

## LO ZEUS DI POSEIDONIA: PRIME ANALISI ARCHEOMETRICHE

MARCO VENERANDA, NAGORE PRIETO, KEPA CASTRO, JUAN MANUEL MADARIAGA\*

In riferimento alla collaborazione stipulata tra il Dipartimento di Lettere e Beni Culturali dell'Università della Campania Luigi Vanvitelli e il Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università del Paese Basco (UPV/EHU), si riporta di seguito la relazione tecnica inerente allo studio diagnostico di frammenti ceramici prelevati dalla statua Zeus di Paestum, finalizzato all'identificazione dei materiali e delle tecniche di decorazione impiegate per la sua realizzazione.

### **PRELIEVO E TRATTAMENTO DEI CAMPIONI**

Tra i frammenti selezionati per lo studio diagnostico, il campione S01 (fig. 1a) conserva l'anima di argilla grezza interna, lo strato depurato superficiale e la pigmentazione decorativa originale. In aggiunta al campione S01, due frammenti di dimensioni minori sono invece stati selezionati con il proposito di approfondire lo studio della composizione mineralogica dello strato di impasto grezzo dell'anima interna (S02, fig. 1b) e dello strato depurato superficiale (S03, fig. 1c).

Al fine di migliorare la risposta analitica degli strumenti impiegati in questo studio, i campioni selezionati sono stati sottoposti a distinti trattamenti. Un lato del frammento S01 è stato levigato al fine di evidenziare la successione stratigrafica del corpo ceramico e dello strato pigmentato e facilitarne così la caratterizzazione spettroscopica mediante analisi Raman e XRF. Una piccola frazione (peso inferiore a 100 mg) dei frammenti S02 e S03 è stata invece polverizzata mediante l'uso di un mortaio di agata per permettere la realizzazione di analisi XRD.

---

\* Gruppo IBeA, Dipartimento di Chimica Analitica, Università del Paese Basco UPV/EHU, Leioa, Spagna.  
(marco.veneranda.87@gmail.com)

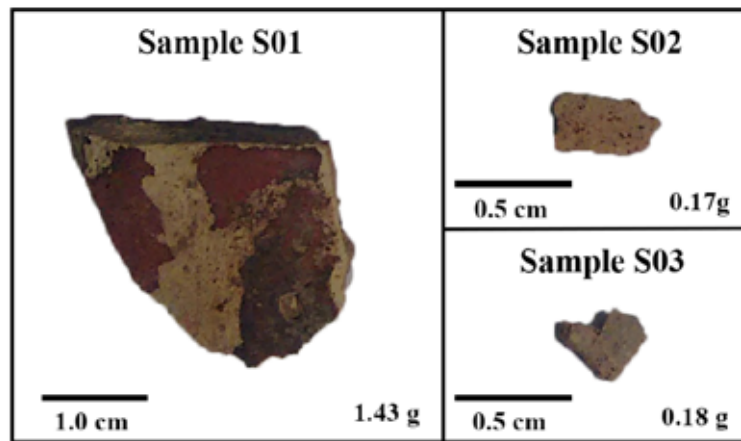


Fig. 1. Immagini ottiche dei frammenti analizzati in questo studio.

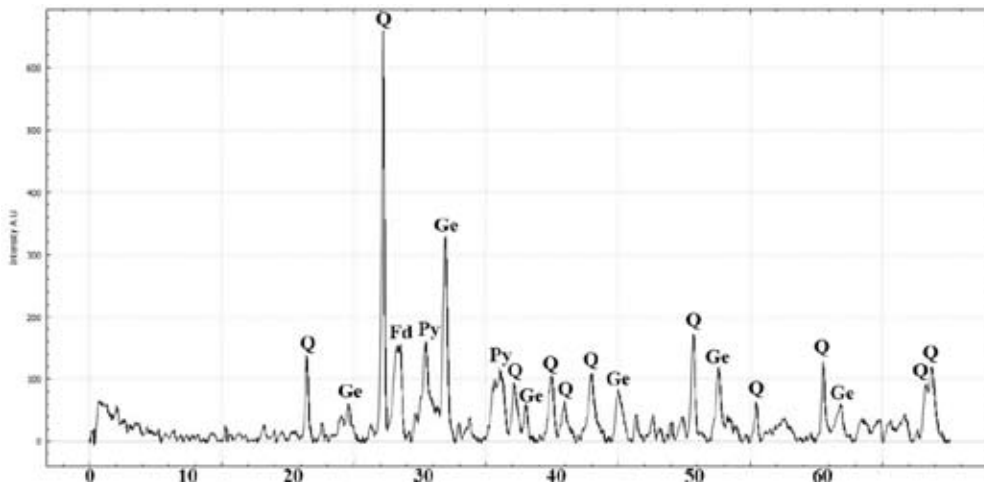


Fig. 2. Diffattogramma ottenuto dallo studio dello strato depurato.  
Q= Quarzo, Fd= Feldspati, Py= Piroxeni, Ge=Gehlenite.

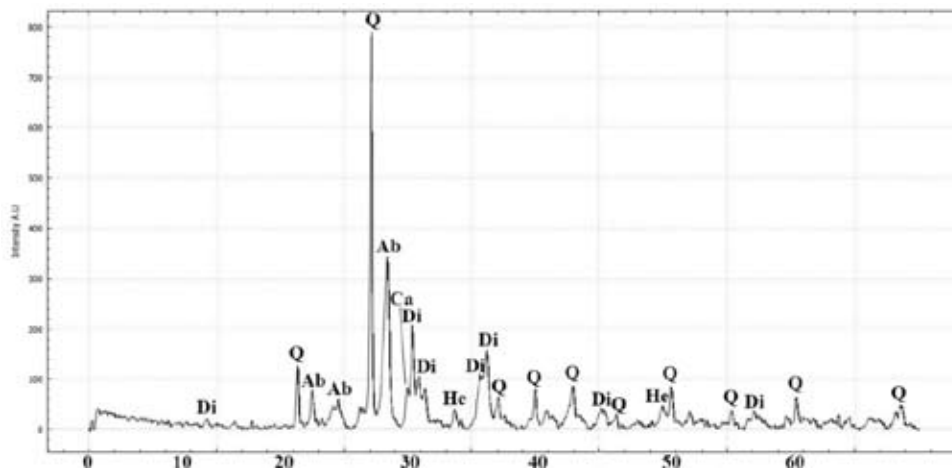


Fig. 3. Diffattogramma ottenuto dall'analisi dello strato di ceramica grezzo (interno).  
Q=Quarzo, Di=Diopside (piroxeno), He= Ematite, Ab=Albite (feldespato), Ca=Calcite.

**STRUMENTAZIONE ANALITICA***Spettroscopia Raman*

La caratterizzazione molecolare e non distruttiva dei materiali è stata realizzata mediante l'impiego dello strumento Raman portatile InnoRam™ 785S (B&W/Tek). Lo spettrometro è dotato di una fonte di eccitazione laser che emette a 785nm, di un detettore CCD e di un microscopio accoppiato ad obiettivi da 10x, 20x e 50x. Lo strumento lavora in un intervallo che va da 175 a 3200 cm<sup>-1</sup> con una risoluzione spettrale media di 4.5 cm<sup>-1</sup>. In questo studio sono state realizzate circa 60 analisi impiegando la fonte laser al 10% della sua potenza massima (per evitare la possibile fotodecomposizione dei materiali), impostando tempi di integrazione variabili da 10 a 50 secondi e un numero di accumulazioni tra 10 e 40. I dati Raman sono stati acquisiti mediante l'uso del software BWspec™ 3.25 e l'identificazione dei profili vibrazionali è stata realizzata attraverso il confronto con base dati di composti standard (RRUFF).

*Diffrazione di raggi X (XRD)*

Per le analisi diffrattometriche è stato impiegato lo strumento D8 Advance (Bruker) dotato di una fonte di accitazione CuK $\alpha$  (40kv, 40mA e lunghezza d'onda di 1.5418). Le analisi sono state realizzate impostando un intervallo angolare che va da 2 a 65° 2 $\theta$ , un passo di 0.031 °2 $\theta$  e un tempo di conteggio di 1.25 s. L'identificazione minerale è stata eseguita utilizzando il software BRUKER DIFFRAC.EVA, confrontando i diffrattogrammi ottenuti con la base dati Powder Diffraction File-2 2002 (ICDD).

*Microscopia elettronica di scansione (SEM)*

La composizione elementare delle aree di maggior interesse è stata determinata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), impiegando lo strumento EVO40 (Carl Zeiss) accoppiato a uno spettrometro a raggi X a dispersione di energia X-Max (Oxford Instruments, UK). Analisi EDS sono state realizzate usando una sonda di 180 pA, un potenziale di accelerazione di 30 kV e applicando un numero di accumulazioni comprese tra 6 e 10.

**RISULTATI***Analisi chimico/fisica del corpo ceramico*

Come viene rappresentato in (fig. 2), il diffrattogramma dello strato depurato (S03) mostra i picchi caratteristici di quarzo (SiO<sub>2</sub>), feldespato (formula generale X,Y(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>), piroxeno (formula generale XY(Si,Al)2O6) e gehlenite (Ca<sub>2</sub>Al(Si,Al)O<sub>7</sub>). Come dimostrato in lavori precedenti, la presenza di gehlenite e feldespato è dovuta alla reazione tra argille (mica-illite) e calcite a temperature  $\geq 870$  °C<sup>1</sup>.

---

1. POZO RODRIGUEZ ET ALII 1998.

Per quanto riguarda la composizione dell'impasto grezzo interno, il diffrattogramma ottenuto dallo studio del campione S03 evidenzia la presenza di quarzo ( $\text{SiO}_2$ ), ematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), piroxeni (molto probabilmente diossido  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), feldspati (probabilmente albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) (fig. 3).

Come descritto altrove, il diossido è una fase minerale che cristallizza ad alte temperature<sup>2</sup>. Al contrario, quando il carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) viene sottoposto a temperature superiori a 800 °C rilascia  $\text{CO}_2$  trasformandosi in ossido di calcio ( $\text{CaO}$ )<sup>3</sup>.

L'incompatibilità con i minerali di alte temperature (diossido nell'impasto grezzo e gehlenite nello strato depurato) suggerisce che il carbonato di calcio è un minerale di origine secondaria formatosi durante la fase di sepoltura del reperto<sup>4</sup>.

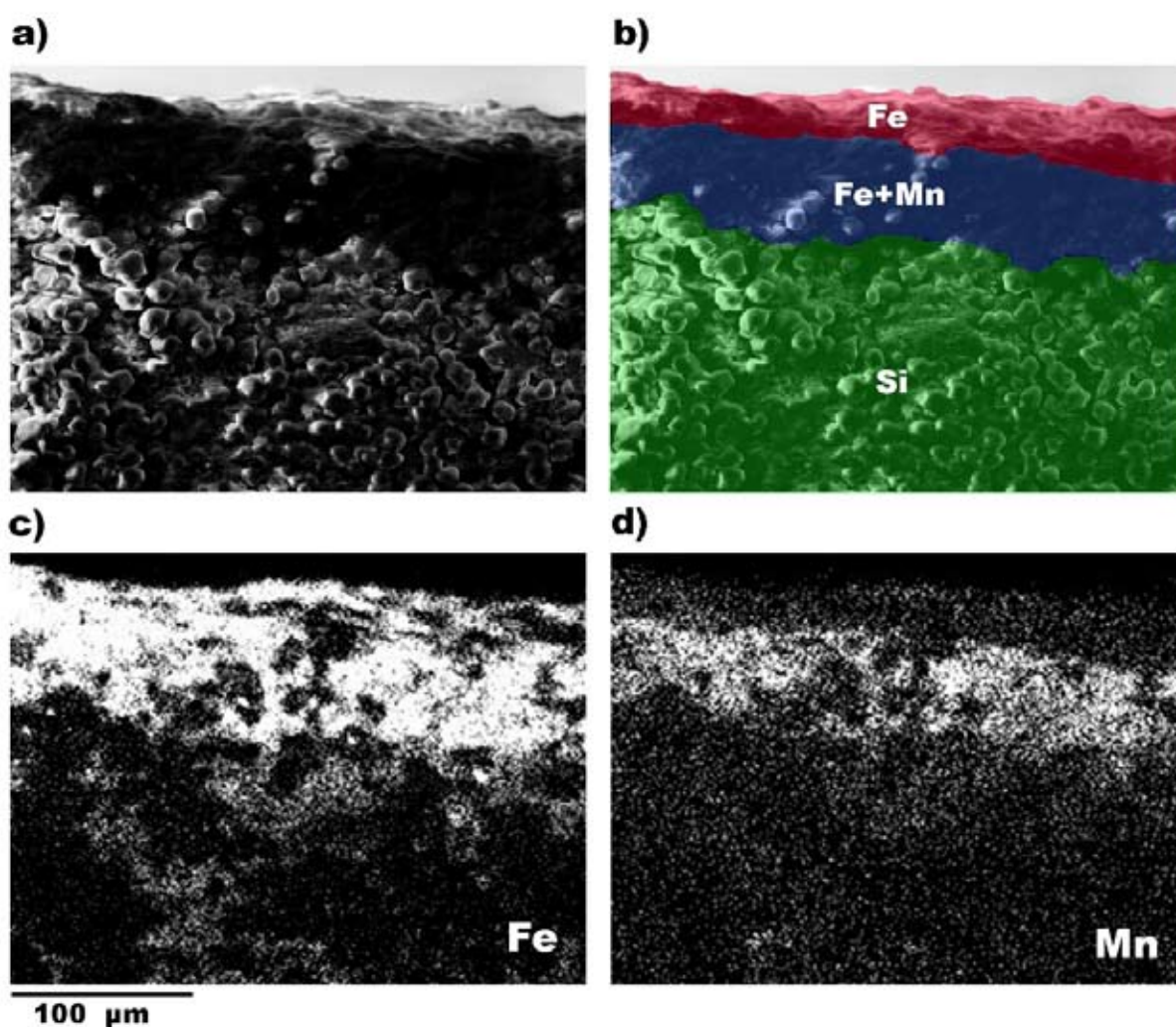


Fig. 4. a) micrografia della parte superiore della stratigrafia, ottenuta mediante l'uso del microscopio elettronico a scansione (SEM). b) ricostruzione virtuale della distribuzione spaziale degli elementi principali, realizzata confrontando la distribuzione del ferro (c) e del manganese (d).

2. BUGOI *ET ALII* 2008.

3. GARRIGOS-CAU ONTIVEROS 1995.

4. GARRIGOS-CAU ONTIVEROS 1995.

*Analisi chimico/fisica degli strati decorativi*

Le immagini di distribuzione elementare ottenute mediante l'analisi SEM della sezione stratigrafica del campione S01 mostrano la chiara presenza di due strati decorativi (fig. 4). Quello più esterno è principalmente composto da ferro, mentre quello interno mostra la presenza aggiuntiva di manganese. I risultati Raman ottenuti dallo studio dei due strati pittorici dimostrano che la parte superficiale è costituita da ematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , picchi Raman a 222, 292, 409, 609, 660 e  $1315 \text{ cm}^{-1}$ ), un ossido di ferro che cristallizza quando la cottura del manufatto avviene in ambiente ossidante (fig. 5).

La caratterizzazione Raman dello strato interno ha invece identificato la presenza congiunta di ematite (colore rosso) e jacobsite ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) (fig. 6). Come viene riportato altrove, la formazione di jacobsite si ottiene grazie alla cottura in ambiente ossidante di materiali (generalmente argille) contenenti ossidi di manganese (pyrolusite  $\text{MnO}_2$ ) e ossidi di ferro (ematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>5</sup>.

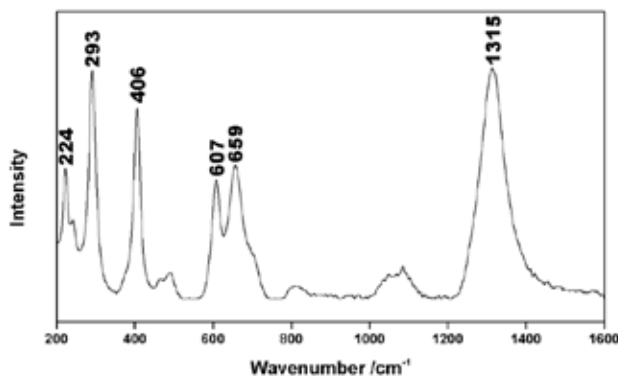


Fig. 5. Spettro Raman del composto ematite, ottenuto dall'analisi dello strato decorativo esterno.

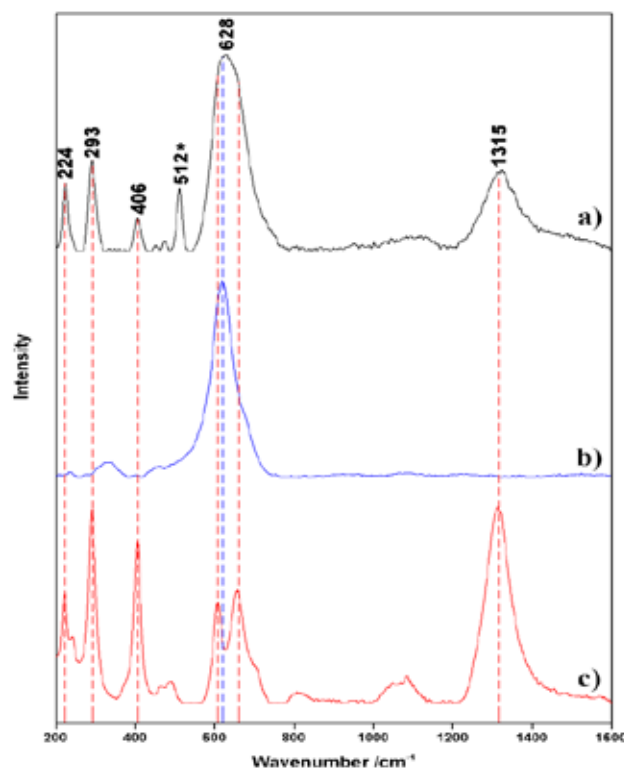


Fig. 6. a) Spettro Raman, ottenuto dallo strato decorativo interno, che mostra i picchi caratteristici dei composti jacobsite ( $628 \text{ cm}^{-1}$ ) ematite ( $224, 293, 406, 1315 \text{ cm}^{-1}$ ) e feldspato ( $512 \text{ cm}^{-1}$ ), b) spettro standard del composto jacobsite e c) spettro standard del composto ematite.

5. SCHWEIZER-RINUY 1995.

## CONCLUSIONI

Da un punto di vista mineralogico la principale differenza tra i due strati ceramici consiste nella presenza di notevoli quantità di gehlenite nello strato depurato, il che suggerisce l'utilizzo di calcite per la creazione dell'impasto. Per quanto riguarda la decorazione del manufatto, le analisi SEM e Raman confermano la presenza di due strati distinti principalmente composti da jacobsite (interno) ed ematite (esterno). Considerando che la formazione di entrambi i composti avviene quando lo strato decorativo si trova a diretto contatto con un'atmosfera ossidante e che la presenza di uno strato superficiale durante la cottura limiterebbe l'apporto di ossigeno allo strato pittorico inferiore, si deduce che la decorazione venne probabilmente realizzata in due fasi distinte. In una prima fase venne applicato un impasto di ossidi di Fe e Mn che, dopo una prima cottura in ambiente ossidante, formarono jacobsite ed ematite. Questo strato venne poi ricoperto da ossidi di ferro che, cotti nuovamente in atmosfera ossidante, portarono alla formazione di uno strato di ematite superficiale.

A tal proposito, occorre sottolineare che l'ipotesi della decorazione in doppia cottura si basa su risultati analitici ottenuti da un singolo campione. Per questo sarebbe auspicabile, ove possibile, estendere lo studio a ulteriori frammenti, o in alternativa, realizzare analisi addizionali sulla scultura mediante l'uso di tecniche spettroscopiche portatili e non distruttive.

**BIBLIOGRAFIA**

- BUGOI *ET ALII* 2008 = R. Bugoi, B. Constantinescu, E. Pantos, D. Popovici, "Investigation of Neolithic ceramic pigments using synchrotron radiation X-ray diffraction", in *Powder Diffraction* 2008, 23: 195-199.
- GARRIGOS-CAU ONTIVEROS 1995 = J.B. Garrigos, M.A. Cau Ontiveros, "Identificación y significado de la calcite secundaria en cerámicas arqueológicas", in *Complutum* 1995, 6: 293-309.
- POZO RODRIGUEZ *ET ALII* 1998 = M. Pozo Rodriguez, J.A. Casas de Pedro, A. Moreno Gutierrez, J.A. Martin Rubin, "Aplicación de de técnicas geológicas al estudio de fragmentos de cerámica Halaf de la Cuenca del Río Balikh (Siria)", in *ISIMU* 1998, 1: 296-308.
- SCHWEIZER-RINUY 1982 = F. Schweizer, A. Rinuy, "Manganese Black as an Etruscan Pigment", in *Studies in Conservation* 1982, 27: 118-123.