eb» esso consente di rilevare, oltre ai silicati citati, del carbonato di calcio marcato dai picchi 1796, 1422, 876, 712 e 492 cm^{-1} . Questi picchi sono tutti di scarsa ampiezza e riflettono la natura secondaria del carbonato rispetto alla parte silicatica predominante.

Per quanto riguarda le misure eseguite sulla **porzione interna**, più complessa da campionare in virtù della sua natura decisamente compatta, esse hanno prodotto degli spettri caratterizzati da una più ampia variabilità (a riprova di una maggior eterogeneità) rispetto al materiale del cortice. Si è campionato il vetro nelle porzioni prive di inclusioni e poi le inclusioni di dimensioni maggiori (rappresentate da noduli bianchi e noduli grigio scuro).

In generale il picco relativo alla risposta della componente idrata è assente in quasi tutte le misure, a descrivere un materiale pressoché anidro, mentre la risposta in corrispondenza dei valori tipici dei silicati cambia a seconda che si campioni la porzione vetrosa priva di inclusioni o le inclusioni stesse.

L'interno vetroso è infatti rappresentato da uno spettro (Fig. 6) in cui sono evidenti i legami tipici dei tectosilicati (termini calcici dei plagioclasti).

Decisamente meno articolata e di più facile lettura la risposta relativa alle inclusioni. Si riporta la sovrapposizione degli spettri (Fig. 7) dei due tipi di inclusioni campionati; la buona corrispondenza fra i picchi attesta che si è di fronte alla medesima sostanza. I picchi caratteristici delle inclusioni sono: 1041, 712, 638 e 544 cm^{-1} . Questi picchi sono significativamente prossimi e in taluni casi coincidenti coi picchi diagnostici del minerale Leucite, ovvero: 1020, 712, 633 e 536 cm^{-1} .

L'analisi in spettroscopia infrarossa caratterizza in maniera soddisfacente gli inclusi cristallini mentre non è adeguatamente discriminante nei confronti della porzione vetrosa. Questo è in parte legato alla presenza di più componenti che possono essere caratterizzate da risposte nelle stesse bande spettrali. Ciò non toglie che si è ritenuto utile inserire lo spettro «26276_Iv» nella banca dati IR del Museo in quanto caratteristico e diagnostico della parte vetrosa interna del campione.

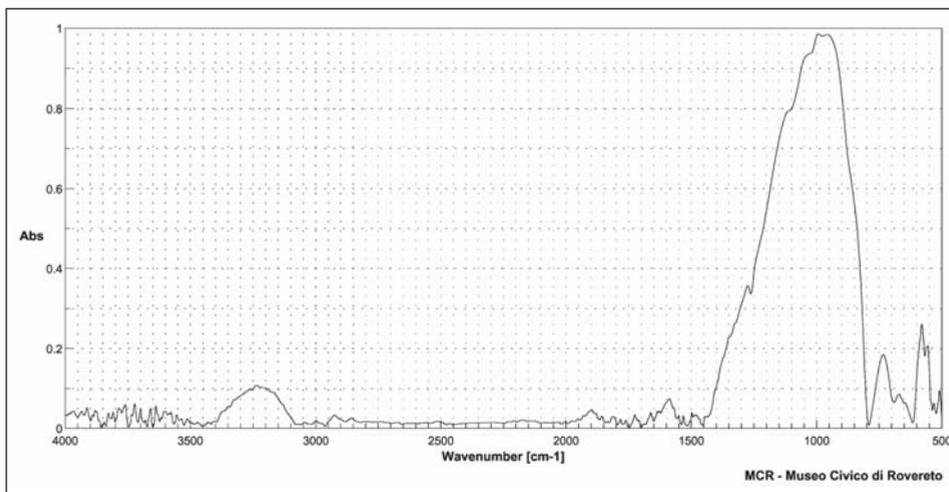


Fig. 6 - Spettro «26276_Iv» frutto della misura in spettrometria infrarossa sulla porzione vetrosa interna del mezzo pane. Si noti come la curva sia articolata e il picco maggiore appaia allargato; questo comportamento può indicare la risposta del vetro costituito essenzialmente da Tectosilicati con delle impurità (sostanza alcaline). Normalmente infatti le sostanze allo stato vetroso mostrano picchi shiftati verso frequenze minori e picchi più slabbrati rispetto al corrispettivo cristallino.

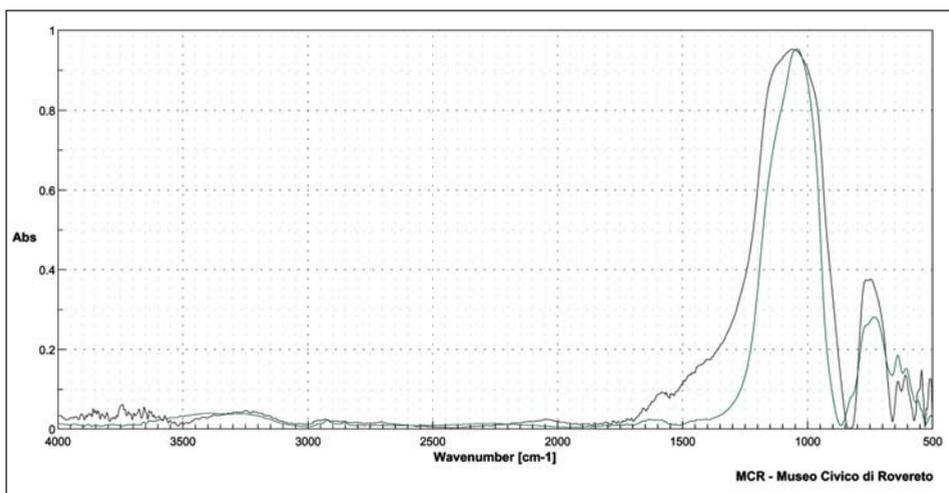


Fig. 7 - Sovrapposizione dei due spettri risultanti dalle misure eseguite rispettivamente su un'inclusione biancastra (linea blu; spettro «26276_Ib») e su una grigio scura (linea verde, spettro «26276_In») caratterizzanti la porzione interna del mezzo pane. Le curve hanno andamento del tutto confrontabile e i picchi risultano ben sovrapponibili a quelli del minerale Leucite.

Microsonda elettronica

In questa fase preliminare si sono analizzate zone distinte del vetro della porzione centrale e del cortice e soltanto alcune delle fasi cristalline localizzate nella porzione centrale. Non sono state analizzate le inclusioni presenti nel cortice. Ulteriori determinazioni analitiche mirate a confrontare le fasi presenti nella zona centrale con quelle osservate nella parte corticale verranno effettuate in futuro.

In Tab. 2 sono riportate le medie, la deviazione standard (*dv st*) ed il numero di punti analizzati in diverse porzioni del vetro della zona centrale. La maggior parte degli elementi chimici misurati mostra ristretti intervalli di variazione. SiO₂ varia da ca. 45 a 47.5%; Al₂O₃ da 4.0 a 4.5%; Na₂O è sempre inferiore a 1.5%, MgO varia da 5 a 6% con massimi fino a 8%; FeO è costantemente inferiore a 1.2%; Cr₂O₃ e MnO inferiori a 0.2% e P₂O₅ oscilla tra 5-6%.

#	vt-1 18	<i>dv st</i>	vt-2 3	<i>dv st</i>	vt-3 36	<i>dv st</i>	vt-4 5	<i>dv st</i>	vt-5 17	<i>dv st</i>	vt-6 29	<i>dv st</i>
SiO ₂	46.41	0.46	45.38	0.22	46.50	0.49	47.37	0.57	45.29	0.57	45.55	0.47
TiO ₂	0.14	0.02	0.23	0.05	0.14	0.02	0.17	0.02	0.17	0.03	0.14	0.01
Al ₂ O ₃	4.05	0.21	4.36	0.23	4.17	0.25	3.99	0.41	3.77	0.21	3.66	0.14
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	0.02	0.02	—	—	—	—	—	—
FeO	0.86	0.08	1.16	0.03	0.85	0.07	0.91	0.09	1.11	0.10	0.87	0.06
MnO	0.12	0.02	0.18	0.02	0.11	0.03	0.13	0.02	0.14	0.04	0.13	0.03
MgO	5.16	0.12	8.15	0.41	5.23	0.10	5.60	0.56	5.87	0.11	5.63	0.29
CaO	21.22	0.37	15.17	0.80	21.35	0.41	17.32	1.12	21.05	0.44	21.62	0.94
Na ₂ O	1.23	0.27	1.42	0.37	1.24	0.19	1.25	0.28	1.37	0.18	1.33	0.27
K ₂ O	14.60	0.27	16.98	0.80	14.60	0.40	17.02	0.62	14.92	0.36	14.92	0.42
P ₂ O ₅	5.35	0.23	6.26	0.42	5.16	0.30	5.83	0.34	5.83	0.23	5.39	0.24
Tot.	99.16		99.28		99.38		99.59		99.53		99.26	

Tab. 2 - Composizione chimica media di sei zone del vetro della porzione centrale. Il totale degli ossidi prossimo a 100 suggerisce che il vetro sia anidro o debolmente idrato. Il basso valore della deviazione standard (*dv st*) indica che i vetri sono omogenei alla scala dei 50-300 µm campionati per ogni gruppo di analisi mediate. La composizione chimica è espressa come percentuale in peso degli ossidi.

dv st = deviazione standard

= numero di punti analizzati

— = contenuto in ossidi al di sotto della soglia di rilevabilità.

Maggiori variazioni si osservano nei contenuti in CaO (15-22%) e K₂O (14.5-17%) con una moderata correlazione inversa tra questi due elementi. La somma degli ossidi misurati oscilla tra 99 e 99.7% e suggerisce che il vetro sia anidro o minimamente idrato. I bassi valori di deviazione standard ottenuti sulle medie

indicano che, alla piccola e media scala (50-300 micron), le aree analizzate sono omogenee.

In Tab. 3 sono riportate le medie delle composizioni chimiche di due zone del cortice. Il totale degli ossidi misurati varia da 65% a 86%. Ulteriori singole analisi (qui non riportate) hanno valori del totale degli ossidi anche inferiori al 50%.

#	Cort. 1 15	<i>dv st</i>	Cort. 2 10	<i>dv st</i>
SiO ₂	41.84	2.02	54.88	1.17
TiO ₂	0.24	0.03	0.31	0.04
Al ₂ O ₃	6.88	0.40	7.17	0.32
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—
FeO	1.43	0.15	1.77	0.13
MnO	0.03	0.02	0.06	0.03
MgO	0.60	0.05	0.86	0.03
CaO	8.86	0.65	12.71	0.48
Na ₂ O	0.04	0.05	0.04	0.07
K ₂ O	0.23	0.05	0.84	0.10
P ₂ O ₅	5.60	0.46	7.41	0.44
Tot.	65.77		86.06	

Tab. 3 - Composizione chimica media di due zone della porzione corticale. Il basso valore del totale indica che il vetro è fortemente idratato. La composizione chimica è espressa come percentuale in peso degli ossidi.

dv st = deviazione standard

= numero di punti analizzati

— = contenuto in ossidi al di sotto della soglia di rilevabilità.

L'analisi dello spettro ottenuto in dispersione di energia (EDS) non ha evidenziato la presenza di elementi diversi da quelli analizzati. Questo dato e la reattività del campione al riscaldamento provocato dal fascio di elettroni durante l'analisi indicano un vetro fortemente idrato e poco stabile e ciò è in accordo con i dati ottenuti dall'analisi FTIR. La composizione del cortice è molto variabile da punto a punto. Le composizioni riportate in Tab. 3 rappresentano le zone più resistenti al fascio di elettroni e non sono rappresentative della grande variabilità chimica della porzione esterna al vetro. Esse devono esser considerate come puramente indicative. SiO₂ varia da ca. 41 a 55%; Al₂O₃ ha contenuti attorno al 7%, decisamente superiori che nelle zone centrali del vetro; il contenuto in Na₂O è al disotto del limite di rilevabilità (per le condizioni analitiche qui adottate); MgO è sempre inferiore dell'1%; FeO è superiore a 1.4%; il contenuto in Cr₂O₃ è invariato rispetto al nucleo; MnO ha contenuti inferiori a 0.6% e P₂O₅ rag-

giunge localmente contenuti del 7.5%. Il contenuto in K_2O è inferiore a 1% e quello in CaO inferiore a 13% e in alcune zone si aggira su valori di 7-8%.

In Tab. 4 sono riportate alcune analisi rappresentative di leucite, wollastonite, e di varie fasi o miscele di fasi (simplectiti) con contenuti in SiO_2 più elevati dei vetri e rapporti variabili degli altri elementi principali (K_2O , CaO , Al_2O_3).

	Leucite	L10_3	L9_14	L9_3	Woll*
SiO_2	51.07	52.60	58.70	61.26	50.58
TiO_2	—	—	0.03	0.03	—
Al_2O_3	25.84	26.69	17.42	18.89	0.04
Cr_2O_3	—	—	—	0.03	—
FeO	0.09	0.08	0.14	0.18	0.03
MnO	—	—	0.05	—	0.03
MgO	—	—	0.95	—	—
CaO	0.12	5.51	2.33	0.32	48.36
Na_2O	—	0.20	0.22	0.30	0.14
K_2O	22.95	15.47	19.21	18.64	—
P_2O_5	—	—	0.05	—	0.80
Tot.	100.07	100.55	99.10	99.65	99.98

Tab. 4 - Analisi chimiche rappresentative delle fasi cristalline localizzate nella porzione centrale del vetro. La composizione chimica è espressa come percentuale in peso degli ossidi.

Woll* = wollastonite.

— = contenuto in ossidi al di sotto della soglia di rilevabilità.

Le fasi analizzate hanno in alcuni casi dimensioni di pochi micron ed è possibile che (quando la zona di influenza del fascio di elettroni è più grande della singola fase che si vuole analizzare) alcune delle composizioni ottenute siano il risultato di analisi miste di minerale + vetro o di due fasi dell'associazione simplectitica. L'assenza di P_2O_5 , (elemento che caratterizza il vetro) nelle analisi suggerisce tuttavia che le composizioni chimiche delle fasi cristalline ignote non siano imputabili al contributo di porzioni del vetro ospite. Sono necessarie ulteriori analisi per identificare le singole fasi costituenti le associazioni simplectitiche.

Analisi diffrattometrica delle polveri

Al fine di preservare il più possibile il campione, in questa prima indagine si è deciso di limitare l'analisi diffrattometrica delle polveri alla porzione friabile corticale. L'analisi ha fornito un diffrattogramma con l'andamento tipico dei materiali amorfi (vetro) e con i soli picchi di diffrazione caratteristici del minerale leucite (Fig. 8).

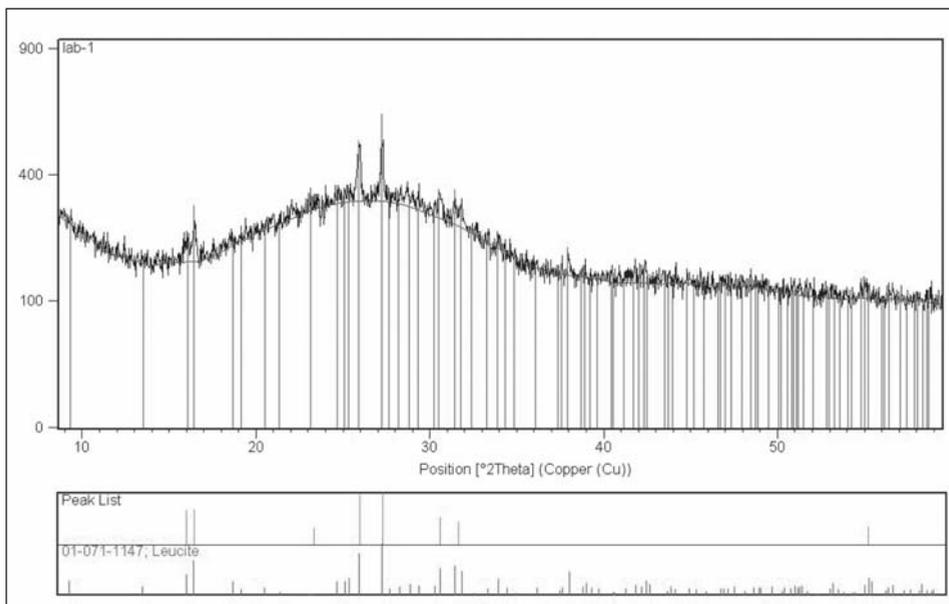


Fig. 8 - Diffattogramma delle polveri di un frammento prelevato dal cortice. La curva di fondo presenta andamento tipico dei materiali amorfi. In evidenza i soli picchi identificativi della leucite.

CONCLUSIONI

L'insieme dei dati ottenuti dall'analisi all'infrarosso (FTIR), dall'analisi in microsonda elettronica (EMPA) e dall'analisi diffrattometrica delle polveri (XRDP) interpretati alla luce delle osservazioni petrografiche e del confronto con dati di letteratura ha permesso di effettuare una prima caratterizzazione del reperto e di trarre alcune conclusioni sulla sua natura e sulla tipologia della sua provenienza.

1. Le caratteristiche petrografiche del reperto, la presenza di numerose inclusioni refrattarie e la evidente bollosità (Fig.1) indicano che il vetro non è un prodotto finito, ma rappresenta una fase intermedia di lavorazione identificabile come «vetro grezzo» (VERITÀ, 1995). Fasi cristalline, inclusi refrattari e bolle costituiscono infatti per un vetro un palese difetto. Lo studio approfondito delle inclusioni, delle fasi formatesi negli orli di reazione e delle fasi di neoformazione permetterà di precisare le condizioni di produzione di questi vetri semilavorati e di trarre informazioni sulle materie prime utilizzate e sulla zona di produzione.
2. Analisi al Micro FTIR frutto di campionamenti del cortice effettuati in punti diversi hanno dato risposte confrontabili e ben sovrapponibili a significare,

in linea generale, una discreta omogeneità composizionale (come suggerito dall'aspetto esterno), limitatamente al campo di sensibilità dello strumento utilizzato. Ciò non toglie che si siano rintracciate, indagando il cortice, anche altre componenti oltre alla silice idrata, come silicati del gruppo dei tectosilicati e carbonati. In tutti i casi gli spettri rivelano sempre la natura idrata del materiale corticale. Per quanto concerne invece la porzione interna le misure in spettroscopia infrarossa danno risposte diverse per vetro e inclusioni. Il primo mostra una composizione plagiocasica mentre le seconde invece sono di natura leucitica.

3. I dati microanalitici ottenuti hanno permesso di riconoscere che la composizione del vetro del reperto in esame è del tipo alto in K_2O e CaO e povero in SiO_2 . La composizione di questo vetro è analoga a quella di vetri di età medievale (late woodash) prodotti in vari paesi dell'Europa continentale (WEDEPOHL, 1997; STERN & GERBER, 2004; KUNICKI-GOLDFINGER *et al.*, 2008); e noti in alcune zone della pianura Padana, tra cui Pavia ⁽³⁾ (MESSIGA *et al.*, 2004; RICCARDI *et al.*, 2005). Manufatti analoghi provenienti da Brescia e Aquileia³ (VERITÀ, 1995; SILVESTRI *et al.*, 2005; ARLETTI *et al.*, 2008) non sono invece comparabili per composizione in quanto essi contengono Na_2O (assieme a SiO_2 e CaO), anziché K_2O come componente fondente.
4. Il contenuto in P_2O_5 (attorno a 6% in peso) è significativamente più elevato dei valori medi (4.5%) noti in letteratura (WEDEPOHL, 1997). È possibile che un contenuto così elevato sia legato all'aggiunta di polvere d'ossa (bio-apatite) al materiale di partenza. L'elevato contenuto in CaO del vetro sembrerebbe a favore di quest'ipotesi, che deve essere verificata con uno studio più approfondito.
5. L'analisi diffrattometrica di una porzione del cortice ha fornito i picchi caratteristici del minerale Leucite. L'analisi petrografica e i dati chimici ottenuti con la microsonda elettronica hanno permesso di identificare questa fase anche nella porzione centrale del vetro, come componente principale degli aggregati policristallini framboideali delle inclusioni refrattarie. Questo dato è stato confermato (vedi punto 2) anche dall'analisi con MicroFTIR condotta su diversi tipi di inclusi.
6. Nella porzione centrale del vetro è stata accertata la presenza di wollastonite e sono state osservate, ma non identificate, altre fasi cristalline con rapporti variabili Si:Ca:Al:K che saranno oggetto di futuri studi. Queste fasi sembrano assenti nella zona del cortice.
7. La composizione chimica sensibilmente diversa del cortice rispetto alla porzione interna del vetro sembrerebbe riconducibile a processi di alterazione, con forte idratazione (dato confermato dall'analisi con MicroFTIR) e totale lisciviazione degli elementi più mobili, come gli alcali, e il calcio. In alternativa, considerato il limite netto tra parte corticale e parte centrale, l'intensa

- alterazione del cortice potrebbe essere stata favorita da una composizione originariamente differente. Il confronto tra la tipologia e composizione delle fasi cristalline e degli inclusi presenti nel cortice e nel vetro potrebbe contribuire a chiarire questo aspetto che per il momento rimane ancora dubbio.
8. Non sono state condotte analisi mirate a identificare l'elemento che conferisce al vetro la colorazione in massa verde scura. Tuttavia, tra gli elementi cromatofori si sono misurati contenuti sensibili di Fe, Mn e Ti, mentre il contenuto in Cr non risulta significativo.

In sintesi si può riassumere che si è in presenza di un materiale di natura vetrosa, organizzato in uno strato esterno intensamente fratturato e un nucleo interno compatto e micro-boloso, di colore verdastro trasparente alla luce, la cui origine rimane, per il momento, sconosciuta.

Le analisi effettuate hanno evidenziato interessanti differenze fra la porzione esterna (cortice) e quella interna. I dati raccolti hanno messo in evidenza che il cortice è un vetro fortemente idrato, mentre la parte centrale è prevalentemente anidra. Il pane ha composizione confrontabile con quella di vetri medievali di tipo Si-Ca-K, poveri in silice e ricchi in potassio (late woodash) ed è caratterizzato da un contenuto in fosforo particolarmente elevato (P_2O_5 fino al 6.5% in peso). Nel vetro del pane ci sono numerose impurezze costituite da aggregati brunici e aggregati bruno-nerastri isotropi a leucite, prismi scheletrici di wollastonite ed altre fasi microcristalline che verosimilmente rappresentano prodotti refrattari del processo di fusione e prodotti di neoformazione sviluppatasi durante il raffreddamento della pasta di vetro.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano il Signor Raul Carampin per il supporto fornito durante le analisi in Microsonda Elettronica e il Dr. Federico Zorzi per l'analisi diffrattometrica delle polveri.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- ARLETTI R., VEZZALINI G., BIAGGIO SIMONA S., MASELLI SCOTTI F., 2008 - Archaeometrical studies of Roman imperial age glass from Canton Ticino. *Archaeometry*, 50(4) 606-626.
- FARMER V.C., 1974 - The infrared spectra of minerals. Monograph of London Mineralogical Society, London.
- KUNICHI-GOLDFINGER J., PAŃCZYK E., DIERŻANOWSKI P., WALIŚ L., 2008 - Trace element

- characterization of medieval and post-medieval glass objects by means of INAA and EMPA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 278: 307-311.
- MESSIGA B., RICCARDI M. P., REBAY G., B. ELENA, LERMA S., 2004 - Microtextures recording melting- history of a medieval glass cake. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 342: 116-124.
- MORGAN G. B., LONDON D., 1996 - Optimizing the electron microprobe analysis of hydrous alkali aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 81(9-10): 1176-1185.
- MORGAN G. B., LONDON D., 2005 - Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 90(7):1131-1138.
- RICCARDI M. P., MARCHESI V., MESSIGA B., 2005 - Melting path of medieval glass from Certosa di Pavia (Italy). *Thermochimica Acta*, 425 (2005): 127-130.
- STERN W.B., GERBER Y., 2004 - Potassium-Calcium glass: new data and experiments. *Archaeometry*, 46: 137-156.
- SILVESTRI A., MOLIN G., SALVIULO G., 2005 - Roman and Medieval glass from the Italian area: bulk characterization and relationships with production technologies. *Archaeometry*, 47: 797-816.
- VERITÀ M., 1995 - Analisi di reperti vitrei e scarti di lavorazione di tarda età romana provenienti dagli scavi del monastero di S. Giulia a Brescia. In FOY D. (a cura di), *Le Verre de l'Antiquité Tardive et du Haut Moyen Age. Typologie, chronologie, diffusion* (8° Rencontre AFAV), Val d'Oise.
- WEDEPHOL, K.H. 1997 - Chemical composition of medieval glass from excavations in West Germany. *Glastechnische Ber.* (Glass Science Technology), 70, 8: 246-255.

Indirizzo dell'autore:

Franco Finotti - Museo Civico di Rovereto, Borgo S. Caterina 41, I-38068 Rovereto (TN)
finottifranco@museocivico.rovereto.tn.it

Fabiana Zandonai - Museo Civico di Rovereto, Borgo S. Caterina 41, I-38068 Rovereto (TN)
zandonaiFabiana@museocivico.rovereto.tn.it

A.M. Fioretti - CNR - Istituto de Geoscienze e Georisorse, sezione di Padova -
Via Giacomo Matteotti, 30 - I-35127 Padova
anna.fioretti@igg.cnr.it
