

# Analisi delle decorazioni delle ceramiche del Bronzo Medio dal sito di La Starza, Ariano Irpino (AV)

G. PATERNOSTER<sup>1</sup>, C. ALBORE LIVADIE CLAUDE<sup>2,3</sup>, A. CALAMIELLO<sup>1</sup>,  
L. SCARPATO<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Dipartimento di Scienze Fisiche, Università degli Studi “Federico II” Complesso Universitario di M.S. Angelo, via Cinthia, 80126 Napoli, tel. +39 081676138, fax +39 081676346, e-mail: giovanni.paternoster@unina.it

<sup>2</sup> UMR 6573 Centre Camille Jullian – Université/CNRS, Aix en-Provence (Francia)

<sup>3</sup> Facoltà di Lettere, Università degli Studi “Suor Orsola Benincasa”, Napoli

## Riassunto

Sono state analizzate, con metodologie scientifiche, le incrostazioni biancastre poste all'interno delle incisioni ed excisioni dei motivi decorativi della ceramica del Bronzo Medio rinvenuta nel sito di La Starza (Ariano Irpino, AV). Sulla base dell'ipotesi che si tratti di gesso, è stato messo a punto un apparato portatile per XRF in grado di rivelare, in modo non distruttivo, gli elementi leggeri a partire dal magnesio. La natura mineralogica dell'impasto è stata determinata, mediante XRD, per confronto con il materiale geologico della stessa composizione prelevato sul sito. Il confronto con il materiale geologico è stato fatto anche servendosi della spettrometria Raman. Le analisi in Fluorescenza X sono state condotte anche sul vasellame ceramico.

I risultati ottenuti mostrano che, contrariamente a quanto riportato generalmente in letteratura, le incrostazioni sono costituite da carbonato di calcio. La natura del legante utilizzato non è stata ben definita, i risultati delle analisi fanno però supporre che si tratti di latte.

**Parole chiave:** Età del Bronzo, Ceramica, Decorazione, XRF.

## Abstract

We analyzed the whitish incrustations of the decorations of the Middle Bronze Age ceramics from the site of “La Starza (Ariano Irpino, AV)”. Assuming that the incrustations are composed of gypsum, we have developed a portable XRF apparatus able to detect, in a non-destructive way, light elements starting from the magnesium. The mineralogical nature of the incrustations was determined by means of the XRD, comparing it with the geological material taken on the site and having the same chemical composition. The compositions have been obtained by XRF and Raman spectrometry analyses. We report also the results of the XRF elemental analyses on the ceramic impasto.

The nature of used binder is not well defined, however the analysis results let us suppose that it was milk to be used.

**Keywords:** Bronze age, Ceramics, Decoration, XRF.

## Introduzione

Nell'ambito di uno studio tipologico dei reperti ceramici provenienti dal sito di La Starza (Albore Livadie, 1994, 1995, 1996, 2007), nel comune di Ariano Irpino (AV), sono stati esaminati oltre trecento frammenti di ceramica decorata, prodotti nell'arco temporale compreso fra il XV e gli inizi del XIII a.C.. La maggior parte di essi si presenta di ottima fattura, essendo l'impasto ben depurato (gli inclusi presenti sono in genere o inferiori a 0.1 cm di diametro o di dimensione variabile da 0.1 a 0.4 cm) e le superfici, sia interna sia esterna, ben lisce. La ceramica in uso nel corso del Bronzo medio è caratterizzata principalmente da decorazioni incise o soprattutto excise di motivi geometrici, incrostati, in svariati casi, da materiale biancastro. Esso è stato sempre menzionato in letteratura come “materiale gessoso” o come “incrostazione biancastra” (Cuomo di Caprio, 1988; Liboni et al., 1998), in relazione alla materia prima utilizzata e certamente reperita sul luogo di produzione.

Infatti l'insediamento di La Starza sorge presso il Monte Gesso, il cui nome deriva dalla presenza nell'area di grossi banchi gessiferi, ampiamente sfruttati per l'estrazione del minerale agli inizi del XX secolo. C'è da dire, però, che

la natura geologica del Monte Gesso è calcarea. Tale calcare si presenta di colore bianco-giallognolo e all'analisi elementale costituito per oltre il 98% di calcio. Nasce così l'interesse di determinare la composizione chimica delle incrostazioni poste nelle decorazioni e le cui tracce sono presenti in alcuni dei reperti esaminati, in modo da caratterizzare sia la materia prima adoperata, sia il legante utilizzato per ottenere la sua apposizione al prodotto vascolare.

Per comprendere la natura chimica dell'impasto si è dovuto impiegare un'analisi non distruttiva quale la spettroscopia di Fluorescenza ai raggi X (XRF). È stata, inoltre, impiegata la Spettrometria Raman per cercare di individuare la natura del legante utilizzato. Per determinare la natura mineralogica dell'impasto biancastro ci si è serviti della Diffrattometria ai raggi X (XRD); essa è stata condotta su un campione geologico, definito di "natura gessosa", prelevato direttamente sul sito e certamente utilizzabile dai ceramisti dell'insediamento. Tale campione, sottoposto ad analisi XRF e Raman, ha mostrato una composizione simile a quella delle incrostazioni studiate.

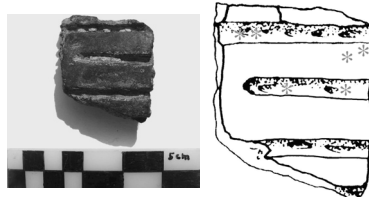
L'analisi elementale, effettuata sulle zone non interessate dalla presenza del materiale biancastro, ha confermato come la materia prima, l'argilla, abbia un'unica provenienza.

## **Reperti sottoposti a indagine**

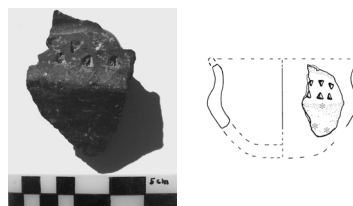
Per le indagini archeometriche sono stati scelti quattro reperti, che presentano tracce evidenti dell'incrostazione. Essi sono dello stesso arco cronologico (XV - inizi XIV secolo a.C.), durante il quale si ebbe un notevole sviluppo della decorazione con motivi geometrici (Cocchi Genick, 1993), e sono suddivisi in due gruppi a seconda della decorazione, incisa ed excisa. Essi hanno tutti colorazione superficiale tendente al nero e sono di ottima fattura ceramica (Figura 1) (Cocchi Genick, 1995; Macchiarola, 1987).

Alla selezione di reperti, da sottoporre ad analisi, è stata aggiunta la campionatura di una piccola parte di materiale geologico (5 cm<sup>3</sup> circa). In questo modo si è giunti a una selezione comprensiva di quattro reperti decorati, con tracce di impasto biancastro, cui va aggiunto un campione di origine geologica.

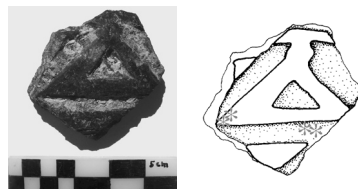
Rep. 93. Frammento di parete con decorazione incisa eseguita a meandro retto, data da elementi lineari paralleli e contrapposti; impasto semifine privo di inclusi di medie e grandi dimensioni; superficie interna ed esterna lisciata.  
Misure: 2.6 x 2.4 x 0.91 cm<sup>3</sup>.



Rep. 210. Frammento di parete carenata con decorazione data da una banda di triangoli excisi, disposti a intervalli, su due file opposte, con vertici alternati; impasto semifine con inclusi vari; superficie interna ed esterna levigata.  
Misure: 3.98 x 2.76 x 0.8 cm<sup>3</sup>.



Rep. 211. Frammento di parete con decorazione excisa costituita da triangoli disposti a intervalli, con vertici alternati e molto ravvicinati tra loro; impasto semifine con rari inclusi di piccole dimensioni e uno solo di grande dimensione; superficie interna ed esterna lisciata.  
Misure: 3.92 x 3.69 x 0.8 cm<sup>3</sup>.



Rep. 266. Frammento di parete carenata con due motivi a denti di lupo contrapposti e due fasce rettilinee. Impasto fine privo di inclusi; superficie interna ed esterna ben lisciata.  
Misure: 9.8 x 6.5 x 1.3 cm<sup>3</sup>.

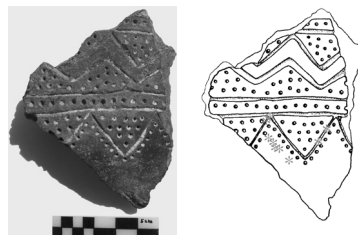


Figura 1 – Foto e disegno dei reperti analizzati, con l'indicazione dei punti indagati tramite XRF (dis. L. Scarpato).

## Metodologie e misure

Sono state utilizzate diverse metodologie scientifiche per rispondere a vari quesiti. In particolare è stata impiegata la Fluorescenza X con tecnica non distruttiva (Paternoster, 2005; Felici, 2006) per l'analisi elementare:

- dell'impasto ceramico, per verificare la medesima origine della materia prima usata in tutti i reperti;

- dell'incrostazione biancastra e del campione geologico, per determinarne la composizione e verificare se di medesima origine.

La spettrometria Raman è servita per l'analisi sia delle incrostazioni, con l'intento di identificare il legante utilizzato, sia del campione geologico al fine di comparare la sua risposta con quella dei reperti. Una volta accertata, con tecniche non distruttive, la medesima origine dell'impasto della decorazione e del campione geologico, è stata utilizzata la Diffrattometria ai raggi X per determinare la natura mineralogica di quest'ultimo.

Per quanto riguarda la Fluorescenza X, dovendosi rivelare elementi leggeri quali lo zolfo, è stato necessario mettere a punto un apparato in grado di fornire tali informazioni.

È stata, infatti, realizzata un'apparacchiatura costituita da:

- tubo a raggi X con anodo al cromo, che emette radiazione caratteristica di circa 5.4 keV;
- dimensione del fascio di raggi X, incidente sul campione, di circa 0,5x1,0 mm<sup>2</sup>;
- rivelatore per raggi X a semiconduttore con risoluzione di circa 140 eV per fotoni di 5,9 keV;
- sistema di posizionamento micrometrico del campione;
- sistema di flussaggio di elio per eliminare l'aria dal percorso dei raggi X secondari.

La scelta del tubo è stata dettata dalla necessità di eccitare con buona efficienza gli elementi a partire dal magnesio sino al titanio. Le dimensioni del fascio sono state definite sia considerando le dimensioni dei residui d'incrostazione sia il flusso di raggi X ottenibile. Il rivelatore è del tipo *Silicon Drift Detector*, che presenta elevata risoluzione e alto *counting rate* nell'intervallo di energia dei raggi X d'interesse. In considerazione delle dimensioni dell'area da indagare è stato necessario servirsi di un sistema di posizionamento micrometrico. Completa l'apparato il sistema di flussaggio dell'elio attraverso il collimatore posto sul rivelatore. Tale flussaggio, dell'ordine di 0,2 l/min, consente di sostituire l'aria, sul percorso dei raggi X, con l'elio che ha un fattore di attenuazione notevolmente inferiore. La geometria dell'apparato è tale da limitare lo spessore indagato, in modo da poter analizzare gli strati superficiali dei campioni; infatti per una matrice leggera tale spessore non supera i 150µm per gli elementi fino all'arsenico.

In Figura 2 sono riportati uno schema dell'apparato per Fluorescenza X (A), e lo spettro di calibrazione ottenuto irraggiando diversi campioni standard contenenti gli elementi dal sodio al titanio (B).

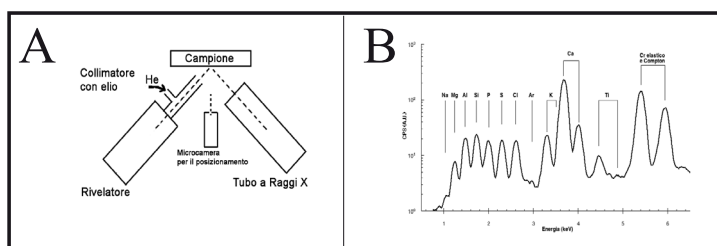


Figura 2 – Apparecchiatura per la Fluorescenza ai raggi X: schema dell'apparato (A), spettro di calibrazione (B).

## Risultati e Discussione

Per quanto riguarda la matrice ceramica, sono state eseguite diverse osservazioni in fluorescenza X in vari punti dei quattro reperti, riportati in Figura 1. L'insieme dei dati raccolti ha permesso di sottolineare come la matrice ceramica sia simile per tutti i manufatti presi in esame. L'omogeneità della componente argillosa induce a formulare l'ipotesi dell'utilizzo di un unico giacimento argilloso, probabilmente locale, sfruttato dagli artigiani per la realizzazione dei prodotti vascolari.

I risultati dell'analisi sono riportati in Tabella I.

Tabella I – XRF: composizione dell'impasto ceramico in %. Si noti l'omogeneità della composizione tra i 4 reperti.

Ossido	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>	BaO
± σ mis	0,60	0,50	0,60	0,10	0,10	0,04	0,04	0,02	0,03	0,08	0,05
AS093	1,98	14,65	57,57	1,01	1,43	4,98	6,32	1,22	0,30	10,23	0,31
AS210	2,94	15,47	60,23	0,57	0,85	4,21	4,52	1,12	0,39	9,27	0,44
AS211	<1,77	14,98	56,52	<0,56	<0,33	6,11	6,13	1,51	0,47	11,19	0,42
AS266	<1,57	15,81	60,87	0,75	0,82	4,96	4,85	1,30	0,25	8,83	<0,20
Media	2,46	15,23	58,80	0,77	1,03	5,07	5,46	1,29	0,35	9,88	0,39
± σ	0,48	0,44	1,80	0,18	0,28	0,68	0,78	0,15	0,08	0,91	0,06

Per quanto riguarda il materiale applicato nelle decorazioni, abbiamo effettuato varie misure di Fluorescenza X sulle incrostazioni biancastre dei campioni nn. 93, 211 e 266; il campione 210 non presenta residui di incrostazioni analizzabili. Riportiamo in Figura 3 gli spettri di fluorescenza X ottenuti su due punti del reperto n. 93. Essi mostrano gli elementi chimici presenti nella ceramica del manufatto e nella porzione colma di impasto bianco. La differenza maggiormente visibile è data da un notevole incremento del solo calcio rispetto agli altri elementi che derivano dalla composizione chimica della matrice, la cui presenza dipende dalle dimensioni del fascio che ha colpito sia la parte bucheroida sia la pasta decorativa. È da notare che le tracce di zolfo, trovate nello spettro della decorazione, sembrano provenire più dalla matrice argillosa (come si nota nello spettro) che dall'impasto applicato. Inoltre, questo può essere evidenziato prendendo in considerazione i rapporti tra i composti, sia per la matrice argillosa, sia per le incrostazioni.

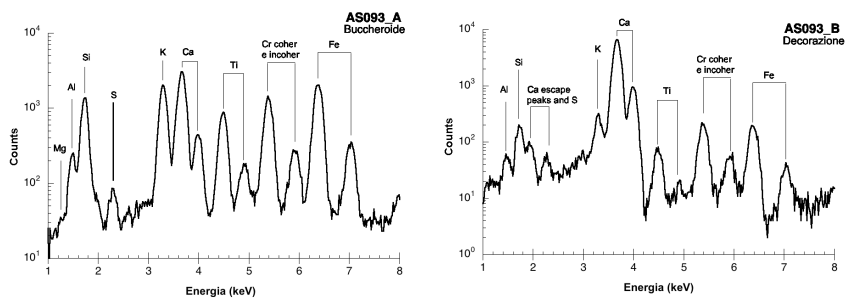


Figura 3 – Rep. 93: spettri di fluorescenza X sulla superficie ceramica, a sinistra, e sull'incrostazione biancastra a destra.

Nella Tabella II sono sintetizzati i risultati ottenuti dall'analisi quantitativa degli ossidi presenti nelle decorazioni su vari punti dei reperti.

Tabella II – Risultati XRF degli ossidi presenti nell'incrostazione biancastra (%).

Ossido	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>	BaO
± σ mis	1,00	0,70	0,40	0,30	0,10	0,03	0,30	0,02	0,05	0,05	0,05
AS093_b	<3,27	7,01	19,25	<0,89	1,00	1,31	62,81	0,39	0,42	3,65	<0,15
AS093_c	4,18	9,75	26,96	<1,00	1,54	2,05	47,35	0,64	0,27	6,10	0,16
AS211_b	4,15	3,93	6,74	1,47	1,36	0,73	79,71	0,14	0,48	1,29	<0,15
AS266_c	<3,32	12,33	38,44	7,69	1,13	3,22	22,69	0,99	0,40	9,78	<0,15
AS266_d	<1,76	7,93	27,08	15,85	0,32	2,14	37,26	0,78	0,15	6,63	0,10

Un dato interessante è la presenza di fosforo, in particolare sul reperto n. 266. Tale elemento è di origine organica e non è presente in modo significativo né nel campione geologico, né sull'impasto ceramico. Esso è probabilmente pertinente al legante utilizzato per garantire l'apposizione della sostanza biancastra al prodotto vascolare.

Si desume dunque che il collante, impiegato dagli artigiani del sito di La Starza, è sicuramente di origine organica, mentre resta da chiarire quale esso sia tra diverse ipotesi: urina, sangue, latte, albume d'uovo, saliva e oli o succhi vegetali.

Circa la natura del materiale biancastro, si era partiti dalla considerazione che poteva trattarsi di gesso, come riferisce la maggior parte della letteratura, ma i risultati delle analisi riportate sembrano smentire questa ipotesi. Abbiamo, pertanto, analizzato, mediante Fluorescenza X, il campione geologico prelevato dal sito di La Starza, al fine di determinarne la composizione chimica e verificare se è compatibile con il materiale apposto nelle decorazioni.

Il risultato dell'indagine, condotta in più punti del campione, sia su una zona compatta, sia su una zona pulverulenta, ci mostra una composizione chimica contenente solo calcio e quindi una quasi totale assenza dello zolfo (Tabella III). Possiamo, pertanto, affermare che il campione geologico non è composto di solfato di calcio, ossia di quello che comunemente chiamiamo gesso, ma che la sua composizione elementare è compatibile con quella del carbonato di calcio.

Tabella III – Risultati della Fluorescenza X sul campione geologico. Composizione in ossidi e carbonati (%).

Ossido	SiO <sub>2</sub> %	SO <sub>3</sub> %	K <sub>2</sub> O%	CaCO <sub>3</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	MnO%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %
± σ mis	0,40	0,10	0,03	0,30	0,02	0,05	0,05
Geolo_A	1,84		0,26	97,06	0,10	0,26	0,48
Geolo_B	<1,00	0,54	0,14	98,32			
Geolo_C	1,66		0,21	97,43		0,11	0,59

Per determinare la natura mineralogica del campione geologico è stata effettuata un'analisi in diffrazione X su polveri. I picchi dello spettro ottenuto mostrano chiaramente come il carbonato di calcio, che caratterizza il campione geologico, dal punto di vista mineralogico è calcite.

Per avere una conferma dell'ipotesi che il materiale biancastro apposto



nelle decorazioni abbia la stessa natura del campione geologico prelevato sul sito, come lasciano supporre i risultati delle indagini in XRF, si sono sottoposti i frammenti ceramici ed il campione geologico alla Spettroscopia molecolare Raman. In Figura 4A sono stati confrontati i relativi spettri e risulta evidente l'uniformità tra il campione geologico e l'incrostazione biancastra, sottolineata dalla corrispondenza dei picchi presenti in entrambe le curve anche se l'andamento del fondo è diverso; ciò è dovuto sia alla presenza del legante, sia ai processi tecnici di lavorazione che ha subito il prodotto vascolare.

Dai risultati sin qui ottenuti possiamo postulare una nuova ipotesi: il materiale biancastro apposto nelle incisioni e negli intagli potrebbe essere il materiale noto, in periodo classico, come creta bianca, materia presente sia negli strati di fondo sia quale pigmento bianco degli affreschi ed impiegato nelle opere edilizie (Matteini, Moles, 2003), come tramandano anche i due autori latini: *Marcus Vitruvius Pollio* (Marco Vitruvio Pollione) e *Gaius Plinius Secundus* (Plinio il Vecchio), nei loro rispettivi lavori del *De Architectura* (Libri II e VII) e della *Naturalis Historia* (Libro XXXV).

Si è quindi affrontato il problema del tipo di legante utilizzato, la cui natura organica è confermata dalla presenza del fosforo nello spettro XRF. Per tentarne il riconoscimento, in modo non distruttivo, ci si è serviti della Spettrometria Raman, indagando i punti delle incrostazioni ricchi di tale elemento.

In Figura 4B sono riportati, in confronto, gli spettri ottenuti in due zone con differente tenore di fosforo. Purtroppo non abbiamo trovato, in letteratura, un chiaro riferimento ad uno standard di possibili leganti.

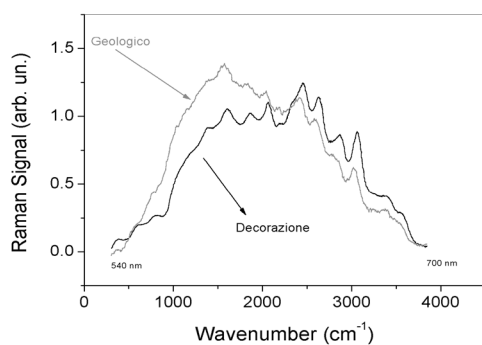


Figura 4A – Confronto tra gli spettri Raman del campione geologico e dell'incrostazione biancastra del rep. 266.

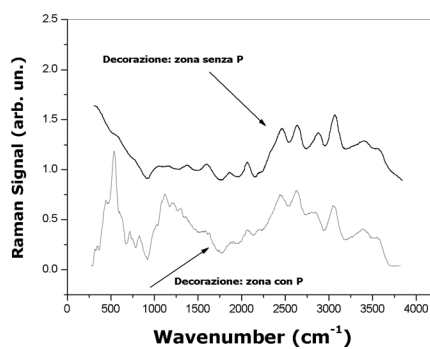


Figura 4B – Rep. 266: spettro Raman in due differenti punti incrostati dal materiale biancastro.

## Conclusioni

Le indagini effettuate permettono di confermare la tesi secondo cui l'utilizzo della creta bianca, impiegata in periodi storici sia per abbellire le tombe etrusche della metà del VI sec. a.C., sia per realizzare gli intonaci degli affreschi, o per le opere di edilizia dell'epoca romana, abbia antecedenti già in momenti protostorici, proprio nella decorazione della ceramica.

Inoltre, l'evidenza della natura calcarea, utilizzata per la decorazione dei prodotti vascolari, ha posto un nuovo interrogativo, relativo alla metodologia di applicazione dell'impasto. Infatti, la calcite, indipendentemente dalla natura del legante adoperato, può essere sottoposta a cottura in fornace ma, una volta superati gli 800°C all'interno di quest'ultima, viene a destabilizzarsi. E' dunque presumibile che il ceramista, dopo aver modellato l'argilla ed una prima essiccazione al sole, procedeva alla decorazione con l'utilizzo di uno strumento a punta; sottoponeva poi il vaso a cottura riducente, come testimoniato dal colore della ceramica, e dopo il raffreddamento vi stendeva un impasto di calcite con un legante organico. Quale esso sia, non è stato possibile riconoscerlo con certezza tramite l'analisi Raman. Tuttavia è possibile elaborare delle ipotesi sulla base del complesso delle indagini effettuate.

Infatti, tra i leganti generalmente citati quelli più accreditati sono l'albumina d'uovo e il latte, di facile approvvigionamento per i ceramisti dell'età del Bronzo; ma mentre il primo contiene albumina, proteina con alto contenuto di zolfo, elemento poco riscontrato nelle indagini tramite XRF, il latte è ricco di fosforo, dato dalla caseina.

Si rimanda a future prove sperimentali l'esatta identificazione del legante impiegato per evidenziare i motivi decorativi del Bronzo medio a La Starza, come in altri numerosi insediamenti della cultura appenninica.

## Ringraziamenti

Un particolare ringraziamento va alle Dottoresse Anna Chiara De Luca e Giulia Rusciano - Dipartimento di Scienze Fisiche, Università degli Studi "Federico II" di Napoli - per la meticolosa e professionale attenzione rivolta agli esami di Spettroscopia molecolare Raman. Si ringrazia, inoltre, il Professore Marco Trifuoggi - Dipartimento di Chimica, Università degli Studi "Federico

II" di Napoli – che ha effettuato l'analisi in Diffrazione X del campione geologico proveniente da La Starza.

### Riferimenti bibliografici

- Albore Livadie C., 1994, *La preistoria e la protostoria*, in Storia del Mezzogiorno, vol. I, Tomo I, Napoli, 59-118.
- Albore Livadie C., 1995, *Preistoria: La Starza, in Insediamenti antichi nell'Arianese*, AA.VV. (a cura di), Mostra Permanente, Palazzo Anzani 16 marzo 1995, Ministero dei Beni Culturali e Ambientali Soprintendenza Archeologica di Salerno – Avellino – Benevento, 1-5.
- Albore Livadie C., 1996, *La Starza di Ariano Irpino: Un sito millenario*, in Storia di Avellino, Centro Guido Dorso, Avellino, 17-32, fig. 17.
- Albore Livadie C., 2007, *L'età del Bronzo antico e medio in Campania nord-occidentale*, Atti XLI Riun. Sc. I.I.P.P., Roma-Napoli-Pompei, 30 novembre – 3 dicembre 2005, Firenze, 179-203.
- Cocchi Genick D., Damiani I., Macchiarola I., 1993, *Motivi decorativi del Bronzo medio preappenninico*, R.S.P., XLV, Firenze, 167-217.
- Cocchi Genick D., Damiani I., Macchiarola I., Peroni R., Poggiani Keller R., 1995, *Aspetti culturali della media età del bronzo nell'Italia centro-meridionale*, Firenze.
- Cuomo di Caprio N., 1988, *La ceramica in archeologia. Antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi d'indagine*, Roma.
- Felici A.C., Fronterotta G., Nicolais C., Paternoster G., Piacentini M., Rinzivillo R., Sciuti S., Vendittelli M., Piccioli C., 2006, *A portable X ray fluorescence device for in situ analysis of the Cultural Heritage*, Nuovo Cimento C, 29, 607.
- Liboni A., Tamburino C., Persiani C., 1998, *Guida didattica alla ceramica antica. Tecniche e stili*, Roma.
- Macchiarola I., 1987, *La ceramica appenninica decorata*, Roma.
- Matteini M., Moles A., 2003, *La chimica nel restauro. I materiali dell'arte pittorica*, Firenze.

Paternoster G., Rinzivillo R., Nunziata F., Castellucci E.M., Lofrumento C., Zoppi A., Felici A.C., Fronterotta G., Nicolais C., Piacentini M., Sciuti S., Vendittelli M., 2005, *Study on the technique of the Roman age mural paintings by micro-XRF with Polycapillary Conic Collimator and micro-Raman analyses*, Journal of Cultural Heritage, 6, 21.