

Vanna Minguzzi, Maria Carla Nannetti & Elisa Zantedeschi

LE CERAMICHE A VERNICE NERA DI *PHOINIKE* (ALBANIA)

Studio minero-geochimico a fini archeometrici

Introduzione

In questa sede si presentano i primi dati minero-geochimici condotti a scopo archeometrico su una vasta campionatura di ceramica a vernice nera dello scavo italo-albanese di *Phoinike* (Albania Meridionale, regione di Saranda, distretto di Delvina), proveniente sia dal settore abitativo posto sulla sommità della collina situata a circa dieci chilometri dal mare, ove si sviluppò la città antica, sorta agli inizi del III secolo a.C., sia dai corredi tombali della necropoli posta ai suoi piedi, riferibili ad un ampio arco cronologico compreso fra il IV sec. a.C. e gli inizi del III secolo d.C.

I campioni sottoposti ad analisi archeometrica sono stati rinvenuti nel corso delle campagne di scavo 2001, 2003, 2004, 2005 e sono stati prelevati tenendo in considerazione le differenze evidenti a livello macroscopico (in particolare colore e consistenza del corpo ceramico e delle vernici, nonché eventuale presenza, frequenza e dimensioni degli inclusi), cercando di dare la precedenza, laddove possibile, alle parti riconoscibili del vaso (orli, fondi, anse). Inoltre si è ritenuto opportuno considerare in primo luogo le ceramiche provenienti da contesti «significativi», dal cui studio cioè possano emergere anche dati cronologici relativamente sicuri.

I rivestimenti superficiali dei campioni ceramici analizzati non appaiono tutti rigorosamente neri, ma a volte assumono colorazioni brunastre o addirittura rossastre: questo fatto è di norma attribuito a difetti di cottura.

Oltre ai 46 campioni di «ceramica a vernice nera», è stato analizzato anche un campione di matrice per coppa a rilievo (MATRICE PH), interpretato come segnale certo di una produzione locale. Inoltre sono stati presi in esame due laterizi di età romana (LAT A e B), di cui uno, bollato, verosimilmente fabbricato in loco e tre campioni di materie prime di origine locale (MP1, 2, 3), come materiali di riferimento.

Metodologie d'analisi

Da ogni reperto sottoposto ad analisi è stata tagliata una porzione di entità tale da permettere l'esecuzione delle analisi mineralogico-petrografiche e chimiche. Tale porzione è stata accuratamente ripulita in superficie con una lima diamantata per asportare residui di materiale di seppellimento.

Sempre mediante lima diamantata i campioni sono stati ripuliti del sottile strato nero coprente che, date le ridotte dimensioni dei frammenti stessi, non è stato sempre possibile recuperare in quantità sufficiente per un'analisi distinta; dove presente in quantità idonee invece anche la vernice superficiale è stata oggetto di analisi mineralogiche in diffrattometria.

I corpi ceramici, preventivamente preparati e polverizzati, sono stati esaminati per determinarne la composizione mineralogica, mediante diffrattometria a raggi X, (Diffrattometro Philips PW1710, radiazione $\text{CuK}\alpha$). L'analisi ha permesso di evidenziare le fasi mineralogiche presenti e di fornire una stima semiquantitativa delle stesse utilizzando per ogni fase le intensità relative ai picchi principali.

L'analisi chimica (10 elementi maggiori e 16 elementi in traccia) è stata eseguita in fluorescenza a raggi X (Spettrometro Philips PW1480).

I campioni sono stati inoltre sottoposti ad analisi termica (TG, DTG, DTA), con riscaldamento da T ambiente fino a 1000°C, in flusso di CO_2 , e con una velocità di riscaldamento di 20°C al minuto mediante un apparato termico SETARAM LABSYS. Tale analisi ha permesso di quantificare la perdita % in peso (LOI) subita dal campione in vari intervalli di temperatura e di quantificare il contenuto di calcite.

Infine i dati chimici ottenuti sono stati trattati statisticamente mediante cluster analysis con il metodo del legame medio, per meglio evidenziare le similitudini geochimiche dei campioni e per verificare le ipotesi di provenienza. A questo proposito sono stati operati confronti con dati di riferimento bibliografici, scelti sulla base delle ipotesi formulate dagli studi archeologici.

Composizione mineralogica

In **figura 1** è riportata la tabella della composizione mineralogica, ottenuta mediante analisi XRD e TG-DTG, di tutti i corpi ceramici, della MATRICE PH, dei campioni di laterizio LAT A e LAT B e delle materie prime MP1, MP2, MP3. I dati riportati hanno un valore semiquantitativo.

Dall'analisi della tabella risulta evidente che nei corpi ceramici la componente prevalente è il quarzo, mentre i feldspati (K-feldspato e plagioclasti) sono sempre presenti in quantità da discreta a molto rilevante (PH 20, PH 32).

Campioni	Qz	K-feld	Plg	Cpx	Hem	Cal	Dol	Ill	Cl/Caol	Smec
PH 1	xxxx	xx	x	xx		tr				
PH 2	xxxx	xx	x	xxx	tr	tr				
PH 3	xxxx	xx	x	xx	tr	x				
PH 4	xxxx	xx	xx	xxx	tr					
PH 5	xxxx	xx	x	xx	x					
PH 6	xxxx	xx	x	x		x				
PH 7	xxxx	xx	x	xx	tr					
PH 7 bis	xxxx	xx	x	xx		tr				
PH 8	xxxx	xx	x	xxx						
PH 9	xxxx	xx	x	x	tr	tr				
PH 10	xxxx	xx	x	xx		tr				
PH 11	xxxx	xx	xx	xx	tr	tr				
PH 12	xxxx	xx	x	xx		x				
PH 13	xxxx	xx	x	xx		x				
PH 14	xxxx	xx	x	xx	tr	tr				
PH 15	xxxx	xx	xx	xx		xx				
PH 16	xxxx	x	x	x		x				
PH 17	xxxx	xx	x	xx		xx				
PH 18	xxxx	x	x	xxx		xx				
PH 19	xxxx	xx	x	x		x				
PH 20	xxx	xxx	xxxx	xx	xx					
PH 21	xxxx	xx	x	xx		tr				
PH 22	xxxx	x	x	x	tr	x				
PH 23	xxxx	xx	x	tr		tr				
PH 24	xxxx	xx	x	xx	x	x				
PH 25	xxxx	xx	xx	xx	tr	xx				
PH 26	xxxx	xx	x	xx	tr	x				
PH 27	xxxx	xx	x	x		tr				
PH 28	xxxx	x	xx	xxx		tr				
PH 29	xxxx	xx	x	xx						
PH 30	xxxx	xx	x	x		tr				
PH 31	xxxx	x	x	x		x				
PH 32	xxxx	xx	xxx	xx	x					
PH 32 bis	xxxx	xx	x	x	x	tr				
PH 33	xxxx	xx	xx	xx		tr				
PH 34	xxxx	x	x	x		xx				
PH 35	xxxx	x	x	x	tr	x				
PH 36	xxxx	x	x	x	x	x				
PH 37	xxxx	xx	x	x	x	tr				
PH 38	xxxx	tr	xx			xxx				
PH 39	xxxx	xx	x	xx	x	xx				
PH 40 A	xxxx	xx	x	xxx	tr	x				
PH 40 B	xxxx	xx	x	xxx		xx				
PH 41	xxxx	x	x	x		x				
PH 42	xxxx	x	x	xx		x				
PH 43	xxxx	x	x	xx		xx				
MATRICE PH	xxxx	x	x	x	tr	x		tr		
LAT A	xxxx	x	xxx	tr	tr	xx	tr	tr		
LAT B	xxxx	x	x	tr		tr		tr		
MP 1	xxxx	x	xx			tr		x	x	x
MP 2	xxxx	xx	xx			xxx	x	x	x	
MP 3	xxxx	x	xx			tr		x	xx	

Fig. 1. Tabella della composizione mineralogica dei campioni di ceramica a vernice nera (corpo). Qz quarzo; K-feld K-feldspati; Plg plagioclasti; Cpx clinopirosseni; Hem ematite; Cal calcite; Dol dolomite; Ill illite; Cl/Caol clorite/caolinite; Smec smectite. xxxx quantità molto abbondante; xxx abbondante; xx discreta; x scarsa; tr tracce.

Campioni	Qz	K-feld	Plg	Cpx	Cal	Herc	Mgt
PH 1 V	xxxx	xx	xx	xx	xx	x	
PH 4 V	xxxx	xx	xx	xx		xx	
PH 7 V	xxxx	xx	xx	x		x	
PH 11 V	xxxx	xx	xxx	xx		tr	
PH 12 V	xxxx	xx	xx	xx	xx		
PH 15 V	xxxx	x	x	xx	xx	xx	
PH 18 V	xxxx	xx	xxx	xxx	xxx	xx	xx
PH 20 V	xxxx	xxx	xxxx	xx		xx	
PH 24 V	xxxx	x	xx	xx	xx	xx	
PH 25 V	xxxx	xx	xx	x	x		
PH 27 V	xxxx	x	x	x		x	
PH 33 V	xxxx	xx	xx	xx		xx	
PH 34 V	xxxx	x	x	tr	xx	x	
PH 36 V	xxxx	x	x	tr		x	xx
PH 37 V	xxxx	xx	x			xx	

Fig. 2. Tabella della composizione mineralogica dei campioni di ceramica a vernice nera (vernice). Qz quarzo; K-feld K-feldspati; Plg plagioclasti; Cpx clinopirosseni; Hem ematite; Cal calcite; Herc ercinite; Mgt magnetite. xxxx quantità molto abbondante; xxx abbondante; xx discreta; x scarsa; tr tracce.

Si nota, inoltre, la presenza quasi generalizzata di clinopirosseni in quantità variabile, testimonianza dell'alto grado di cottura a cui sono stati sottoposti i prodotti ceramici. La presenza di calcite riscontrata in molti campioni può indicare o una non completa decarbonatazione in cottura, causata da probabili clasti carbonatici di grossa dimensione, o una ricarbonatazione successiva in raffreddamento o legata al seppellimento del manufatto.

Si può inoltre segnalare la presenza sporadica e di poca rilevanza di ematite; fa eccezione il campione PH 20 che ne contiene una quantità discreta.

La composizione mineralogica della MATRICE PH richiama quella di molti campioni, in più si nota la presenza di tracce di relitti di illite che stanno forse ad indicare una temperatura di cottura non sufficientemente alta per una completa trasformazione di questa fase.

La composizione mineralogica dei due campioni di laterizi è tra loro differente, anche se il quarzo è sempre la componente principale in entrambi e comune è la presenza di tracce di relitti di illite. In LAT A i feldspati e la calcite sono abbondanti e sono presenti anche tracce di dolomite mentre in LAT B i feldspati sono meno abbondanti e la calcite è presente solo in tracce. In entrambi i campioni il clinopirosseno è presente solo in tracce ad indicare un non elevato grado di cottura in LAT A, ricco in calcite, e una composizione iniziale povera in carbonati in LAT B. L'ematite è presente in tracce nel campione LAT A, mentre non è stata rilevata la sua presenza nel campione LAT B.

Nei campioni di materie prime MP1, MP2, MP3, che non sono stati sottoposti a cottura, sono state riconosciute le componenti argillose illite, caolinite, clorite e, nel solo campione MP1, smectite; i carbonati sono presenti solo nel campione MP2 dove è da rilevare un'abbondante quantità di calcite e una scarsa presenza di dolomite.

In **figura 2** è riportata la tabella della composizione mineralogica dei rivestimenti dei soli corpi ceramici ove è stato possibile effettuare il prelievo.

Nelle vernici analizzate la composizione mineralogica globale è simile a quella dei corpi relativi, con presenza ulteriore, a volte anche contemporanea, di ercinite e magnetite, classici prodotti di trasformazione in ambiente riducente che caratterizzano i rivestimenti neri esterni di questa tipologia ceramica. A volte è presente anche una quantità variabile di ematite, imputabile o al prelievo contemporaneo anche del corpo sottostante o a presenza di vernice bruno-rossastra, indice di un difetto di cottura.

Analisi chimiche ed elaborazione statistica dei dati

La composizione chimica dei campioni esaminati, espressa in valori percentuali per gli elementi maggiori e in parti per milione per 16 elementi in tracce (ppm), è riportata nella tabella di **figura 3**. Nella stessa tabella sono indicati anche i valori percentuali della perdita in peso registrata in analisi termica (LOI) relativa all'intervallo T ambiente – 1000°C.

La maggior parte dei campioni analizzati presenta un contenuto in elementi maggiori e minori discretamente omogeneo ad eccezione di una certa variabilità del contenuto in CaO, mentre per un più ristretto numero di campioni le diversità nella composizione principale e nei contenuti in elementi in traccia appaiono più marcate. Allo scopo di evidenziare tali anomalie i dati chimici vengono elaborati mediante l'uso di elaborazioni statistiche (cluster analysis) e di diagrammazioni binarie.

In **figura 4** è riportato il dendrogramma della cluster analysis eseguita sulla base dei dati di **figura 3**. Nel dendrogramma si evidenzia un primo raggruppamento, con simili-

tudini compositive altissime, composto da 36 campioni di ceramica, cui si associano il campione di matrice per coppa a rilievo (MATRICE PH) e il campione di laterizio bollato (LAT A), segnalati dall'indagine archeologica di sicura origine locale. In questo primo cluster si inserisce anche il campione di materia prima MP2, che per la sua composizione chimico-mineralogica si definisce come «silt marnoso» ed è quindi la probabile tipologia di materia prima utilizzata per la produzione delle «vernici nere» a *Phoinike*, dato che, delle tre materie prime prese in esame, è l'unica con un alto contenuto in CaO e un chimismo globale simile ai campioni dello stesso cluster.

A seguire si individua un altro cluster più piccolo, ben delimitato, ma con una «familiarità» non trascurabile col primo gruppo. A questo piccolo cluster si associano cinque campioni di riferimento di produzione Attica (A1–A5), inseriti dagli Autori come riferimenti certi.

Nell'ultima parte del dendrogramma si segnalano i campioni scarsamente o per nulla aggregati. Tra questi il campione PH 32 bis, il laterizio LAT B e il campione PH 12 mostrano una non trascurabile somiglianza geochimica sia tra loro che con gli altri due gruppi, mentre più lontani si collocano i due campioni di materie prime MP1, MP3, definiti «silt argillosi». I campioni PH 20 e PH 32, molto simili tra loro, sono completamente estranei all'intera campionatura.

In **figura 5** sono riportati i diagrammi binari TiO_2 vs Al_2O_3 (A) e Fe_2O_3 vs Co (B). In entrambi i diagrammi si nota la correlazione positiva delle coppie di elementi ed è evidente un raggruppamento centrale di punti rappresentativi i campioni di «vernici nere» di *Phoinike*, associati alla matrice, al campione LAT A e al campione MP2 (campioni corrispondenti al gruppo 1 della cluster analysis). I campioni del gruppo 2 della cluster si collocano nella parte alta dei diagrammi, a destra, unitamente ai riferimenti attici. I campioni di «vernice nera» non raggruppati sono riconoscibili nel diagramma TiO_2 vs Al_2O_3 in basso a destra, privi di ogni correlazione, mentre nel diagramma Fe_2O_3 vs Co sono posizionati in corrispondenza di bassi tenori di Co e Fe_2O_3 .

Considerazioni conclusive

Dall'esame dei dati minero-geochimici raccolti e sulla base delle informazioni di carattere archeologico fornite, è possibile fare le seguenti considerazioni di massima:

1. E' corretto ipotizzare una produzione di ceramica a vernice nera a *Phoinike*. Ciò si evince dalle evidenze mineralogiche e chimiche che identificano un gruppo di 36 campioni di composizione molto simile sia ai due campioni ceramici presi come riferimento (la matrice per coppa a rilievo e il laterizio di età romana con bollo impresso), sia alla materia prima locale identificata come silt marnoso (MP2).
2. La produzione locale si caratterizza come produzione tecnologicamente abbastanza valida per quanto riguarda le temperature raggiunte in cottura, in quanto nei corpi ceramici sono presenti discrete quantità di clinopiroseni, fasi di alta temperatura, che dimostrano il raggiungimento di temperature di almeno 850°–900°C; la concomitante presenza di calcite potrebbe essere imputata a recarbonatazione in fase di raffreddamento o di seppellimento. L'apparente pulverulenza dei campioni ceramici quindi è probabilmente imputabile a problemi di conservazione in situ. Nei rivestimenti superficiali di colore nero, inoltre, è presente ercinite, a volte associata a magnetite, fasi che indicano atmosfera riducente nella seconda fase di cottura, come è noto dagli studi sui rivestimenti delle ceramiche a vernice nera (vedi bibliografia). Le vernici rossastre presenti su alcuni campioni sono indice di mancato raggiungimento o mantenimento di tale atmosfera riducente.
3. E' possibile riconoscere un piccolo gruppo di ceramiche di produzione attica.
4. Quattro campioni di ceramiche di *Phoinike* rimangono completamente scollegati dall'intera casistica: per questi sarà necessario un approfondimento di indagine, con il confronto con produzioni ceramiche di località collegate a *Phoinike* da flussi commerciali.

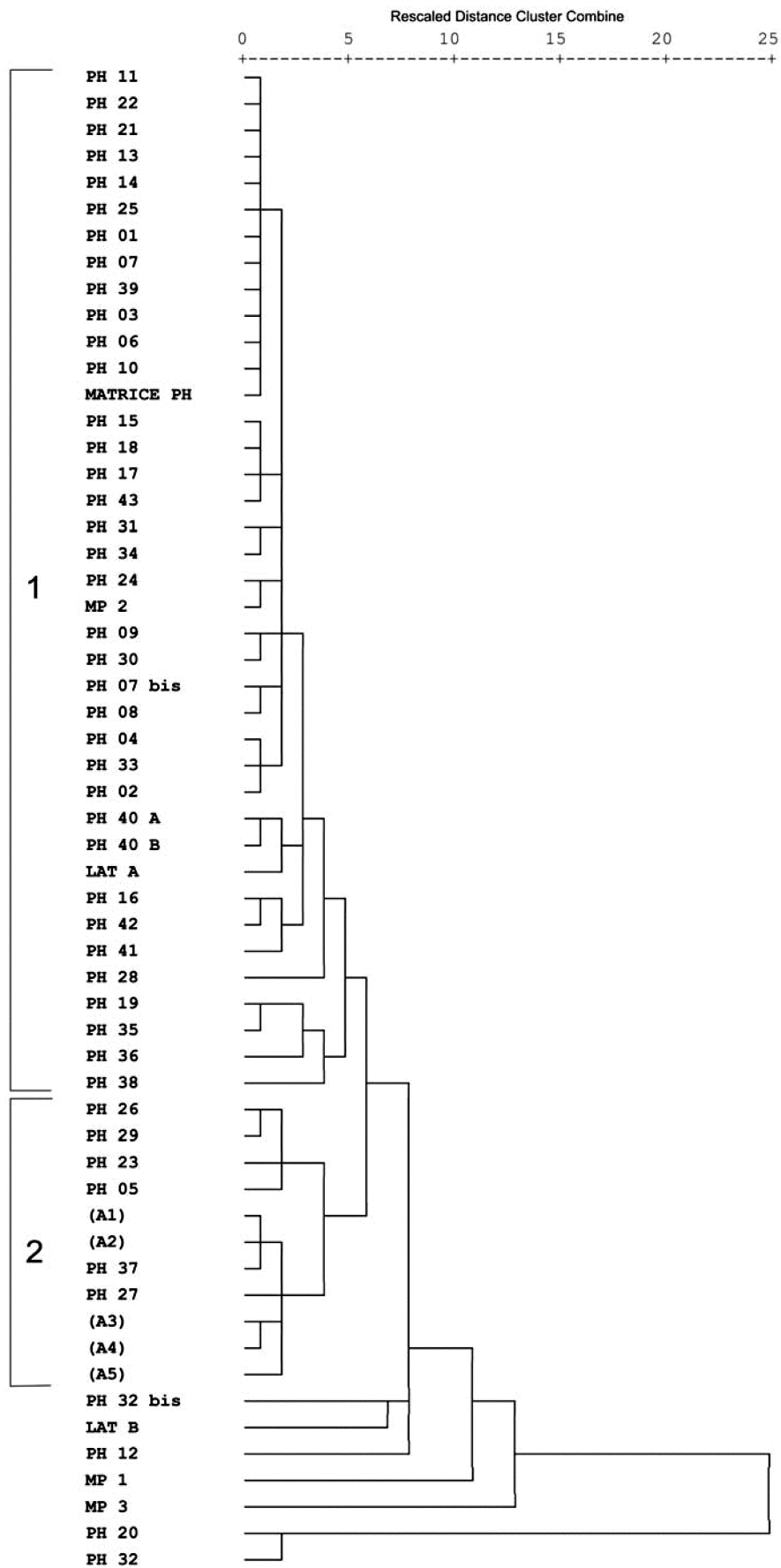


Fig. 4. Dendrogramma della Cluster Analysis dei campioni di ceramica a vernice nera (corpo) di Phoinike e dei campioni di riferimento.

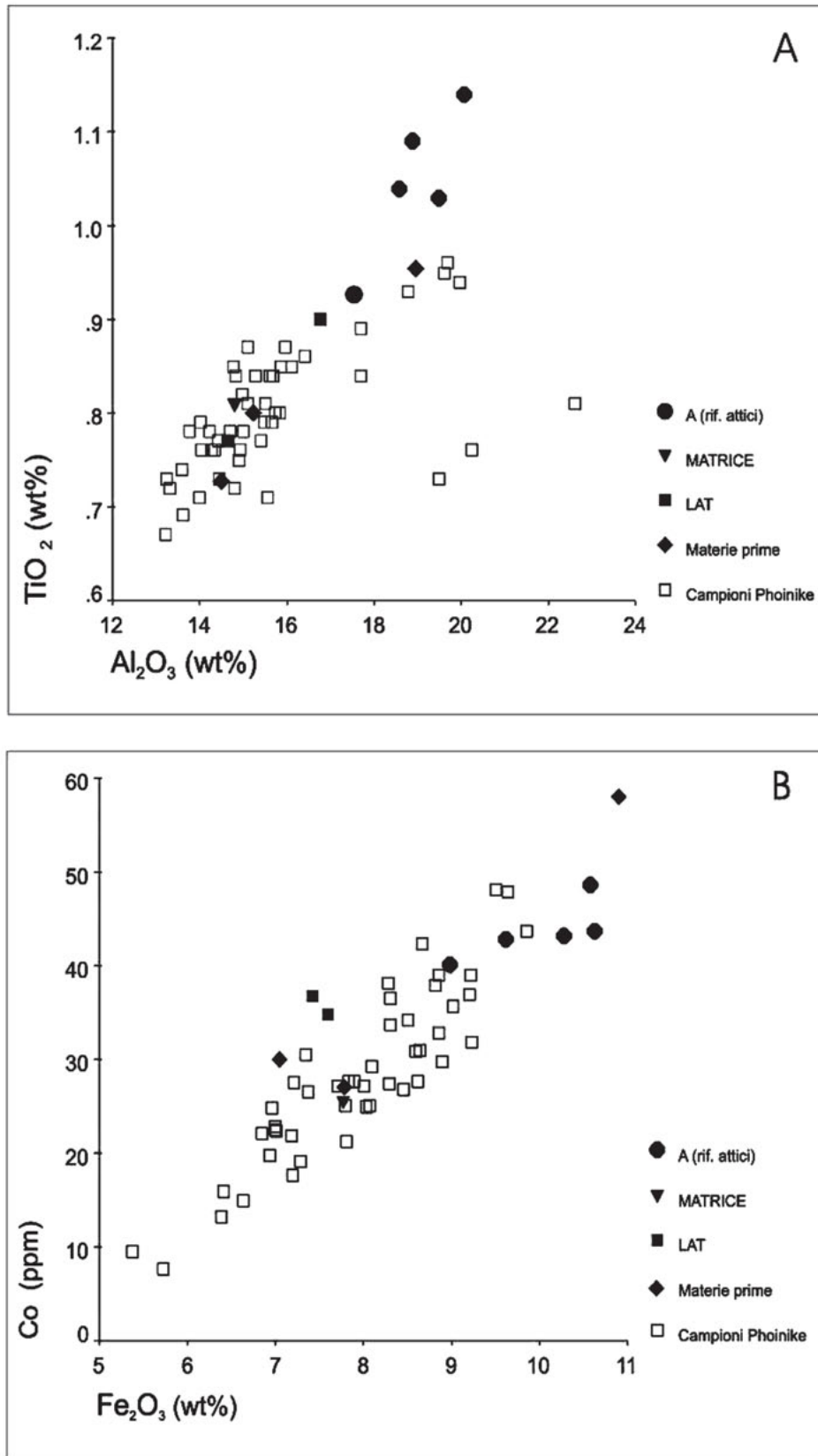


Fig. 5. Diagrammi binari TiO_2 vs Al_2O_3 (A) e Fe_2O_3 vs Co (B).

Bibliografia

- MORANDI/NANNETTI/MAZZEO 1999 N. MORANDI/M. C. NANNETTI/L. MAZZEO, Ricerche archeometriche su ceramiche a vernice nera di Suasa (AN). In: C. D'Amico/C. Tampellini (a cura di), Atti del Convegno «6° Giornata Le Scienze della Terra e l'Archeometria» (Este, Museo Nazionale Atestino, 26–27 febbraio 1999) (Este 1999) 87–96.
- MORANDI/NANNETTI 1999 N. MORANDI/M. C. NANNETTI, Ceramica a vernice nera di Suasa (AN) e di Rimini: studio mineralogico di reperti romani per ricostruire la tecnologia di produzione e le provenienze. In: M. Pasero (a cura di), Plinius. 22. Atti del 2° Forum Italiano di Scienze della Terra (Bellaria [Rimini], 20–23 settembre 1999) (Pisa 1999) 268–269.
- MAZZEO/MORANDI/NANNETTI 2000 L. MAZZEO/N. MORANDI/M. C. NANNETTI, Ceramica a vernice nera di Ariminum: produzione locale, rapporti produttivi e commerciali in base allo studio morfologico e archeometrico. In: Produzione ceramica in area padana tra il II secolo a.C. e il VII secolo d.C.: nuovi dati e prospettive di ricerca. Atti del Convegno, Desenzano 1999 (Desenzano 2000) 25–39.
- MORANDI/NANNETTI/SABETTA 2000 N. MORANDI/M. C. NANNETTI/T. SABETTA, Studio minero-geochimico del rivestimento a «vernice» nera delle ceramiche romane di Suasa (AN) e di Rimini per ricostruire le tecnologie di produzione. In: M. Martini (a cura di), Atti del I Congresso nazionale di Archeometria (Verona, 2–4 Dicembre 1999) (Bologna 2000) 363–373.
- OSPITALI ET AL. 2005 F. OSPITALI/T. SABETTA/F. TULLINI/M. C. NANNETTI/G. DI LONARDO, The role of Raman microscopy in the study of black gloss on Roman pottery. *Journal Raman Spectroscopy* 36, 2005, 18–23.
- DI LONARDO ET AL. 2005 G. DI LONARDO/F. OSPITALI/F. TULLINI/N. MORANDI/M. C. NANNETTI/T. SABETTA, Impiego della spettroscopia Raman nello studio dei rivestimenti di ceramiche romane a vernice nera. In: F. Berti/B. Fabbri/S. Gualtieri/C. Guarnieri (a cura di), Atti della sesta giornata di Archeometria della ceramica (Bologna 2005) 59–63.
- NANNETTI/SABETTA 2005 M.C. NANNETTI/T. SABETTA, La ceramica a vernice nera di Rimini: studio archeometrico. In: L. Mazzeo Saracino (a cura di), Il complesso edilizio di età romana nell'area dell'ex Vescovado a Rimini (Firenze 2005) 155–160.