

ANALISI ARCHEOMETRICHE E STATISTICHE PER LA CARATTERIZZAZIONE DI PRODUZIONI DI BUCCHERO

1. INTRODUZIONE: STORIA DEGLI STUDI

Recenti ricerche, ad oggi in gran parte inedite, hanno permesso di acquisire, su alcune produzioni locali di bucchero, nuovi dati che portano a ulteriori riflessioni sulla scelta di materie prime e sulla trasmissione della tecnica di produzione. Il tentativo di comprendere e definire nuovi aspetti tecnologici di questa classe ceramica incontra le problematiche della ricerca archeologica e della disponibilità di nuovi dati analitici per poter costituire una banca dati più completa. La produzione del bucchero è stata oggetto di sintesi di un recente lavoro monografico di J.M.J. GRAN AYMERICH (2017), in cui si espongono in maniera esaustiva gli approcci metodologici e la discussione delle problematiche legate alla classe da un punto di vista cronologico, tipologico e tecnologico, con un excursus su alcuni risultati delle analisi di laboratorio.

Ne emerge un quadro composito, sia dal punto di vista cronologico che geografico, delle produzioni dell'Etruria meridionale, ovvero quella di Cerveteri, a partire dal secondo venticinquennio del VII secolo a.C., seguita da quelle di Veio e Tarquinia. Dal secondo venticinquennio del VI secolo a.C. la produzione delle città costiere (Vulci, Tarquinia) viene affiancata da quella di Orvieto e, a partire dalla seconda metà del secolo, da quella di Chiusi con un conseguente processo di standardizzazione della produzione, che si estende ai maggiori centri dell'Etruria. Pertanto, in questo contributo si intende affrontare, tramite analisi archeometriche, il tema della variabilità produttiva e tecnologica della classe dalla seconda metà del VI secolo a.C., periodo in cui avvengono cambiamenti tecnologici – ad esempio a *Caere* viene impiegata un'argilla di tipo marino diversa dalla precedente produzione (NASO 2004, 9) – e si sviluppano numerose produzioni locali, anche in aree non etrusche, di cui si presentano in questa sede alcuni dati inediti.

Lo studio della tecnologia del bucchero risale agli anni '20 del secolo scorso, quando con il lavoro di DEL VITA (1928) si ipotizza l'impiego di manganese per la colorazione del bucchero, che verrà poi smentito dalle analisi di laboratorio, e si delineano per la prima volta anche importanti caratteri tecnologici, quali la lucidatura delle superfici. Sarà, quindi, il lavoro di LEONI e TRABUCCHI (1962) a gettare le basi fondamentali dello studio tecnologico del bucchero utilizzando un approccio analitico. Anzitutto gli autori hanno determinato come la colorazione del bucchero sia legata all'atmosfera di

cottura riducente, escludendo la presenza di manganese¹, e hanno poi cercato sperimentalmente di stabilire se la colorazione fosse dovuta allo stato di riduzione dell'ossido ferrico (Fe_2O_3) in magnetite (F_3O_4), ma, anche per limiti strumentali, le conclusioni furono parziali. Il dato più interessante che emerge dalla ricerca è la determinazione della presenza di sostanze carboniose derivate dalla combustione e non aggiunte all'impasto ceramico.

Fondamentali le analisi di FRANCAVIGLIA *et al.* (1975) con l'impiego della diffrazione a raggi X (XRD), spettrometria e analisi termogravimetriche su un campione di bucheri datati dalla fine del VII alla fine del VI secolo a.C. I loro risultati hanno dimostrato la bassa percentuale di magnetite e la presenza di sostanze carboniose. Gli autori formularono due interessanti ipotesi sul bucherero, ovvero la possibile preferenza di impasti non calcarei, ricchi di quarzo, e la presenza di sanidino, minerale di origine vulcanica dell'area centro-italica, ritenuto anche questo naturale negli impasti². Anche gli studi di FLAMINI e DE LORENZO FLAMINI (1985) utilizzarono le medesime tecniche analitiche su un campione di argille e bucheri ceretani e cercarono di dimostrare che l'ambiente riducente porta ad una minore porosità delle superfici e che il carbone rimane incombusto, fatto di cui oggi si è certi, e si deposita sulla superficie in presenza di atmosfera ricca di CO_2 . Circa la composizione del bucherero anche FLAMINI e DE LORENZO FLAMINI (1985, 223) suggerirono l'utilizzo di argille non calcaree.

La scuola francese ha compiuto diverse ricerche tramite sezioni sottili e fluorescenza a raggi X (XRF) su vasi presenti nelle collezioni del Louvre, mettendo a confronto il bucherero ceretano di fine VII-prima metà VI secolo a.C. con quello volsiniese di seconda metà VI secolo a.C. (GRAN-AYMERICH *et al.* 1985). Dalle analisi sono emersi alcuni dati interessanti, tra cui l'identificazione di quattro produzioni ceretane, di cui due caratterizzate da argille calcaree (CaO tra 8-15%), e di due produzioni orvietane, una con argilla calcarea ed una con argilla non calcarea.

Il convegno di Milano del 1990 costituisce un altro momento importante per lo studio della produzione del bucherero: il contributo della CUOMO DI CAPRIO (1993) sancisce definitivamente, con prove sperimentali, l'inapplicabilità tecnica dell'aggiunta di polvere di carbone all'argilla per ottenere la colorazione. Indispensabili anche le osservazioni di MANNONI (1993) che ribadisce come il metodo di analisi delle sezioni sottili da solo non sia sempre efficace, a causa dell'uniformità dell'argilla di partenza delle varie produzioni

¹ Naturalmente, come sottolineato dalla CUOMO DI CAPRIO 1993, 217-218, un ciclo termico completo in ambiente riducente in fornace non sarebbe stato possibile per la mancanza di ossigeno, pertanto è riducente solo la cottura del manufatto collocato in un contenitore chiuso con materiale organico.

² FRANCAVIGLIA *et al.* 1975, 228-230 la presenza di sanidino nel bucherero in Etruria viene ritenuta come un'aggiunta di sabbie derivate dall'erosione di tufi trachitici ricchi di feldspati alcalini (Monte Amiata, Vulsini attorno al Lago di Bolsena, Cimini, Sabatini, i Monti della Tolfa). Pertanto si tratta di sanidino nelle varietà potassiche, mentre di albite in quelle sodiche.

in area vulcanica e sottolinea, ad esempio, la presenza di sanidino nel bucchero (MANNONI 1993, 223 ss.; cfr. contra FORTE 1993, 78 circa i bucceri di Marzabotto, in quanto il sanidino è assente nell'ambiente padano). Fondamentale anche il lavoro di BURKHARDT (1991) in cui, tramite sezioni sottili, fluorescenza e diffrattometria a raggi X (XRF e XRD), si è cercato di caratterizzare le singole produzioni dei maggiori centri urbani dell'Etruria meridionale, i quali, a partire dalla seconda metà del VII secolo a.C., producono per il loro fabbisogno interno (NASO 1994). Questi studi hanno dimostrato come per la produzione di bucchero non sia importante l'argilla di partenza quanto la tecnologia di cottura in ambiente fortemente riducente.

Negli anni successivi³ lo studio analitico per determinare tecnologia di produzione e provenienza del bucchero viene integrato con quello di altre classi di materiali, ad esempio a Tarquinia (CUOMO DI CAPRIO 1987; BRUNI *et al.* 2001; CARIATI *et al.* 2001; BRUNI 2006, 2012), Veio (SAVIANO *et al.* 2002; AMBROSINI *et al.* 2009) e Marzabotto (NANNETTI *et al.* 2010)⁴. Ricerche mirate allo studio di provenienza del bucchero, rinvenuto a Mileto, sono state effettuate da TROJSI (2009) tramite XRD e sezioni sottili; simili metodi sono stati impiegati anche per la caratterizzazione del bucchero rinvenuto nel foro di Nora (DE ROSA 2009).

Quindi, lo studio di composizioni mineralogiche finalizzate a determinare le differenze sia nelle composizioni che nelle temperature di cottura della ceramica, utilizzando campioni di argilla per cotture sperimentali in condizioni controllate, diventa un tema predominante. Una lunga serie di studi si è incentrata sulla sperimentazione delle trasformazioni che avvengono in cottura in ambiente ossidante, mentre la tecnica di cottura in ambiente riducente ha ricevuto meno attenzione dal punto di vista archeometrico e ci si è concentrati su alcune specifiche produzioni; si citano ad esempio i lavori di CARIATI *et al.* 2001 sulla vernice nera arcaica di Tarquinia, oppure sulla ceramica padana (NODARI *et al.* 2004), sul bucchero e ceramica grigia di Marzabotto (NANNETTI *et al.* 2010), e sulla ceramica greca (RATHOSSI, PONTIKES 2010).

2. CAMPIONI

Il presente studio intende affrontare, tramite analisi di laboratorio condotte dalla scrivente presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica

³ Un panorama esaustivo dei metodi analitici applicati tra gli anni 1980-2000 allo studio della tecnologia di produzione della ceramica in ambito europeo è in TITE 2008, tuttavia, la ricerca archeometrica in Italia non viene presa in considerazione.

⁴ Per questi centri sono state impiegate rispettivamente le seguenti tecniche analitiche: Tarquinia) sezioni sottili, XRD in polveri, spettroscopia a raggi infrarossi (FT-IR), spettroscopia Mössbauer; Veio) analisi con microscopia elettronica a scansione (SEM), spettrometria a dispersione di energia (EDS), XRF e XRD; Marzabotto) diffrattometria, analisi termica, fluorescenza a raggi X e microscopio elettronico a scansione, oltre ad analisi statistiche.

“G. Natta” del Politecnico di Milano, una visione prospettica diversa su alcuni aspetti tecnologici della produzione di bucchero. Focalizzandosi sulla tecnologia di produzione arcaica del bucchero, sono stati selezionati materiali databili nel corso del VI secolo a.C. e in particolare nella parte finale del secolo, per inquadrare il fenomeno del passaggio fra la tradizione tecnologica del bucchero nero arcaico e le produzioni locali che impiegano soluzioni tecniche e morfologiche diverse, in un’ottica non tanto di una seriazione cronologica, quanto di trasmissione tecnologica. L’analisi è stata compiuta su alcuni reperti provenienti da Orvieto, Perugia, Grotte di Castro per quanto riguarda l’area settentrionale, quindi da Veio e *Fidenae*, mentre a S di Roma sono stati campionati materiali da Segni, Ardea e Pompei. Laddove è stato possibile si sono selezionati malcotti e scarti per una caratterizzazione delle produzioni locali. Si tratta, comunque, di campioni di materiale frammentario, recuperato in contesti eterogenei e non sempre in giacitura primaria, con l’eccezione di alcuni contesti di scavo (Tab. 1). In Fig. 1 sono rappresentate alcune delle forme campionate.

I campioni di Orvieto provengono da contesti non stratificati. Si tratta di frammenti di bucchero nero pesante di tradizione orvietana, di VI secolo a.C., con evidenti tracce di lucidatura superficiale, produzione individuata anche a Campo della Fiera e definito come impasto 1A da Francesca Bellagamba in CAPPONI 2018, 20. Sempre di ambito volsiniese sono i materiali di Grotte di Castro, che provengono da ricognizioni e scavi (per un inquadramento del progetto cfr. CIFANI *et al.* 2012): si tratta sia di bucchero nero arcaico che di bucchero nero pesante, tra cui un frammento di coppa ad orlo arrotondato e vasca emisferica, inquadrabile nella seconda metà del VI secolo a.C.⁵ Sono stati, quindi, presi come campioni di riferimento alcuni frammenti di bucchero da Veio, dove la produzione inizia, come a Tarquinia, subito dopo quella di *Caere* che è collocabile nel primo quarto del VII secolo a.C. Nello specifico i campioni analizzati, frammenti di pareti di forme aperte tra cui un ipercotto, provengono dalle ricognizioni di Ward-Perkins nell’area di Campetti, lungo il lato meridionale della strada per la Porta Nord-Ovest, area 25a (CASCINO *et al.* 2012, 43-44). Scavi recenti, nell’ambito del Progetto Veio condotto dalla Sapienza di Roma, hanno individuato a Piano di Comunità un quartiere artigianale, caratterizzato da diverse fornaci a pianta circolare, a tiraggio verticale, che producono dalla fine del VII secolo, mentre sono smantellate nel corso della seconda metà del VI secolo a.C.⁶

⁵ La coppa con piede ad anello corrisponde al tipo 4 Rasmussen ed è annoverata da TAMBURINI 2004, 210, tav. 11 (tipo 2a, 1-3) nella produzione orvietana a bucchero grigio e datata dal terzo quarto del VI a tutto il V secolo a.C. Tuttavia, a Campo della Fiera tali coppe di bucchero nero, di produzione locale, sono datate alla metà del secolo (CAPPONI 2018, 46-48, tipo XIII.111).

⁶ BARTOLONI *et al.* 2013, 145-146. Si tratta di tre fornaci circolari di piccole dimensioni (diam. 1,30 m) appartenenti al tipo Ia Cuomo di Caprio, che tagliano l’una l’altra, indice di un ciclo di vita piuttosto breve delle singole strutture, la cui camera di combustione era scavata nel banco tufaceo e ricoperta di argilla vetrificata dalle ripetute cotture.

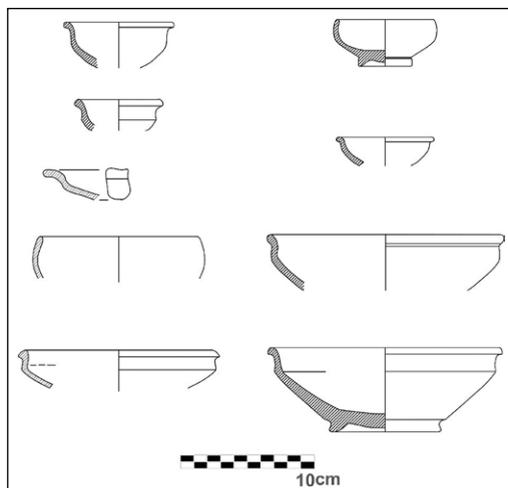


Fig. 1 – Disegni delle principali forme di bucchero analizzate. I frammenti sono relativi a Segni, Ardea e *Fidenae* (disegni dell'autore).

Campione	Sito	Forma
C1	Orvieto	Parete-forma aperta
C2	Orvieto	Parete-forma chiusa
C3	Grotte di Castro	Parete-coppa
C4	Grotte di Castro	Parete-forma aperta
C5	Grotte di Castro	Parete-forma aperta
C6	Veio	Parete-forma aperta
C7	Veio	Parete-ipercolta
C8	Veio	Parete-forma chiusa
C9	Fidenae	Parete-coppa
C10	Fidenae	Parete-forma aperta
C11	Ardea	Parete-scario
C12	Ardea	Parete-forma chiusa
C13	Ardea	Parete-forma aperta
C14	Segni	Parete-forma aperta
C15	Segni	Parete-forma aperta
C16	Segni	Parete-forma chiusa
C17	Pompei	Frammento ansa
C18	Pompei	Frammento piede

Tab. 1 – Elenco dei campioni di bucchero analizzati.

I campioni di *Fidenae* provengono dall'area urbana, nello specifico dagli scavi effettuati nel 1989 alle pendici settentrionali del colle della Borgata Villa Spada, che hanno individuato i resti di un edificio templare (DI GENNARO, CECCARELLI 2012, 216 ss., con bibliografia precedente). Sono stati selezionati frammenti caratterizzati da una superficie nera che presenta una lisciatura a stecca, ma con frattura più chiara, riconducibili alle ciotole a vasca espansa

con orlo ingrossato e distinto, inseribili nel tipo 3 Rasmussen e inquadrabili nella fase della produzione a partire dallo scorcio del VI secolo a.C.

I materiali di Ardea provengono da stratigrafie di riempimento, chiuse alla fine del VI secolo a.C., del tempio B del santuario di *Castrum Inui* e sono stati oggetto di studio della scrivente (CECCARELLI 2018). Si sono campionati alcuni frammenti caratterizzati da una superficie lucida lisciata a stecca, ma con sezioni tendenti al grigio e in particolare si è scelto anche un frammento ipercotto di ciotola con vasca carenata e orlo svasato e ricurvo⁷ (Fig. 2). Sono fondamentali i dati restituiti dalle stratigrafie del santuario costiero perché attestano la presenza di una serie di scarti di bucchero, prodotto con una tecnologia ormai consolidata nel corso della seconda metà del VI secolo a.C., che permette di annoverare Ardea tra i centri produttori, pur non avendo ancora trovato le fornaci.

A Segni sono stati campionati alcuni buccheri provenienti dagli scavi del Segni Project nell'area urbana della città; tali materiali suggeriscono la presenza di un abitato arcaico preesistente all'età della colonia, databile almeno dalla fine del VII secolo a.C. e che perdura per tutto il VI secolo a.C. (CIFARELLI 2017). Anche in questo caso si sono selezionati frammenti di bucchero nero pesante: si tratta di una produzione con pareti piuttosto sottili e lisciatura esterna nera lucida, ma in sezione tendente al grigio. Non sono stati trovati scarti di produzione di questa classe ma l'ipotesi di una produzione locale potrebbe essere presa in considerazione, dato che Segni nel periodo medio-repubblicano sarà un importante centro produttore (STANCO 1988; CIFARELLI *et al.* 2002-2003, 254-256).

Infine i frammenti di bucchero campionati a Pompei, inediti e oggetto di studio della scrivente, provengono dagli scavi del Pompeii Porta Nola Project (KAY *et al.* 2018): si tratta di materiale estremamente frammentario e residuale in strati più tardi, ma interessante per poterne caratterizzare la produzione. Sono stati campionati un frammento di ansa a bastoncino e un frammento di piede ad anello di coppa.

3. TECNICHE ANALITICHE

La principale tecnica analitica impiegata in questo studio per la caratterizzazione dei campioni di bucchero è la diffrazione a raggi X su polveri (XRPD) che consente di identificare e misurare la concentrazione delle fasi cristalline presenti nel campione. La composizione mineralogica è determinata in primo luogo dalla materia prima di partenza e poi dall'atmosfera e dalla temperatura di cottura. I profili di diffrazione sono stati misurati mediante uno strumento Bruker D8 Advance, con l'impiego di radiazione Cu-K α e di

⁷ La forma, tipo 1 248, 249 Rasmussen, è datata alla prima metà del VI secolo a.C. ma la produzione ad Ardea perdura fino alla fine del secolo in alcune varianti: con vasca carenata profonda e con carena poco accentuata ed orlo svasato (CECCARELLI 2018, 262, fig. 1, n. 10, fig. 2, n. 11).



Fig. 2 – Esempio di bucchero di Ardea e di scarto di ciotola (foto dell'autore).

un monocromatore a grafite, con un intervallo di scansione di $0.02^\circ 2\theta$ e 12 secondi di conteggio per ogni step.

I risultati (Tab. 3) sono stati quantificati mediante il metodo RIETVELD (1969), un algoritmo che permette il raffinamento dei parametri strutturali e cristallografici dei campioni, consentendo la quantificazione delle fasi presenti (cfr. anche COMODI *et al.* 2015, 111). A tal fine è stato utilizzato il software open source Profex, interfaccia grafica di BGMN (<https://profex.doebelin.org/>; DÖBELIN, KLEEBERG 2015), che consente, tramite l'uso di uno standard (ZnO) in percentuale definita al 10% in peso del totale di ogni campione, la determinazione della percentuale delle fasi cristalline presenti, in aggiunta alla quantificazione della fase amorfa. In questo lavoro, pertanto, pur non avvalendosi di uno studio qualitativo preliminare tramite sezioni sottili, si è determinata quantitativamente la composizione mineralogica dei campioni che, purtroppo, non trova riscontri con precedenti analisi di diffrazione, in quanto questa tecnica di analisi applicata al bucchero è stata impiegata solamente dal punto di vista qualitativo, con l'eccezione del contributo di AMBROSINI *et al.* 2009, 92, tab. 1, in cui è stata effettuata un'analisi XRD semi-quantitativa su sette campioni di Veio, tra cui uno di bucchero.

I campioni sono stati sottoposti anche ad analisi termo-gravimetriche con un calorimetro DTA-TG SEIKO 6300, in flusso d'aria nell'intervallo di temperature da 25° a 1000° con una velocità di riscaldamento di 10° al minuto per quantificare la perdita % (LOI) in peso subita dal campione in determinati intervalli di temperatura. L'analisi chimica dei materiali è stata effettuata, quale indagine preliminare, con il metodo della fluorescenza a raggi X, una tecnica ormai consolidata, impiegando Bruker Tracer III-SD portatile in modalità statica, gli spettri sono stati misurati a 40keV e $10.70\mu\text{A}$ per 30 secondi e quantificati con calibrazione realizzata *ad hoc* in Tab. 2 (CECCARELLI *et al.* 2016).

Campione numero	Sito	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
C1	Orvieto	5,25	12,01	4,88	9,39	66,69	1,46
C2	Orvieto	5,09	12,83	1,71	9,72	75,35	1,82
C3	Grotte di Castro	4,48	15,33	2,10	9,03	62,17	1,35
C4	Grotte di Castro	4,22	11,89	5,96	9,33	65,77	1,24
C5	Grotte di Castro	3,94	12,87	1,12	10,90	61,38	1,50
C6	Veio	4,06	12,43	0,68	7,72	60,91	1,16
C7	Veio	3,74	9,55	1,06	6,75	52,15	1,00
C8	Veio	3,35	11,01	0,39	7,09	66,93	0,89
C9	Fidenae	3,46	12,04	6,15	8,42	50,46	1,02
C10	Fidenae	3,23	10,03	7,00	6,27	59,09	0,77
C11	Ardea	2,12	6,15	11,95	5,71	48,86	0,60
C12	Ardea	3,53	6,03	14,72	5,47	43,05	0,76
C13	Ardea	2,38	10,53	5,20	6,83	47,16	0,78
C14	Segni	2,45	11,71	6,52	7,36	51,70	0,74
C15	Segni	3,11	8,85	1,70	6,63	41,49	1,16
C16	Segni	3,39	7,18	6,57	8,22	50,73	0,95
C17	Pompei	3,18	8,06	5,73	6,22	49,58	0,66
C18	Pompei	3,05	9,69	2,03	6,70	52,49	0,56

Tab. 2 – Risultati delle analisi XRF in % sui maggiori elementi.

Sono stati impiegati diversi metodi statistici per l'analisi dei risultati archeometrici, in dettaglio metodi bivariati, ovvero quello della regressione lineare con i minimi quadrati (Ordinary Least Squares) per verificare l'esistenza di una correlazione tra la concentrazione in peso degli elementi presenti nelle analisi XRF. Il metodo deriva la retta di regressione che interpola uno scatter di punti minimizzando la somma dei quadrati delle distanze dei punti stessi dalla retta. Lo studio del fenomeno ha lo scopo di suggerire quale dei valori può essere interpretato come variabile indipendente (x) e quale come variabile dipendente (y). Per calcolare il coefficiente di correlazione dei campioni è necessario determinare la covarianza dei valori prescelti e le relative deviazioni standard.

Naturalmente, si sono usati anche metodi statistici di tipo multivariato, quali la Principal Component Analysis, tecnica che permette di valutare le correlazioni tra più variabili, ovvero la concentrazione di tutti gli elementi in percentuale di peso. Tale metodo è stato applicato anche per i materiali di Tarquinia e Marzabotto (cfr. CARIATI *et al.* 2001, 526 e NANNETTI *et al.* 2010, 422 ss.). Il software freeware impiegato per le analisi statistiche è Past 3.X, sviluppato dal Museo di Storia Naturale dell'Università di Oslo (HAMMER *et al.* 2001).

4. RISULTATI E DISCUSSIONE DEI DATI

I risultati dell'analisi XRD (Tab. 3) hanno messo in evidenza come le fasi predominanti siano sempre costituite da quarzo, ortoclasio e plagioclasti in quantità variabile, con la presenza di albite in maniera costante, mentre l'anortite è talvolta assente nei campioni privi di carbonati nei materiali di partenza, che sono certamente molto diversi per l'impiego anche di argille ricche di carbonati, come emerge chiaramente anche dalle analisi XRF di

Campione numero	Sito	Quarzo	Calcite	Albite	Micro-clino	Anortite	Illite	Clorite	Biotite	Cristo-balite	Magne-tite	Gehle-nite	Diopside	Sanidino	Ercinite	Amorfo
C1	Orvieto	29,89	3,09	7,66	5,77	6,55	9,65		4,58	0,53			2,53	2,91	0,42	26,43
C2	Orvieto	38,55		8,20	6,33	6,25				1,03				6,11	4,25	29,28
C3	Grotte di Castro	35,14		10,06	4,73	4,19	22,51		6,57	2,30				3,44		11,07
C4	Grotte di Castro	31,34		9,21	6,25	5,79			5,48				7,21	3,50	3,69	27,52
C5	Grotte di Castro	28,61		9,47	6,01	5,75	20,25	2,91	3,92	0,63				3,52		18,93
C6	Veio	37,02		10,05	10,17		4,45		3,87					6,25	1,10	27,09
C7	Veio	32,05		10,23	10,57		6,72		3,42					6,03	1,03	29,94
C8	Veio	34,10		10,63	10,08		15,48	2,04	2,68		1,38			5,14		18,47
C9	Fidenae	30,09	3,16	5,58	6,00	2,80	21,42		5,33		0,62			6,37		18,62
C10	Fidenae	28,62	5,30	6,53	6,61	3,67	11,41		5,42			0,57		5,50		26,37
C11	Ardea	25,96	7,60	5,31	9,16	7,97	8,90		3,52			3,04	2,17	6,00		20,37
C12	Ardea	27,58	8,07	5,20	8,50	6,60	14,51		5,50					5,33		18,71
C13	Ardea	29,19	1,08	5,34	8,96	5,68	9,26		3,92				2,64	5,31	0,55	28,06
C14	Segni	27,42	2,96	5,44	6,65	4,74	20,52	2,99	3,37		1,10			4,95		19,87
C15	Segni	30,87		6,23	7,78		14,25	4,19	6,68					5,02		24,97
C16	Segni	30,27	1,16	5,99	7,72	4,27	9,74		4,52		1,02	4,89		5,02		25,40
C17	Pompei	25,24	3,37	8,16	7,48	4,75	11,07		8,75			1,02		5,10		25,04
C18	Pompei	36,01		6,51	10,88	3,55	1,37		4,93					6,51	1,07	29,14

Tab. 3 – Analisi XRD dei campioni di bucchero. I valori sono espressi in %.

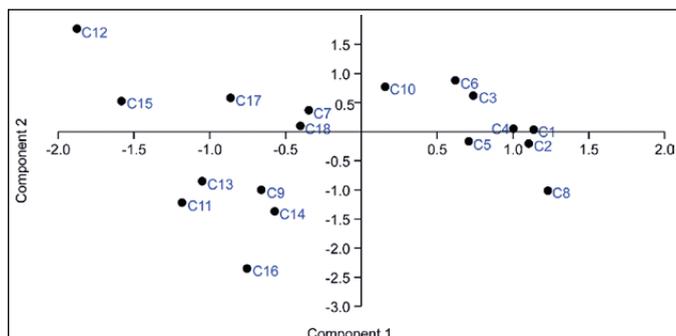


Fig. 3 – PCA dei campioni di bucchero analizzati.

BURKHARDT (1991). Naturalmente, occorre sottolineare che la definizione di argille calcaree, ovvero quelle argille contenenti una determinata quantità di ossido di calcio, varia in letteratura. CUOMO DI CAPRIO (2007, 92), ad esempio, considera argilla calcarea a partire dal 2% di CaO, mentre OLCESE (2003, 19) per le ceramiche comuni considera una quantità superiore al 7%-8%. Per questo studio verrà considerata una percentuale > 2,5% di CaO.

Nella maggior parte dei campioni, i minerali argillosi non sono completamente decomposti e si nota una netta prevalenza di argille illitiche, talvolta anche con clorite. È costante la presenza della biotite, che come il sanidino è tipica dei tufi vulcanici a matrice trachitica. Infatti, i campioni provengono da

aree della Provincia Magmatica Romana, una fascia di grandi vulcani (Vulsini, di Vico, Sabatini e Colli Albani); Orvieto e il lago di Bolsena appartengono ai vulcani Vulsini, che sono formati da tufi (ignimbriti) dominanti, minori le lave con composizione alcalino-potassica, caratterizzate dalla presenza di biotite e sanidino (PECCERILLO 2017, 83) e pomici trachitiche. Un'ulteriore osservazione circa il buccero di area volsinese (campioni C1-C5) è la presenza di cristobalite, un polimorfo del quarzo che, in associazione al sanidino, è tipico delle rocce vulcaniche effusive (per Veio cfr. AMBROSINI *et al.* 2009, 84-85). Le lave della zona dei Colli Albani, invece, sono povere di silicio e ricche di potassio, come si osserva per i campioni di Ardea e Segni, che hanno minore quantità di quarzo. Invece, anche nei bucceri di Pontecagnano MANNONI (1993, 223) individua la presenza di sanidino e augite, tipici dei tufi vulcanici a matrice trachitica, dati che sono compatibili con i campioni di Pompei e per i quali rimane dubbia una produzione locale per l'esiguità dei dati disponibili.

L'analisi PCA, che è stata effettuata su una matrice di dati relativi ai campioni presi in esame, utilizzando come variabili le concentrazioni in peso degli ossidi degli elementi in Tab. 2, dimostra la diversa provenienza dall'area vulcanica della Provincia Magmatica Romana del materiale di partenza con cui sono stati prodotti i materiali campionati. Si osserva la pertinenza ai vulcani Vulsini, di Vico e Sabatini dei campioni di Orvieto (C1-C2), Grotte di Castro (C3-C4-C5), Veio (C6-C8) e *Fidena* (C10), rispetto ai campioni prodotti con argille provenienti da Colli Albani, ovvero quelli di Ardea (C11-C13) e Segni (C14-C16). È interessante notare come il campione (C9) da *Fidena* ricada nel medesimo gruppo, suggerendone un'area di produzione probabilmente non locale (Fig. 3).

5. TEMPERATURE E TECNOLOGIA DI COTTURA

I risultati delle analisi XRD mostrano come i campioni siano costituiti da fasi mineralogiche comuni presenti nei materiali di partenza, anche se in quantità differenti. Una differenza sostanziale che emerge dalle analisi riguarda il contenuto di calcite e quello di amorfo. La fase amorfa, che varia dall'11% al 30%, dipende dalla temperatura di cottura raggiunta, in quanto si origina da un rapido raffreddamento della componente fusa all'interno dell'impasto che è dipendente a sua volta dalla temperatura di cottura. Quindi, all'aumentare della temperatura aumenta la quantità di fuso che dà origine alla frazione amorfa. Si deduce, quindi, che una parte dei campioni analizzati con fase amorfa >25% sono stati cotti a temperature elevate, superiori a 850°C.

I campioni C3-C5 da Grotte di Castro e il campione C8 da Veio sono prodotti con materiali di partenza non-calcarei e caratterizzati esclusivamente da quarzo, da minerali argillosi oltre il 20% (illite, biotite) e per la parziale deidrossilazione della clorite, hanno raggiunto temperature di cottura poco superiori a 750°C, quindi non si possono fare considerazioni ulteriori, tranne

che l'ambiente fortemente riducente ha permesso di ottenere buoni prodotti con temperature relativamente basse.

I campioni C12 da Ardea, C9 da *Fidenae* e C14 da Segni contengono il 3-8% di calcite che, a temperature di cottura oltre 750°C avrebbe dovuto completare il processo di decomposizione. Tuttavia, sia l'ambiente di cottura riducente che la granulometria hanno un'influenza sulla temperatura di trasformazione della calcite in CaO e CO₂ che, con la decomposizione dei fillosilicati, porta alla formazione di alluminosilicati di calcio, ovvero gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇) (Fig. 4) intorno agli 850°C (RATHOSSI, PONTIKES 2010). Quindi, la presenza della calcite, tra 3%-7,6%, insieme a gehlenite nei campioni cotti a temperature oltre gli 850°C può essere spiegata con il fatto che la quantità di calcite poteva essere in eccesso rispetto ai silicati (come probabilmente nello scarto C11 da Ardea e C17 da Pompei) e non sia stata mantenuta abbastanza a lungo la temperatura per completarne la trasformazione (FABBRI *et al.* 2014, 1902).

Come dimostrato da HEIMANN e MAGGETTI (1981) la gehlenite è una fase meta-stabile, soprattutto in condizioni umide di giacitura dei materiali, pertanto la sua decomposizione in fase post-deposizionale porta alla formazione di calcite secondaria. La termogravimetria permette di stabilire la natura della calcite in quanto, in questa analisi, la fase di neo-formazione ha una temperatura di de-carbonatazione a 750°C, rispetto alla calcite primaria che decompone a 800°C (FABBRI *et al.* 2014, 1096-1097).

In Fig. 5 è proposta la derivata della curva (DTG) che presenta dei picchi le cui aree sono proporzionali alla variazione di peso del campione. Emerge chiaramente come la calcite presente nel campione C12 da Ardea sia da considerarsi primaria e come il vaso sia stato cotto a temperature intorno a 750°C, mentre la calcite dei campioni C9 da Segni e C14 da *Fidenae* è da considerarsi secondaria formata in fase post-deposizionale (simili conclusioni circa la neo-formazione di calcite nella ceramica romana da Montelabate, PG sono in CECCARELLI *et al.* 2018).

Nei campioni calcarei C1 di Orvieto e C11-13 di Ardea si osserva la presenza di pirosseni, in questo caso diopside (CaMgSi₂O₆), fase che indica una temperatura di cottura di circa 950°C, formandosi dalla reazione tra silicati e carbonati (EL OUAHABI *et al.* 2015, 411). Si osserva, inoltre, come nel gruppo di campioni presi in esame gli ossidi di ferro siano pressoché assenti in forma di magnetite, come notato anche da FRANCAVIGLIA *et al.* 1975, probabilmente sia a causa della bassa cristallinità della fase che della materia prima poco ricca di ferro, con l'eccezione dei campioni volsiniesi.

Frequente, invece, la formazione di ercinite (FeAl₂O₄), alluminato di ferro ridotto, che significa esposizione ad atmosfera di cottura riducente mantenuta a temperatura per l'intero ciclo. La presenza di ercinite è stata riscontrata anche sulla superficie della ceramica a vernice nera arcaica non calcarea di Tarquinia, cotta a temperature sino a 1000°C in atmosfera riducente (CARIATI *et al.* 2001,

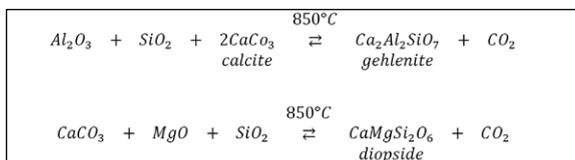


Fig. 4 – Le trasformazioni in cottura di materiali calcarei.

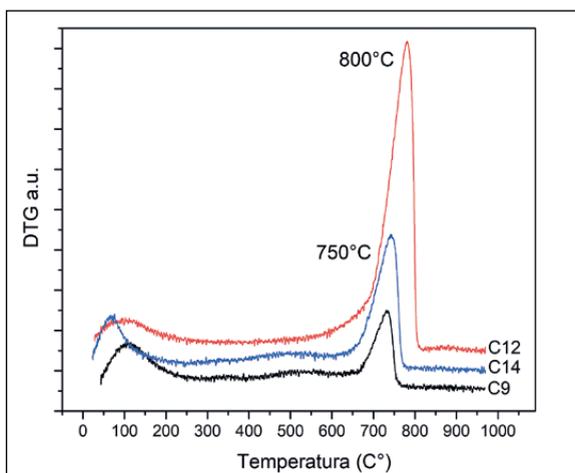


Fig. 5 – Termogravimetria DTG di campioni di buccero.

532-533). Similmente tracce di ercinite sono state riscontrate sui bucceri di Marzabotto sempre con materiali di partenza non calcarei (NANNETTI *et al.* 2010, 430). Dall’analisi statistica delle quantità in percentuale di Al_2O_3 e Fe_2O_3 , applicando il metodo di regressione lineare con i minimi quadrati, si è ottenuto un valore del coefficiente di correlazione di 0,82 e il diagramma di dispersione, riportato in Fig. 6, suggerisce l’esistenza di una relazione lineare tra i caratteri osservati. Si evince, quindi, che il rapporto tra i due ossidi nei campioni ($\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 10\%$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 6,5\%$) possa determinare la formazione di ercinite, quando cotti a temperature elevate: la presenza di tale fase si osserva, infatti, nei campioni da Orvieto e Grotte di Castro (C1-C2-C4) e in quelli da Veio (C6-C7), Ardea (C13) e Pompei (C18).

Tuttavia, la presenza di calcite, in quantità elevate a temperature oltre gli 850°C , sembra interagire con la formazione degli ossidi di ferro in atmosfera riducente, come osservato su argille greche (MANIATIS *et al.* 1993, 780). Quindi, si deduce che nei campioni analizzati la quantità di ercinite è ridotta nei campioni ricchi di calcite (0,42%-0,55%), mentre per i campioni

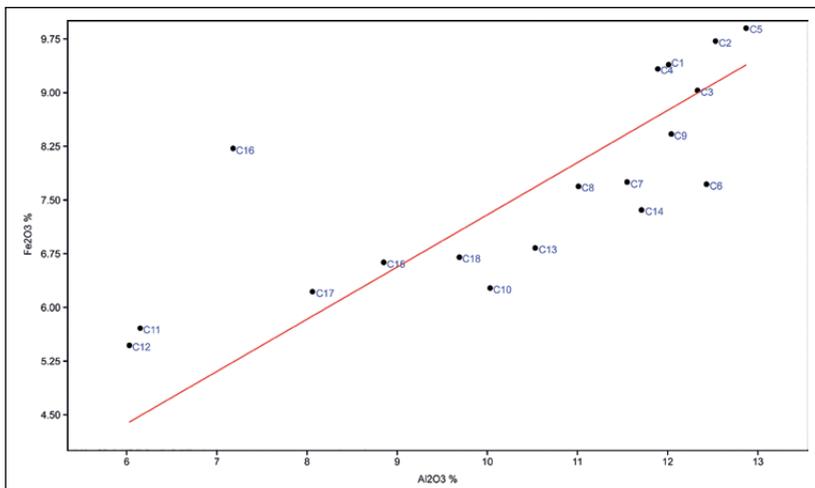


Fig. 6 – Diagramma di dispersione del rapporto Al₂O₃ - Fe₂O₃ nei campioni analizzati.

non-calcarei la quantità di ercinite varia da a 1,03% a 4,25% con un aumento della fase vetrosa di amorfo.

Questi risultati permettono una stima della temperatura di cottura del campione C2 di Orvieto oltre 950°C.; la stessa temperatura di cottura potrebbe essere ipotizzata anche per campione C4 da Grotte di Castro in quanto, similmente al precedente, mostra una completa deidrossilazione di illite e biotite che avviene intorno ai 950°C: cfr. anche MARITAN *et al.* 2006, 7 – e la decomposizione della calcite (il materiale di partenza conteneva il 6% di CaO), che hanno portato alla formazione di diopside (7,2%) ed ercinite (3,7%), con conseguente inizio di un processo di vetrificazione della superficie.

Mentre la presenza di ossidi di ferro ridotto può avere un'influenza sulla colorazione, come osservato da BRUNI (2012) sui bucceri di Tarquinia, il colore delle superfici può essere collegato anche al contenuto di sostanza organica carboniosa, la cui presenza sul bucchero di Veio è stata riscontrata da SAVIANO *et al.* (2002, 209). Per verificare la presenza di organico si sono effettuate analisi termogravimetriche e, nei campioni presi in esame, è possibile riscontrare una perdita in peso, dovuta all'ossidazione dell'organico (MARITAN *et al.* 2006, 3) nell'intervallo tra 250°C e 450°C, che varia da 0,52 a 3,18%, come riscontrabile in Tab. 4. Il campione C6 da Veio è l'unico a mostrare una perdita significativa dell'acqua igroscopica residua nell'impasto, pari al 19,19% in peso. Nei campioni calcarei si hanno perdite in peso, nell'intervallo tra 700°C e 850°C, comprese tra 1,6e 14% dovute alla decomposizione dei carbonati. La perdita maggiore è nel C12 di Ardea, visibile anche in Fig. 5.

Campioni	Perdita in peso totale	Perdita acqua igroscopica	250°C-450°C	700°C-850°
C1	10,53	2,13	2,13	4,79
C2	0,61	0,05	0,05	-
C3	7,71	2,43	2,43	1,64
C6	21,53	19,19	1,22	-
C7	6,46	1,73	1,73	-
C11	19,58	2,38	2,38	12,01
C12	18,85	1,55	1,55	14,24
C13	14,45	3,10	3,10	8,26
C14	14,66	3,06	3,06	4,86
C16	15,77	3,18	3,18	8,33
C17	8,74	1,62	1,62	4,07

Tab. 4 – Termogravimetria, perdite in peso (%) del bucchero analizzato.

I dati sono confrontabili con i risultati ottenuti sui bucceri di Marzabotto, in cui sono state riscontrate percentuali di perdita in peso della sostanza organica nei bucceri neri utilizzando il medesimo intervallo di temperatura con valori che vanno da 1,58% a 4,23%, a seconda anche della porosità del manufatto (NANNETTI *et al.* 2010, 432), mentre nella ceramica grigia questi valori sono molto scarsi (tra 0,80% e 0,20%), indice questo della tecnologia di cottura.

6. CONCLUSIONI

Si conclude che il bucchero analizzato è caratterizzato da una certa variabilità produttiva e tecnologica nella seconda metà del VI secolo a.C., in quanto cotto a temperature comprese tra i 750°C e 950°C, forse per periodi di tempo non sempre ottimali. I prodotti, con l'eccezione di due campioni ipercotti, erano, comunque, di buona qualità. Tramite le analisi condotte in questo studio è possibile delineare alcune caratteristiche produttive del bucchero preso in esame:

- In letteratura le argille di partenza di produzione di questa classe sono ritenute prevalentemente non calcaree. È il caso di Veio, in cui il bucchero è risultato essere prodotto con argille non calcaree sia in analisi precedenti (cfr. ad es. SAVIANO *et al.* 2002, 209) sia in questo studio. Invece, con l'aumentare del numero di analisi a disposizione si può affermare, come nel caso di Tarquinia (la cui produzione è contrassegnata da una materia prima in cui il CaO è sostanzialmente presente: BRUNI 2012, 422), che gli artigiani realizzassero prodotti di buona qualità anche con argille calcaree.
- Il colore delle superfici può essere verosimilmente collegato al contenuto di sostanza organica, la cui presenza è costante nei campioni, come emerge dalle analisi di questo studio.
- La formazione degli ossidi di ferro ridotto in forma di magnetite è marginalmente presente nei campioni cotti a temperature relativamente basse

(750°-800°C). Si è, invece, riscontrata la presenza di ercinite in alcuni campioni che è indice di temperature di cottura oltre i 950°C. Fondamentale l'analisi statistica della regressione lineare con i minimi quadrati che ha permesso di verificare l'esistenza di una correlazione tra la concentrazione in peso di alluminio e ferro per la formazione di questa fase.

– La tecnologia di cottura del bucchero preso in esame, in ambiente fortemente riducente, è caratterizzata generalmente da temperature elevate per la formazione di pirosseni. Quindi, si ipotizza che la produzione di seconda metà del VI secolo a.C. potesse raggiungere in maniera piuttosto costante temperature di cottura tra 850°C e 950°C.

Nello specifico delle singole produzioni, pur consapevoli delle problematiche legate ad una certa uniformità dei materiali di partenza da aree del vulcanesimo romano-laziale, le analisi statistiche multivariate sulle percentuali in peso degli elementi presenti hanno permesso di individuare la diversa area di provenienza dei frammenti analizzati. In aggiunta, le analisi XRD hanno dimostrato nel bucchero volsiniese la presenza di cristobalite, che ha permesso di delimitarne meglio l'area di produzione: naturalmente, occorrerà aumentare il numero di campioni per poterlo definire un marker certo di tale produzione. Un'altra area produttiva di bucchero ben caratterizzata e delineata per la prima volta è quella di Ardea, che è contraddistinta dall'impiego di argille fortemente calcaree, di origine marina, che sono più povere di silicati. Quindi, per poter ottenere prodotti con una buona superficie le temperature di cottura sono state necessariamente elevate, tuttavia le sezioni rimangono sempre tendenti al grigio. Simili osservazioni si possono fare su alcuni campioni di *Fidenae* e Segni, caratterizzati da materiali di partenza dei Colli Albani, ma non si sono ottenuti dati uniformi che possano caratterizzarne le produzioni locali. Infine, per i bucceri di Pompei sarà necessario ampliare il numero dei campioni per determinarne la produzione ma si osserva, comunque, una capacità tecnologica di cottura a temperature di ~950°C.

LETIZIA CECCARELLI

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta"
Politecnico di Milano
letizia.ceccarelli@polimi.it

Ringraziamenti

Ringrazio per avermi affidato lo studio dei materiali: la Dott.ssa Luana Cenciaioli, Direttrice del Museo Archeologico di Perugia, per Orvieto; il Dott. Gabriele Cifani per Grotte di Castro; il Prof. Christopher Smith per Veio e Segni; il Dott. Francesco di Gennaro per *Fidenae*; il Dott. Francesco Di Mario per Ardea; il Dott. Francesco Maria Cifarelli per Segni; il Dott. Stephen Kay, il Dott. Llorenz Alapont Martin e la Dott.ssa Rosa Albiach per Pompei.

BIBLIOGRAFIA

- AMBROSINI L., ARGENTIERI A., BELELLI MARCHESINI B., FELICI A.C., GENEROSI A., GIAMPAOLO C., LO MASTRO S., PACI B., PIACENTINI M., ROSSI ALBERTINI V., VENDITTELLI M. 2009, *Studio archeometrico su ceramiche rinvenute nello scavo di Piano di Comunità a Veio*, in S. GUALTIERI, B. FABBRI, G. BANDINI (eds.), *Le classi ceramiche: situazione degli studi, X Giornata di archeometria della ceramica (Roma 2006)*, Bari, Edipuglia, 83-97.
- BARTOLONI G., ACCONCIA V., BELELLI MARCHESINI B., BIAGI F., CERASUOLO O., NERI S., PITZALIS F., PULCINELLI L., SARRACINO D. 2013, *Progetto Veio: novità dalle ultime campagne di scavo*, «Scienze dell'Antichità», 19, 1, 133-156.
- BONGHI JOVINO M. (ed.) 1993, *Produzione artigianale ed esportazione nel mondo antico. Il bucchero etrusco. Atti del Colloquio internazionale (Milano 1990)*, Milano, Edizioni ET.
- BRUNI S. 2006, *Le analisi chimiche nello studio dei materiali ceramici di Tarquinia*, in M. BONGHI JOVINO (ed.), *Tarquinia e le civiltà del Mediterraneo. Convegno internazionale (Milano 2004)*, Milano, Cisalpino, 377-380.
- BRUNI S. 2012, *Le analisi chimiche nello studio dei materiali ceramici*, in M. BONGHI JOVINO, G. BAGNASCO GIANNI (eds.), *Tarquinia. Il santuario dell'Ara della Regina. I templi arcaici*, Roma, L'Erma di Bretschneider, 421-422.
- BRUNI S., BAGNASCO GIANNI G., CARIATI F. 2001, *Spectroscopic characterization of Etruscan depurata and impasto pottery from the excavation at Pian Di Civita in Tarquinia (Italy): A comparison with local clay*, in I.C. DRUC (ed.), *Archaeology and Clays*, Oxford, British Archaeological Report, 27-38.
- BURKHARDT K. 1991, *Petrographische und geochemische Untersuchungen an etruskischer Bucchero-Keramik von den Fundorten Chiusi, Orvieto, Vulci, Tarquinia, Allumiere, Tolfa, Cerveteri, Ceri, Veji Und Rom*, München, Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie der Ludwig-Maximilians-Univ.
- CAPPONI F. 2018, *Velzna. Lo scavo Campo della Fiera di Orvieto, i buccheri*, Roma, L'Erma di Bretschneider.
- CARIATI F., BRUNI S., FERMO P. 2001, *Sezione tecnologica*, in M. BONGHI JOVINO, G. BAGNASCO GIANNI, S. BUSINARO (eds.), *Tarquinia: scavi sistematici nell'abitato. Campagne 1982-1988. I Materiali*, 2, Roma, L'Erma di Bretschneider, 525-536.
- CASCINO R., DI GIUSEPPE H., PATTERSON H.L. 2012, *Veii. The Historical Topography of the Ancient City. A Restudy of John Ward-Perkins's Survey*, London, British School at Rome.
- CECCARELLI L. 2018, *I materiali arcaici*, in M. TORELLI, E. MARRONI (eds.), *Il santuario di Iunus alla foce del Fosso dell'Incastro*, Roma, Giorgio Bretschneider Editore, 257-272.
- CECCARELLI L., BELLOTTO M., CARUSO M., CRISTIANI C., DOTELLI G., GALLO STAMPINO P., GASTI G., PRIMAVESI L. 2018, *Characterisation of clays and technology of Roman ceramic production*, «Clay Minerals», 53, 413-429.
- CECCARELLI L., ROSSETTI I., PRIMAVESI L., STODDART S. 2016, *Non-destructive method for the identification of ceramic production by portable X-rays Fluorescence (pXRF). A case study of amphorae manufacture in central Italy*, «Journal of Archaeological Science: Reports», 10, 253-262.
- CIFANI G., CECCARELLI L., STODDART S. 2012, *Exploring a frontier area in Etruria, the Civita di Grotte di Castro survey*, in G. CIFANI, S. STODDART (eds.), *Landscape, Ethnicity and Identity in the Archaic Mediterranean Area*, Oxford, Oxbow Books, 144-162.
- CIFARELLI F.M. 2017, *Segni ed il suo territorio dalla nascita dell'abitato alla colonia di Tarquinio*, in P.S. LULOF, C. J. SMITH (eds.), *The Age of Tarquinius Superbus. Central Italy in the Late 6th century BC. Proceedings of the Conference The Age of Tarquinius Superbus, a Paradigm Shift? (Rome 2013)*, Leuven, Peeters, 291-300.
- CIFARELLI F.M., AMBROSINI L., NONNIS D. 2002-2003, *Nuovi dati su Segni medio-repubblicana: a proposito di un nuovo pocolom dall'acropoli*, «Rendiconti della Pontificia Accademia Romana di Archeologia», 75, 245-325.
- COMODI P., GENTILI S., BUCCIANTI A., MARIOTTI R., ZUCCHINI A. 2015, *Ceramica da cucina*

- ossidante e ceramica comune calcarea: analisi archeometriche*, in V. PEINADO ESPINOSA, M. BERGAMINI, S. SIMONI (eds.), *Scoppio V, I materiali, ceramiche comuni*, Roma, Edizioni Quasar, 107-115.
- CUOMO DI CAPRIO N. 1987, *Tecniche analitiche applicate a campioni ceramici di Tarquinia*, in M. BONGHI JOVINO, C. CHIAROMONTE TRERÉ (eds.), *Tarquinia, ricerche, scavi e prospettive, Atti del Convegno internazionale di studi La Lombardia per gli Etruschi (Milano 1986)*, Roma, Edizioni ET, 111-127.
- CUOMO DI CAPRIO N. 1993, *Annotazioni tecniche circa la cottura del bucchero*, in BONGHI JOVINO 1993, 217-221.
- CUOMO DI CAPRIO N. 2007, *Ceramica in archeologia 2. Antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine*, Roma, L'Erma di Bretschneider.
- DE ROSA B. 2009, *Le analisi archeometriche sulla ceramica greca ed etrusca*, in J. BONETTO, G. FALEZZA, A.R. GHIOTTO (eds.), *Nora. Il foro romano: storia di un'area urbana dall'età fenicia alla tarda antichità, 1997-2006*, Padova, Dipartimento di Archeologia, Università degli Studi di Padova, 73-96.
- DEL VITA A. 1927, *Osservazioni sulla tecnologia del bucchero*, «Studi Etruschi», 1, 187-194.
- DI GENNARO F., CECCARELLI L. 2012, *Fidenae. Santuari urbani e del territorio*, in E. MARRONI (ed.), *Sacra nominis Latini. I santuari del Lazio arcaico e repubblicano. Atti del Convegno internazionale (Roma 2009)*, Napoli, Loffredo, 211-226.
- DÖBELIN N., KLEEBERG R. 2015, *Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN*, «Journal of Applied Crystallography», 48, 1573-1580.
- EL OUAHABI M., DAOUDI L., HATERT F., FAGEL N. 2015, *Modified mineral phases during clay ceramic firing*, «Clays and Clay Minerals», 63, 404-413.
- FABBRI B., GUALTIERI S., SHOVAL S. 2014, *The presence of calcite in archaeological ceramics*, «Journal of the European Ceramic Society», 34, 1899-1911.
- FLAMINI A., DE LORENZO FLAMINI P. 1985, *Discrimination between Etruscan pottery and recent imitations by means of thermal analyses*, «Archaeometry», 27, 218-224.
- FORTE M. 1993, *Qualche esempio di classificazione di immagini digitalizzate. A proposito del bucchero di Marzabotto*, in BONGHI JOVINO 1993, 73-83.
- FRANCAVIGLIA M., MINARDI M., PALMIERI A. 1975, *Comparative study of various samples of Etruscan bucchero by x-ray diffraction, x-ray spectrometry and thermoanalysis*, «Archaeometry», 17, 223-231.
- GRAN-AYMERICH J.M.J. 2017, *Les vases de bucchero: Le monde étrusque entre Orient et Occident*, Roma, L'Erma di Bretschneider.
- GRAN-AYMERICH J.M.J., LAHANIER C., GAUTIER J., DUVAL A., MALFOY J.-M., BOYER C. 1985, *Sur deux groupes de bucchero examinés au Louvre*, «Mélanges de l'Ecole française de Rome. Antiquité», 97, 611-638.
- HEIMANN H.B., MAGGETTI M. 1981, *Experiments on simulated burial of calcareous terra sigillata (mineralogical change). Preliminary results*, in M.J. HUGHES (ed.), *Scientific Studies in Ancient Ceramics*, London, British Museum Occasional Paper 19, 163-177.
- HAMMER, Ø., HARPER, D.A.T., RYAN, P.D. 2001, *PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis*, «Palaeontologia Electronica», 4,1, 1-9.
- KAY S., ALAPONT MARTIN L., ALBIACH R. 2018, *Pompeii: Porta Nola Necropolis Project (Comune di Pompei, Provincia di Napoli, Regione Campania)*, «Papers of the British School at Rome», 86, 313-316.
- LEONI M., TRABUCCHI C. 1962, *Alcuni dati tecnici sulla colorazione nera dei bucceri etruschi*, «Studi Etruschi», 30, 257-266.
- MAGGETTI M., NEURURER C., RAMSEYER D. 2011, *Temperature evolution inside a pot during experimental surface (bonfire) firing*, «Applied Clay Science», 53, 500-508.
- MANIATIS Y., SIMOPOULOS A., KOSTIKAS A., PERDIKATSI V. 1983, *Effect of reducing atmosphere on minerals and iron oxides developed in fired clays. The role of Ca*, «Journal of the American Ceramic Society», 66, 773-781.

- MANNONI T. 1993, *Il termine "bucchero" visto alla luce delle analisi microscopiche in sezione sottile*, in BONGHI JOVINO 1993, 223-227.
- MARITAN L., NODARI L., MAZZOLI C., MILANO A., RUSSO U. 2006, *Influence of firing conditions on ceramic products: Experimental study on clay rich in organic matter*, «Applied Clay Science», 31, 1-15.
- NANNETTI M.C., MINGUZZI V., ZANTEDESCHI E., ESQUILINI E. 2010, *Le analisi archeometriche*, in E. GOVI, G. SASSATELLI (eds.), *Marzabotto. La casa 1 della Regio IV, insula 2*, Bologna, Ante Quem, 421-437.
- NASO A. 2004, *Introduzione*, in A. NASO (ed.), *Appunti sul bucchero. Atti delle giornate di studio*, Firenze, All'Insegna del Giglio, 7-16.
- NODARI L., MARITAN L., MAZZOLI C., RUSSO U. 2004, *Sandwich structures in the Etruscan-Padan type pottery*, «Applied Clay Science», 27, 119-128.
- OLCESE G. 2003, *Ceramiche comuni a Roma e in area romana. Produzione, circolazione e tecnologia (tarda età repubblicana-prima età imperiale)*, Mantova, Editrice S.A.P.
- PECCERILLO A. 2017, *Cenozoic Volcanism in the Tyrrhenian Sea Region*, Berlino, Springer.
- RASMUSSEN T.B. 1979, *Bucchero Pottery from Southern Etruria*, Cambridge, Cambridge University Press.
- RATHOSI C., PONTIKES Y. 2010, *Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: Reaction paths, crystalline phases*, «Journal of the European Ceramic Society», 30, 1841-1851.
- RIETVELD H. 1969, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, «Journal of Applied Crystallography», 2, 65-71.
- SAVIANO G., DRAGO L., FELLI F., VIOLO M. 2002, *Architectural decorations, ceramics and terracottas from Veii (Etruria): A preliminary study*, «Periodico di Mineralogia», 71, 203-215.
- STANCO E.A. 1988, *Una officina di ceramiche ellenistiche presso Segni*, «Ricognizioni archeologiche», 4, 12-42.
- TAMBURINI P. 2004, *Dai primi studi sul bucchero etrusco al riconoscimento del bucchero di Orvieto: importazioni, produzioni locali, rassegna morfologica*, in A. NASO (ed.), *Appunti sul bucchero. Atti delle giornate di studio*, Firenze, All'Insegna del Giglio, 179-223.
- TITE M.S. 2008, *Ceramic production, provenance and use – a review*, «Archaeometry», 50, 216-231.
- TROJSI G. 2009, *Archaeometric analysis on some Etruscan bucchero fragments from Miletus*, in A. NASO (ed.), *Funde aus Milet XXII: Etruscan Bucchero from Miletus. Preliminary Report*, «Archäologischer Anzeiger», 1, 144-146.

ABSTRACT

The aim of this paper is to provide an update to the debate concerning the production technology of bucchero pottery, as well as presenting new data on the use of raw material for its manufacture and the temperatures of firing. This interdisciplinary research focused on a period of technological changes in bucchero production during the sixth century BC, by applying a quantitative analytical approach using X-Ray powder Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF), Thermogravimetric Analysis and Differential Thermal Analysis (TG-DTG), and multivariate statistical analyses. A series of samples from northern Etruria (mainly the area of Volsinii) were compared with products from Veii, Ardea, Segni and Pompeii. XRF and XRD analyses provided quantitative results, statistically analysed, concerning the use of raw material, both calcareous and non-calcareous, and the technology of firing where temperatures reached 950°C or above. TG analysis proved that the black surface of bucchero was due to reduced iron oxides and the presence of carbonaceous material on the surface. However, XRD results demonstrated that firing occurred at a high temperature and the ratio between aluminium and iron in the samples led to the formation of hercynite, an iron-aluminate spinel. The results of the study show that during the sixth century BC the changes in technology to obtain a quality bucchero production were related to a sufficiently long soaking period at a high temperature in a reduced atmosphere, regardless of the presence of calcite in the source material.