

## ALCUNI DATI TECNICI SULLA COLORAZIONE NERA DEI BUCCHERI ETRUSCHI

### *Premessa*

L'ausilio, che gli archeologi cercano nelle scienze sperimentali per integrare le nozioni obiettive implicite nella natura e nella composizione del manufatto antico, è ancora una volta offerto in queste pagine dedicate all'indagine sulla colorazione nera del bucchero da M. Leoni e C. Trabucchi.

Se non è nuovo l'argomento, lo è il risultato, perchè per la prima volta esposto su base scientifica con gli esami, le prove, le determinazioni, che le moderne ricerche richiedono e cui sono ricorsi i nostri autori, muniti di esperienza specifica da più anni coltivata intensamente, oltre che sistematicamente.

Restando dubbio se l'argilla adoperata contenesse allo stato naturale delle sostanze organiche, o se queste venissero introdotte deliberatamente dai ceramisti assoggettandole a parziale combustione, resta però accertato che l'effetto della colorazione in nero è dovuto anche alla « cottura in deficienza di aria », che riduce gli ossidi di ferro anche nello spessore delle pareti, favorendone l'annerimento insieme con le sostanze carboniose mescolate nell'argilla.

È riprovata così l'influenza, già prima supposta, che il sistema di cottura, almeno empiricamente, avesse certamente nella produzione del bucchero. A questa certezza si unisce quella della particolare composizione dell'argilla, consapevole e predisposto che ne fosse l'uso, oppure basato su risultati conosciuti. Ma non è possibile che, in questo caso, i fabbricanti di bucchero fossero così meccanici. Avranno pure analizzato le loro esperienze sul piano logico, ma per sapere di che cosa precisamente, e in che misura, si trattasse, in termini nostri moderni. Questo articolo resterà fra quelli basilari.

*N. d. R.*

### 1. Generalità

Una delle più tipiche classi della ceramica archeologica è costituita dal bucchero, ceramica nera lucente, la cui produzione fiorì in Etruria principalmente fra il VII e il IV secolo a. C.

Molto è stato discusso e scritto sulla tecnica con cui i ceramisti etruschi ottenevano la colorazione nera di tutta la massa delle loro ceramiche. Dall'esame della letteratura specializzata si osserva che le opinioni della maggior parte degli AA. sono su questo argomento in netto contrasto. Inoltre, nelle varie memorie pubblicate in argomento, non si riportano risultati basati su indagini scientifiche, ma ci si limita ad avanzare delle ipotesi più o meno probabili (vedi bibliogr. finale, 1-3).

Il problema della colorazione nera dei bucheri era già sentito nel Medio Evo; Ristoro d'Arezzo, verso la fine del XIII secolo, descrivendo gli antichi vasi etruschi ritrovati presso la sua città, osservava che « quelle vasa discesono dal cielo, non potendo sapere come furono fatte nè la forma, nè lo colore, nè l'altro artificio ».

Per poter effettuare un diretto esame di queste ceramiche, ci siamo rivolti al prof. G. Caputo, Soprintendente alle Antichità dell'Etruria, il quale, con la sua consueta comprensione e gentilezza ha concesso alle nostre indagini alcuni frammenti di vasi di bucchero, sicuramente originali e provenienti da varie necropoli etrusche, sui quali è stato possibile condurre le indagini di cui diamo relazione con il presente rapporto.

### 2. Descrizione dei campioni

I campioni consegnatici dalla Soprintendenza alle Antichità della Etruria, erano costituiti da:

a) tre frammenti di coppa di Kantharos con pareti completamente nere in tutta la sezione, dello spessore di 4-5 mm.

Questi campioni saranno rispettivamente indicati come campioni n. 1 - 2 - 3;

b) un frammento di anfora a pareti sottili (3 mm.) decorata con figure in rilievo. Nel frammento in nostro possesso si osservano due cordonature ed un particolare di una figura alata, forse un leone o un grifo. Le decorazioni in rilievo erano state ottenute mediante la nota tecnica, consistente nel comprimere, dopo tornitura, le zone da decorare del vaso, contro appositi stampi cavi, le decorazioni così ottenute erano quindi rifinite alla stecca (vedi bibl. n. 1). Su retro del frammento, in corrispondenza delle decorazioni, si osservano ancora

chiaramente le impronte digitali del ceramista che lo modellò. Questo campione verrà indicato come campione n. 4. Per quanto riguarda l'intensità della colorazione nera, i vari campioni possono essere così disposti, in ordine decrescente: camp. n. 2-3-1-4.

### 3) *Esame spettrografico*

Allo scopo di determinare l'eventuale presenza di particolari sostanze coloranti minerali alle quali fosse da attribuire la colorazione nera dei vasi, abbiamo effettuato l'esame spettrografico su polveri ottenute dalla macinazione di frammenti dei quattro campioni ed abbiamo inoltre esaminato le polveri ottenute dall'asportazione del sottile strato superficiale, di aspetto più lucente, che si osserva sulla superficie della maggior parte dei bucceri.

L'esame spettrografico ha riscontrato esclusivamente la presenza degli elementi normalmente presenti nelle argille.

Non si è riscontrata inoltre alcuna apprezzabile differenza di composizione sia fra le zone superficiali ed interne delle pareti dei vasi, che fra vari campioni esaminati.

I principali elementi presenti sono risultati i seguenti:

Elementi presenti in quantità preponderante	Si-Fe-Al-Mg-Ca-Na-Ti
Elementi presenti in tracce	Cu-Ag-Mn-Cr

### 4) *Prove di ossido-riduzione*

Si era osservato che riscaldando un frammento di bucchero all'aria, a una temperatura prossima ai 400-500°C, il frammento perdeva la caratteristica colorazione nera, assumendo un colore ocra chiaro (fig. 1). Se il trattamento veniva invece effettuato a temperatura elevata, 800-1000°C il frammento assumeva una colorazione rossa, tipica delle terre cotte, acquistando inoltre una notevole sonorità. Tale variazione di colore poteva attribuirsi a due fattori e precisamente o all'ossidazione degli ossidi di ferro presenti nell'argilla o a combustione di sostanze carboniose presenti nella ceramica. Per chiarire quanto sopra, un frammento di bucchero è stato dapprima riscaldato all'aria a 500°C fino alla perdita del color nero, dopo di che è stato riscaldato sempre a 500°C in atmosfera di idrogeno. Dopo tale trattamento il campione ha assunto nuovamente una colorazione scura, ma non così intensa come quella originale.

Nella fig. 2 sono illustrate tre sezioni delle pareti della coppa del Kantharos camp. n. 3. La figura 2-A illustra una sezione allo stato originario, essa presenta una colorazione nera più intensa nelle zone esterne. La fig. 2-B si riferisce ad una sezione adiacente alla A, dopo ossidazione in aria a 500°C. Questo trattamento, oltre ad aver impar-

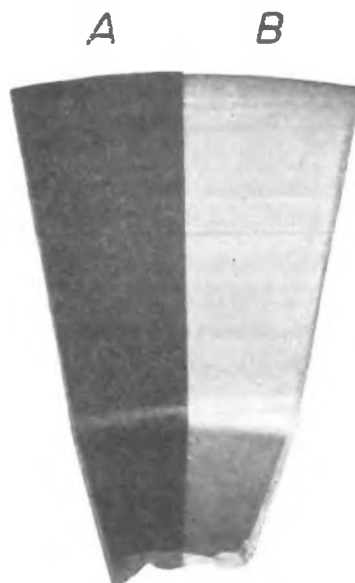


Fig. 1 - Frammenti di kantharos, camp. n. 3  
 A - allo stato originale  
 B - dopo riscaldamento a 500° C.  
 Ingr. x 1

tito al campione una colorazione oca chiaro, ha messo in evidenza uno strato esterno più chiaro, costituito da argilla più depurata, molto più fine e compatta. Dopo documentazione fotografica, questa sezione è stata spezzata in due parti, di cui una è stata ridotta in idrogeno a 500°C per 3 ore.

Dopo riduzione le due parti sono state riunite come illustrato in fig. 2-C. La riduzione ha ridato al pezzo trattato la colorazione nera ma con una intensità ed una distribuzione notevolmente diversa da quella originaria.

La zona centrale, più grossolana, presenta infatti una colorazione relativamente più intensa delle zone periferiche in contrasto con quanto si riscontra sulla sezione originale A.

Facciamo inoltre osservare che le sezioni degli altri vasi esaminati presentavano anch'esse uno strato esterno di argilla più depurata ma di spessore notevolmente più sottile di quello presente sul campione n. 3. Riteniamo che questi strati si producessero per un fenomeno di auto levigazione durante la tornitura dei vasi e non derivassero da alcun particolare processo di fabbricazione.



Fig. 2 - Sezioni del campione n. 3  
 A - allo stato originale  
 B - dopo riscaldamento a 500° C.  
 C - dopo riduzione, dalla parte sinistra della sezione, in corrente di idrogeno a 500° C.  
 Ingr. x 1

Dopo questo saggio qualitativo abbiamo calcinato in muffola a 500°C della polvere del campione n. 4, allo scopo di eliminare le sostanze volatili.

Una quantità pesata di questa polvere è stata introdotta in un tubo di quarzo (riscaldato a 500°C mediante muffola) in cui si è fatta fluire (alternativamente per 2 ore) una corrente di idrogeno o di ossigeno. Al termine di ciascun trattamento di riduzione o di ossidazione veniva effettuata la pesata del campione.

I risultati ottenuti sono stati i seguenti:

Polvere ossidata:

1° ossidazione	g 1,291
2° ossidazione	g 1,291

Polvere ridotta

1 <sup>a</sup> riduzione	g 1.279
2 <sup>a</sup> riduzione	g 1.279

La variazione di peso fra la forma ossidata e la forma ridotta è risultata pertanto di g 0,012.

Come si osserva le variazioni di peso subite nelle due ossidazioni sono risultate perfettamente costanti sulle prime tre cifre decimali.

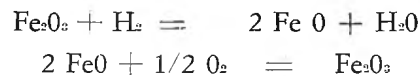
Nella polvere trattata è stata quindi determinata la quantità totale di ferro presente, che è risultata di g 0,080.

Esprimendo questa quantità di ferro sotto forma di ossido ferrico e di ossido ferroso si ottengono i seguenti valori:

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3 &= \text{g } 0,114 \\ \text{FeO} &= \text{g } 0,103 \end{aligned}$$

la cui differenza di g 0,011 è in ottimo accordo con le variazioni di peso riscontrato fra la polvere allo stato ossidato e ridotto:

Ciò dimostra che le variazioni di colore della polvere da noi osservata erano dovute alla ossidazione e riduzione quantitativa degli ossidi di ferro da ferrici (rossi) a ferrosi (neri) secondo le seguenti reazioni:



Poichè l'ossido ferroso è un ossido poco stabile, era da ritenere che, nella ceramica, il ferro non fosse presente come ossido ferroso ma come magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) stabile, anch'essa di color nero, prodottasi per riduzione parziale dell'ossido ferrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ad opera dell'atmosfera riducente del forno.

##### 5) Determinazione della presenza di magnetite

Per determinare, mediante analisi roentgenografica, la effettiva presenza di magnetite nella ceramica, abbiamo trattato alcuni grammi di polvere del campione n. 3 finemente macinata, con un separatore magnetico tipo « Davis tube tester », la frazione arricchita è stata quindi sottoposta ad analisi.

Il debyegramma ottenuto (fig. 3) ha rivelato la presenza delle righe caratteristiche della magnetite indicate in tab. I.

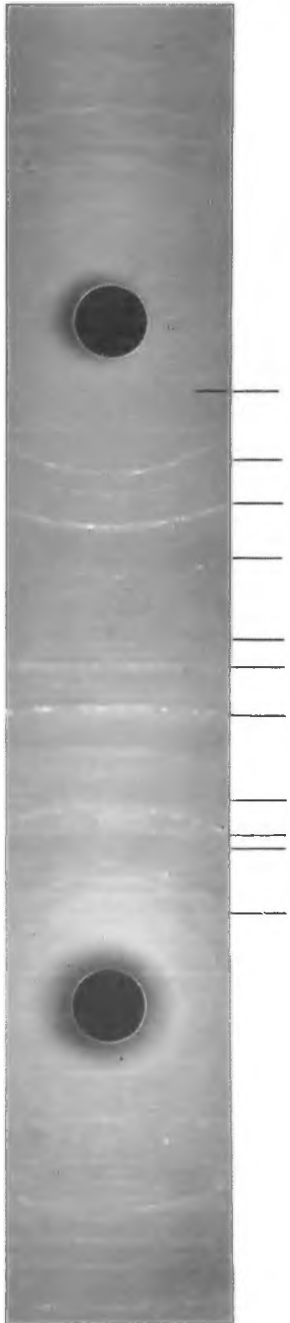


Fig. 3 - Debyeogramma della polvere arricchita (camp. n. 3) con indicate le righe caratteristiche della magnetite





6) *Determinazione della percentuale di magnetite presente nei campioni in esame*

Poichè l'intensità di colorazione dei vari campioni poteva dipendere dalla quantità di magnetite presente, si è ritenuto opportuno determinare la percentuale mediante la determinazione del ferro totale e del ferro ferroso.

Tab. I - DISTANZE INTERPLANARI RILEVATE SUL DEBYEGRAMMA DI FIG. 3

Valori sperimentali		$Fe_3O_4$ magnetite		N. 7-322 delle ASTM cards
I	d	I/I <sub>1</sub>	d	HK1
dd	4,716	30	4,86	111
d	4,162			
f	3,299			
dd	3,194			
sf	2,923	50	2,97	220
ff	2,505	100	2,53	311
ddd	2,262			
ddd	2,215			
sf	2,087	50	2,097	400
ddd	2,018			
ddd	1,917			
ddd	1,853			
d	1,813			
sd	1,710	40	1,714	422
ddd	1,664			
f	1,607	60	1,615	333-511
ddd	1,594			
ddd	1,567			
d	1,537			
f	1,479	70	1,484	440
d	1,463			
dd	1,378			
d	1,371			
d	1,324	10	1,326	620
sf	1,277	30	1,279	533
sd	1,265	10	1,266	622
d	1,227			
sd	1,210	20	1,209	444

Dai risultati ottenuti, riportati in tab. II, si può riscontrare che la intensità di colorazione nera dei quattro campioni non è proporzionale alla percentuale di magnetite presente.

Tab. II - PERCENTUALI DEGLI OSSIDI DI FERRO E DI CARBONIO ELEMENTARE PRESENTI NEI CAMPIONI IN ESAME

N.	Campione	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	FeO %	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> %	C %
1	Frammento di Kantharos	7,32	n. d.	n. d.	1,05
2	Frammento di Kantharos	4,90	1,30	4,13	1,12
3	Frammento di Kantharos	8,29	2,42	7,69	1,10
4	Frammento di Anfora	8,76	2,17	6,99	0,73

#### 7) Determinazione delle sostanze carboniose

Quanto sopra ha dimostrato che la colorazione nera dei bucheri non poteva essere esclusivamente attribuita alla presenza della magnetite; inoltre, i frammenti e le polveri da noi totalmente ridotti, presentavano una colorazione meno intensa dei pezzi originali. Abbiamo perciò ritenuto opportuno determinare l'eventuale presenza, nelle pareti dei vasi, di carbonio elementare.

A tale scopo si è trattata una quantità pesata di polvere, dei vari campioni, con una soluzione di acido cloridrico (1+1) a caldo, per eliminare i carbonati presenti e sciogliere gli ossidi di ferro.

Sul residuo ottenuto, è stato determinato il carbonio, per combustione in corrente di ossigeno. I risultati ottenuti sono riportati in tab. II.

Il residuo, dopo combustione, si presentava completamente bianco per la totale eliminazione sia degli ossidi di ferro che delle sostanze carboniose.

Come si osserva la percentuale di carbonio presente nei campioni è in accordo con l'intensità della loro colorazione nera.

### 8) *Discussione dei risultati*

Le varie indagini effettuate su 4 campioni di bucchero in nostro possesso, hanno permesso di accertare quanto segue:

L'esame spettrografico ha escluso la presenza di sostanze coloranti minerali quali ad esempio il manganese, come ipotizzato dal Del Vita (vedi bibl. n. 1).

Gli esami roentgenografici ed analitici hanno riscontrato nei vari campioni la presenza di sensibili quantità di magnetite.

Mediante prove di combustione è stata inoltre accertata la presenza, nelle pareti delle ceramiche, di apprezzabili percentuali di carbonio elementare.

La percentuale di carbonio presente è risultata proporzionale alla intensità di colorazione dei vari campioni mentre non si è riscontrata una completa proporzionalità fra la intensità della colorazione e la percentuale di magnetite presente.

Tutti i campioni esaminati hanno presentato caratteristiche molto simili fra loro.

Da questi risultati si può ritenere che i ceramisti etruschi, avendo osservato che le ceramiche cotte nei loro rudimentali forni assumevano talvolta una colorazione scura ed avendo attribuito tale fenomeno ad un semplice processo di fumigazione, ne abbiamo tratta l'idea di poter colorare completamente in nero la ceramica mediante aggiunta all'argilla di finissima polvere di carbone o di sostanze organiche che carbonizzavano durante il processo di cottura.

Effettuando quindi la cottura in deficienza di aria impedivano la completa combustione delle sostanze carboniose presenti nei manufatti, le quali, a lor volta, creavano nell'interno stesso delle pareti delle ceramiche un ambiente riducente, che provocava una più spinta riduzione degli ossidi di ferro. Si ottenevano così delle ceramiche nere, di colorazione più intensa di quello che si sarebbe potuto ottenere se la colorazione fosse stata impartita esclusivamente dalla sola presenza del carbonio elementare.

È probabile che l'influenza dei fenomeni di riduzione sulla colorazione nera delle ceramiche sia rimasta del tutto ignorata ai ceramisti etruschi, i quali attribuivano probabilmente la colorazione nera delle loro ceramiche esclusivamente alla presenza del carbone ed ai fenomeni di fumigazione.

Potrebbe inoltre essere avanzata l'ipotesi che il carbonio presente nei bucheri, derivasse dalla combustione di sostanze organiche natu-

ralmente contenute nelle argille e pertanto in questo caso non si sarebbe avuta una aggiunta intenzionale di carbone od altre sostanze organiche.

M. LEONI - C. TRABUCCHI

#### BIBLIOGRAFIA

1. - DEL VITA, A., *Osservazioni sulla tecnologia del bucchero*. *St.Etr.*, I pp. 187-194 (1927).
2. - MAZZONI G., *Sulla voce « Bucchero »*. *St.Etr.*, VIII, pp. 165-167 (1934).
3. - RICHTER G. M. A., *The Technique of Bucchero Ware*, *St.Etr.*, X, pp. 61-65, tav. XX-XXIII, (1936).