



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

Sede Amministrativa: Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Archeologia

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA IN STUDIO E CONSERVAZIONE DEI BENI ARCHEOLOGICI E ARCHITETTONICI

INDIRIZZO: Scienze e Tecnologie per i Beni Archeologici e Architettonici

CICLO XXII

**Indagini archeometriche sul mosaico paleocristiano
a tessere vitree del Sacello di S. Prosdocimo
(Padova). Caratterizzazione chimico-fisica e
cristallografica dei materiali mediante metodiche
analitiche micro- e non distruttive.**

Direttore della Scuola: Ch.mo Prof. Giovanni Leonardi

Coordinatore d'indirizzo: Ch.mo Prof. Giuseppe Salemi

Supervisore: Ch.mo Prof. Gianmario Molin

Dottoranda: Serena Tonietto

Abstract

La ricerca qui condotta ha come obiettivo l'indagine chimico-fisica e mineralogica delle tessere musive vitree provenienti dai sacelli paleocristiani di San Prosdocimo (Padova) e di Santa Maria Mater Domini (Vicenza), mirata a caratterizzarne i materiali e, qualora possibile, trarre informazioni sulle tecnologie di produzione e sulle materie prime.

Il mosaico del Sacello di San Prosdocimo, abbattuto nel XVI secolo, è oggi totalmente scomposto in lacerti musivi e tessere sciolte sulle quali la Soprintendenza per il patrimonio storico artistico ed etnoantropologico delle province di Belluno, Padova, Rovigo e Treviso ha concesso l'autorizzazione all'esecuzione di questo studio. Il mosaico del Sacello di Santa Maria Mater Domini è, seppure frammentario, ancora collocato *in situ* e il suo studio è stato permesso dalla Soprintendenza per il patrimonio storico artistico ed etnoantropologico per le province di Verona, Vicenza e Rovigo.

Le oltre 3000 tessere sciolte della campionatura padovana, dopo una preliminare osservazione visiva, sono state suddivise in 23 categorie cromatiche, classificazione successivamente confermata anche da indagini spettrometriche volte ad individuare le coordinate CIELAB di ciascun campione.

Per ogni categoria cromatica sono stati scelti più campioni sulla base di caratteri oggettivi (tessitura, tonalità cromatica, eccetera), per un totale di 226 tessere sulle quali si sono concentrate le indagini archeometriche.

Alla luce delle categorie cromatiche riconosciute nel ciclo padovano sono state campionate *in situ* 25 tessere del sacello vicentino, con lo scopo di identificare possibili analogie tra i due cicli, unici esempi dell'arte musiva paleocristiana noti in Veneto.

Per individuare la tessitura e la composizione del vetro delle tessere sono state condotte indagini al microscopio elettronico a scansione (SEM) e in microsonda elettronica (EMPA) su tutti i campioni, e su quelli trasparenti incolori sono state eseguite anche analisi in spettrometria di massa ad ablazione laser (LA-ICP-MS), in modo da valutare la composizione della matrice vetrosa e confrontare la campionatura in analisi con i corrispettivi vetri noti in letteratura.

Le indagini in diffrazione a raggi X delle polveri (XRPD) e a cristallo singolo (XRSCD) sono state realizzate sui campioni opachi con l'obiettivo identificare le fasi cristalline opacizzanti e/o pigmentanti. La determinazione degli opacizzanti ha inoltre permesso di ottenere una stima delle condizioni ossido riduttive e dei regimi termici delle fornaci durante la produzione del vetro.

L'agente cromoforo responsabile del colore delle tessere è stato caratterizzato mediante analisi SEM, EMPA, e XRPD coniugate ad analisi colorimetriche condotte sulle tessere opache.

Sulle tessere trasparenti incolori sono state realizzate analisi EPR finalizzate alla quantificazione degli ioni Fe^{2+} e Mn^{3+} presenti nel vetro. In aggiunta, per indagini sugli stati di ossidazione del rame, che si è rivelato essere il principale cromoforo in numerose categorie cromatiche, sono state effettuate misure spettrometriche in assorbimento di raggi X (XAS).

Alla luce dei risultati ottenuti si sono individuate significative relazioni tra i due cicli musivi. In particolare i dati disponibili individuano forti analogie nelle tecnologie di produzione e nei

materiali impiegati; minore rilevanza assumono alcune specificità, riconducibili alla diversa numerosità dei reperti delle due campionature.

È stata inoltre predisposta una base di dati volta a raccogliere e gestire la grande numerosità di risultati ottenuti. Il database è stato strutturato in modo da permettere l'accesso in modo veloce e puntuale a tutte le informazioni riguardanti la caratterizzazione della tessera musiva e tutti i dati digitalizzati relativi alle analisi chimiche-fisiche e mineralogiche di cui è indicata la procedura analitica, la precisione e l'accuratezza relativa, sono acquisibili dall'utente.

Tale supporto informatico viene quindi proposto come un utile mezzo per lo studio del vetro musivo paleocristiano.

This study has the aim of carrying out a chemical-physical and mineralogical research on vitreous mosaic tesserae from the early Christian sacella of San Prosdocimo (Padua) and of Santa Maria Mater Domini (Vicenza), in order to characterize the materials and, if possible, to get information about production technologies and raw materials.

The mosaic of the sacellum of San Prosdocimo, which was flattened in the XVI century, now only consists of mosaic bits and single tesserae, on which the *Sovrintendenza per il patrimonio storico artistico ed etnoantropologico* of the provinces of Belluno, Padua, Rovigo and Treviso allowed the development of this study. The mosaic of the sacellum of Santa Maria Mater Domini, instead, is still located *in situ*, even though it is quite fragmentary: the *Sovrintendenza per il patrimonio storico artistico ed etnoantropologico* of the provinces of Verona, Vicenza and Rovigo made the study on this second mosaic possible.

This study focused on the colorimetric investigation of over 3000 single tesserae from the Paduan sampling, which were subdivided into 23 chromatic categories after a preliminary visual observation. This classification was then verified through spectrometric researches that had the aim of recognize CIELAB coordinates of every sample.

Various samples were chosen for every category according to objective features (weave, chromatic shade). The archaeometric researches focused on a total of 226 tesserae.

As from the chromatic categories of the Paduan cycle, 25 tesserae of the sacellum in Vicenza were sampled, with the objective to identify a certain analogy between the two mosaic cycles, which represent the unique examples of the early Christian mosaic art in the Veneto region.

All samples were put through scanning electron microscope observations (SEM) and electron microprobe analyses (EMPA) in order to identify their weave and glass composition. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) was also used to analyze transparent colourless samples both to recognize the composition of the vitreous matrix and to compare this sampling with the equivalent glass contained in the bibliography.

Researches through X-Ray powder diffraction (XRPD) and X-Ray Single Crystal Diffraction (XRSCD) were carried out with the aim of identifying the crystalline opacifier phases of opaque samples. Thanks to the definition of the opacifiers it was also possible to obtain an evaluation of the oxide reductive conditions of the thermal regime of the kilns during glass production.

In addition to researches EMPA, SEM and XRPD, X-Ray Absorption Spectroscopy measurements were took to identify the chromophoric agent that is responsible for the colour of the tesserae, in order to analyze copper oxidation together with coloration of opaque tesserae.

Transparent colourless tesserae were analyzed through EPR with the aim to quantify ions Fe(III) and Mn(III) in the glass of the samples.

Final results suggested that the two mosaic cycles are significantly connected. In particular, close similarities both in production technologies and in the materials were noticed, while some peculiarities are less relevant and referable to the different quantity of finds of the two samplings.

In addition, a database has been arranged with the aim to collect and check the numerous results that were obtained. This kind of technical support represents a useful instrument to study early Christian mosaic glass.

Indice

Abstract.....	3
Il progetto di studio.....	7
1. I Sacelli di Padova e di Vicenza.....	11
1.1 Il Sacello di San Prodocimo.....	11
1.2 Il Sacello di Santa Maria Mater Domini.....	14
2. La Campionatura.....	19
3. Inquadramento archeometrico delle tessere vitree trasparenti incolori.....	23
3.1 Materiali e metodi.....	23
3.2 Risultati e discussione dei dati.....	26
3.3 Conclusioni.....	35
4. Inquadramento archeometrico della matrice vetrosa delle tessere colorate di Padova.....	39
4.1 Materiali e metodi.....	39
4.2 Risultati e discussione dei dati.....	40
4.3 Confronto con le tessere paleocristiane della Cappadocia.....	46
4.4 Conclusioni.....	47
5. L'opacità delle tessere musive.....	51
5.1 Materiali e metodi.....	51
5.2 Risultati e discussione dei dati.....	52
5.3 Conclusioni.....	71
6. Il colore delle tessere musive.....	75
6.1 Materiali e metodi.....	76
6.2 Risultati e discussione dei dati.....	80
6.3 La parametrizzazione del colore.....	96
6.4 Conclusioni.....	106
7. I mosaici di S. Giustina e dei SS. Felice e Fortunato: due cicli paleocristiani a confronto.....	109
7.1 Materiali e metodi.....	109
7.2 Risultati e discussione dei dati.....	110
7.3 Conclusioni.....	131
8. La banca dati.....	133
8.1 La progettazione e la realizzazione della banca dati.....	133
8.2 Conclusioni.....	138
9. Considerazioni conclusive.....	139
Appendice 1.....	145
Appendice 2.....	187
Appendice 3.....	197
Appendice 4.....	209
Appendice 5.....	213
Appendice 6.....	237

Questo lavoro è il frutto di un'ampia e articolata ricerca multidisciplinare e senza l'aiuto e la collaborazione di molte persone non potrebbe essere stato realizzato.

Desidero quindi ringraziare:

La Sovrintendenza per il patrimonio storico artistico ed etnoantropologico per le provincie di Belluno, Padova, Rovigo e Treviso, la Sovrintendenza per il patrimonio storico artistico ed etnoantropologico per le provincie di Verona, Vicenza e Rovigo, ed in particolare la dott.ssa Anna Maria Spiazzi e la dott.ssa Chiara Rigoni, l'abate della Basilica Benedettina di S. Giustina in Padova e il Direttore dell'Ufficio Beni Culturali della Diocesi di Vicenza per aver concesso il campionamento delle tessere musive analizzate nel corso di questo studio.

Il prof. Gianmario Molin e la dott.ssa Alberta Silvestri per l'aiuto e i preziosi consigli.

Il dott. Francesco d'Acapito per la disponibilità e collaborazione durante l'esecuzione delle misure XAS presso la GILDA beam line dei laboratori ESRF di Grenoble.

Il dott. Filippo Ratti (CNR-INFN) e la dott.ssa Anna Paviotti (Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università di Padova) che hanno collaborato per la realizzazione delle indagini colorimetriche.

Il dott. Fabrizio Nestola del Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova per la realizzazione delle analisi XRSCD.

Il dott. Alfonso Zoleo del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova per l'esecuzione delle misure EPR.

La dott.ssa Anna Maria Fioretti del Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova per l'aiuto nell'interpretazione dei dati ottenuti dalle analisi realizzate sugli zirconi.

Il dott. Nicola Orio del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università di Padova per la disponibilità e la consulenza durante la realizzazione della base di dati.

La dott.ssa Elisabetta Cortella del Dipartimento di Arti Visive e della Musica dell'Università di Padova per le informazioni relative agli aspetti storici e artistici dei cicli musivi oggetto di studio.

Infine il ringraziamento più importante è per la mia famiglia e per Daniele, che in questi anni di studio mi hanno sempre sostenuta e incoraggiata permettendomi di superare le difficoltà, e che hanno gioito insieme a me per i traguardi raggiunti.

Padova, 31 Gennaio 2010

Il progetto di studio

Il vetro antico è da tempo oggetto di analisi in numerosi studi, in particolare per quanto riguarda la sua caratterizzazione chimico-fisica, il riconoscimento delle fonti di materie prime e i processi di degrado (Foy *et al.*, 2003, Freestone *et al.*, 2000, Silvestri *et al.*, 2005a, Newton *et al.*, 1999, Silvestri *et al.*, 2005b).

Obiettivo del presente studio archeometrico è quello di caratterizzare da un punto di vista chimico e fisico il vetro e di ottenere dati relativi alle materie prime utilizzate e alle tecnologie di produzione necessarie per la sua realizzazione, riuscendo, unitamente alle conoscenze provenienti dal campo dell'archeologia e della storia dell'arte, a chiarire il grado di sviluppo tecnologico raggiunto dai vetrai del VI secolo.

In quest'ottica, particolare importanza riveste lo studio delle tessere musive vitree, in quanto, la complessità di variabili che determinano l'effetto ottico ricercato dai mosaicisti, si riflettono sulla composizione chimico-mineralogica e sulla tessitura del vetro in analisi. I vetri colorati e opachi che costituiscono le tessere musive sono il risultato di complesse pirotecnologie che è possibile ri-scoprire solo attraverso un'attenta analisi delle evidenze chimiche, mineralogiche e tessiturali che caratterizzano ciascuna tessera.

Uno studio sistematico di così ampio respiro sul vetro musivo non è ancora stato intrapreso: quelli realizzati fino a questo momento (Freestone *et al.*, 1990, Verità *et al.*, 2002; Verità *et al.*, 2003; Henderson, 2004; Vandini *et al.*, 2006; Verità *et al.*, 2007; Boschetti *et al.*, 2008; Arletti *et al.*, 2008, van der Werf *et al.*, 2009) riguardano campionature esigue, molto probabilmente a causa della preziosità del materiale spesso ancora *in situ* e della scarsità dei campioni reperibili, e interessano periodi di tempo vari e non contigui tra loro.

L'occasione di studio che offrono le oltre tremila tessere sciolte rinvenute al di sotto della pavimentazione del Sacello di S. Prosdocimo presso la Basilica Benedettina di S. Giustina in Padova e messe a disposizione dalla Soprintendenza ai beni storico-artistici ed etnoantropologici delle province di Belluno, Padova, Rovigo e Treviso nell'ambito del "Progetto di studio dei frammenti musivi paleocristiani conservati nell'Abbazia Benedettina di S. Giustina di Padova", è dunque preziosissima per ampliare le conoscenze attuali sul vetro musivo paleocristiano.

Il mosaico del Sacello di S. Prosdocimo, inoltre, ha una forte valenza storica in quanto è stato realizzato in un'epoca tanto importante quanto poco studiata: il VI secolo d.C. è periodo di "transizione" tra le ormai consolidate tecniche di produzione romane e quelle che diventeranno predominanti nel Medioevo. Lo studio di tale ciclo musivo rappresenta perciò il punto di contatto tra l'età romana e quella medievale ed è fondamentale per capire quali sono i processi che hanno portato a cambiamenti così profondi sia nelle tecnologie produttive del vetro sia nelle tipologie di materie prime.

L'obiettivo delle analisi chimiche, minero-cristallografiche e spettroscopiche, condotte sulle tessere, è quello di caratterizzare ciascun campione, determinando le caratteristiche composizionali, tessiturali e colorimetriche del vetro chiarendo la natura degli opacizzanti e dei coloranti che contraddistinguono ciascuna categoria cromatica.

Per questi motivi le oltre tremila tessere sciolte rinvenute nel Sacello di San Prosdocimo sono state preliminarmente suddivise per colore in 23 categorie cromatiche da cui sono state

selezionate prioritariamente sulla base delle sfumature cromatiche e sulla tessitura, 201 tessere da sottoporre alle indagini archeometriche.

Uno studio puntuale volto a caratterizzare la matrice vetrosa delle tessere trasparenti incolori e a individuare la presenza di eventuali correlazioni con vetri storici già noti è affrontato nel Capitolo 3. Nel Capitolo 4 invece le tessere colorate della campionatura padovana sono state analizzate con il fine di individuare i principali elementi formatori, modificatori e stabilizzanti del vetro per poterli confrontare con studi già effettuati su materiale musivo.

Lo studio approfondito delle inclusioni cristalline, con funzioni opacizzanti, è riportato nel Capitolo 5, mentre quello del colore delle tessere musive, inteso come riconoscimento degli agenti cromofori caratteristici di ciascuna tipologia cromatica di tessere e la sua parametrizzazione tramite l'utilizzo di coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$, è affrontato nel Capitolo 6.

Una volta caratterizzate le tessere musive del Sacello di San Prosdocimo una eccezionale opportunità è stata offerta dalla Sovrintendenza per il patrimonio storico, artistico ed etnoantropologico per le province di Verona, Vicenza e Rovigo e dall'Ufficio Beni Culturali della Diocesi di Vicenza, che hanno autorizzato la campionatura in situ di 26 tessere musive provenienti dal mosaico del Sacello di S. Maria Mater Domini presso la Basilica dei SS. Felice e Fortunato a Vicenza. Tali tessere sono state scelte in base ad un confronto colorimetrico effettuato con le categorie cromatiche precedentemente individuate nel sacello padovano. Un confronto sistematico (Capitolo 7) tra i campioni dei due cicli musivi, uniche testimonianze di mosaici paleocristiani noti in Veneto, nonché afferenti a strutture architettoniche identiche e ubicati in aree limitrofe, ha permesso di ottenere importanti informazioni relative alle tecniche di produzione musiva durante il VI secolo nella zona dell'Adriatico e del Mediterraneo orientale. Infine, nel Capitolo 8 sono riportati i parametri scelti per la realizzazione di un database, creato in collaborazione col prof. N. Orio del Dipartimento di Ingegneria Informatica dell'Università di Padova, con lo scopo di rendere fruibili anche a terzi i dati ottenuti nel corso del presente progetto di studio. Il database è stato strutturato in modo da permettere l'accesso in modo veloce e puntuale a tutte le informazioni riguardanti la caratterizzazione della tessera musiva (mosaico di appartenenza, dimensioni, peso, colore, composizione chimica e caratteristiche cristallografiche e fisiche degli opacizzanti presenti). La possibilità da parte dell'utente di creare delle *query* permette di ottenere risposte mirate al tipo di ricerca che si intende attuare. La struttura del database infatti, proprio grazie al tipo di progettazione che si è deciso di seguire, permette di richiamare le informazioni relative alla composizione chimica (elementi maggiori e minori), alla presenza e al tipo di elementi cromofori e alla tipologia di opacizzanti riscontrati. Inoltre tutti i dati digitalizzati relativi alle analisi chimiche-fisiche e mineralogiche che hanno permesso di ottenere tali informazioni sono archiviati nella cartella *File di Corredo* e sono facilmente richiamabili da parte dell'utente. La tipologia di risultati ottenuti, unita alla descrizione puntuale delle condizioni analitiche riportata nella tabella relativa alla *Strumentazione*, dà modo di conoscere esattamente i parametri con cui le analisi sono state effettuate rendendo note le procedure impiegate per lo studio delle tessere musive paleocristiane venete e la precisione e l'accuratezza dei dati disponibili.

La banca dati realizzata si propone quindi come base catalografica per lo studio scientifico del vetro musivo. Il presente database, in quanto in linea con le direttive ministeriali, può inoltre facilmente essere implementato anche con dati provenienti da altri studi, creando così un punto di riferimento nel campo delle indagini archeometriche relative al mosaico vitreo.

Bibliografia

- Arletti R., Quartieri S., Vezzalini G., Sabatino G., Triscari M., Mastelloni M.A., 2008, *J. Non-Cryst Solids* **358**, 4962-4969.
- Boschetti C., Leonelli C., Macchiarola M., Veronesi P., Corradi A., Sada C., 2008, *J. Cult. Herit.*, **9**, e21-e26.
- Freestone I.C., Bimson M., Bukton D., 1990, *Compositional categories of Byzantine glass tesserae*, in *Annales du IIe Congrès de l'Association Internationale pour l'Historie du Verre*, Basse, 29 August-3 September, 1988, 271-280.
- Freestone I.C., Gorin-Rosen Y., Hughes M.J., 2000, *Primary glass from Israel and the production of glass in the late antiquity and the early Islamic period*, in M.D. Nenna Ed., *La route du verre. Ateliers primaires et secondaires du second millénaire av. J.-C. au Moyen Âge*, Travaux de la Maison de l'Orient Méditerranéen **33**, 65-83.
- Foy D., Picon M., Vichy M., Thirion-Merle V., 2003, *Caractérisation des verres de la fin de l'Antiquité en Méditerranée occidentale: l'émergence de nouveaux courants commerciaux*, in Foy D., Nenna M.D. (Eds.), *Échanges et commerce du verre dans le monde antique*, Actes du colloque de l'Associations Française pour l'Archéologie du Verre, Aix en Provence et Marseille, June 7-9 2001, éditions Monique Mergoïl Montagnac, 41-85.
- Henderson J., 2004, *The chemical analysis of glass tesserae from the third register of the west wall of the Church at Torcello*, in a cura di C. Angelelli, *Atti del IX Colloquio dell'Associazione Italiana per lo Studio e la Conservazione del Mosaico (Aosta, 20-22 Febbraio 2003)*, Ravenna, 665-675.
- Newton R., Davison S., 1999, *Conservation of glass*, Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Silvestri A., Molin G., Salviulo G., 2005a, *Archaeometry* **47**, 4, 797-816.
- Silvestri A., Molin G., Salviulo G., 2005b, *J. Non-Cryst Solids*, **351**, 1338-1349
- Van der Werf I., Mangone A., Gianossa L.C., Traini A., Laviano R., Coralini A., Sabbatini L., 2009, *Archaeol. Sci.*, **36**, 2625-2634.
- Vandini M., Fiori C., Cametti R., 2006, *Ceramurgia*, **XXXVI** 3, 243-256.
- Verità M., Profilo B., Vallotto M., 2002, *I mosaici della Basilica dei Santi Cosma e Damiano a Roma: studio analitico delle tessere vitree*, *Rivista della stazione sperimentale del Vetro*, **5**, 13-24.
- Verità M., Vallotto M., 2003, *Analisi delle tessere musive*, in Tiberia V., *Il mosaico di S. Prudenziiana a Roma, il restauro*, Ediar Editrice, Todi, 178-199.
- Verità M., Zecchin S., 2007, *Analisi di tessere musive vitree rinvenute negli scavi nell'isola di Torcello*, *Atti delle IX giornate Nazionali di Studio, Il vetro nell'Alto Adriatico*, Ferrara 13-14 dicembre 2003, Editrice La Mandragola, Imola, 99-104.

1. I Sacelli di Padova e di Vicenza

1.1 Il Sacello di San Prosdocimo

In nucleo abbaziale di S. Giustina come appare oggi è il frutto di un processo lungo, e per molti versi non del tutto noto, che attraversa tutta la storia del cristianesimo padovano.

Le prime testimonianze di cristianesimo a Padova riguardano il culto dei martiri e in particolar modo della vergine Giustina vittima, secondo la tradizione e le fonti, della persecuzione di Massimiano e Diocleziano. Secondo le fonti la santa avrebbe subito il martirio nel 304 d.C. come Felice e Fortunato dai quali presero il nome le due Basiliche paleocristiane di Aquileia e Vicenza sorte intorno al luogo di sepoltura dei martiri. Allo stesso modo, a Padova, attorno alla tomba di S. Giustina, ubicata in una necropoli tardo romana collocata ad oriente della città nei pressi del teatro e a ridosso del supposto percorso della via Annia e nelle vicinanze della strada che proveniva da Bologna, sorse inizialmente una *cella memoriae* che fu ampliata in chiesa cimiteriale e che raggiunse dimensioni sempre maggiori nel tempo.

Il maggiore contributo per la monumentalizzazione della basilica paleocristiana fu dato dal patrizio Opilione, prefetto del pretorio, che nel VI secolo fece costruire l'oratorio *in honore/s(an)c(t)ae Iustinae mar/tyris*, come testimoniato dall'iscrizione del timpano triangolare che doveva essere collocato sulla porta che conduceva al sacello che prende il nome da S. Prosdocimo, lì sepolto.

Ancora poco chiaro è se la basilica stessa fosse già esistente all'epoca della realizzazione dell'oratorio o se anch'essa fu ricostruita dalle fondamenta dal prefetto Opilione.

Della basilica paleocristiana rimangono attualmente pochissime tracce e sulla base di queste è difficile ricostruire con certezza il complesso originario nella sua interezza. Pochi sono i resti murari e i lacerti musivi messi in luce in più occasioni durante campagne archeologiche condotte a più riprese nel corso del Novecento. Per conoscere in modo più approfondito il complesso paleocristiano, in mancanza di evidenze archeologiche, è necessario affidarsi alle fonti storiche e letterarie che in più di un'occasione riportano descrizioni, anche se parziali, della basilica e del suo apparato decorativo.

Solo il sacello di S. Prosdocimo (Figura 1) è sopravvissuto nel corso dei secoli anche se i rimaneggiamenti subiti sono stati notevoli. I lavori di restauro e di ripristino dell'abside e del narthex eseguiti a partire dal 1942 e il raggiungimento del livello originario del pavimento, che ha peraltro permesso di rinvenire varie sepolture, elementi di scultura decorativa e le numerose tessere musive oggetto di questo studio, hanno contribuito ad individuare l'architettura originale del sacello. Il riconoscimento della specifica struttura architettonica ha portato gli studiosi e, in particolare, Bresciani Alvarez (Bresciani Alvarez, 1970) a proporre una specifica ricostruzione dell'intero complesso paleocristiano che aiuta ad inserire l'edificio nel panorama artistico dell'Italia settentrionale nei secoli IV, V e VI d.C. In particolare proprio il sacello di S. Prosdocimo permette di effettuare uno stretto confronto con altri edifici di piccole dimensioni a pianta centrale che rientrano nell'ambito dei sacelli-*martyria* diffusi in Italia tra il IV e il VI secolo (Krautheimer, 1979).

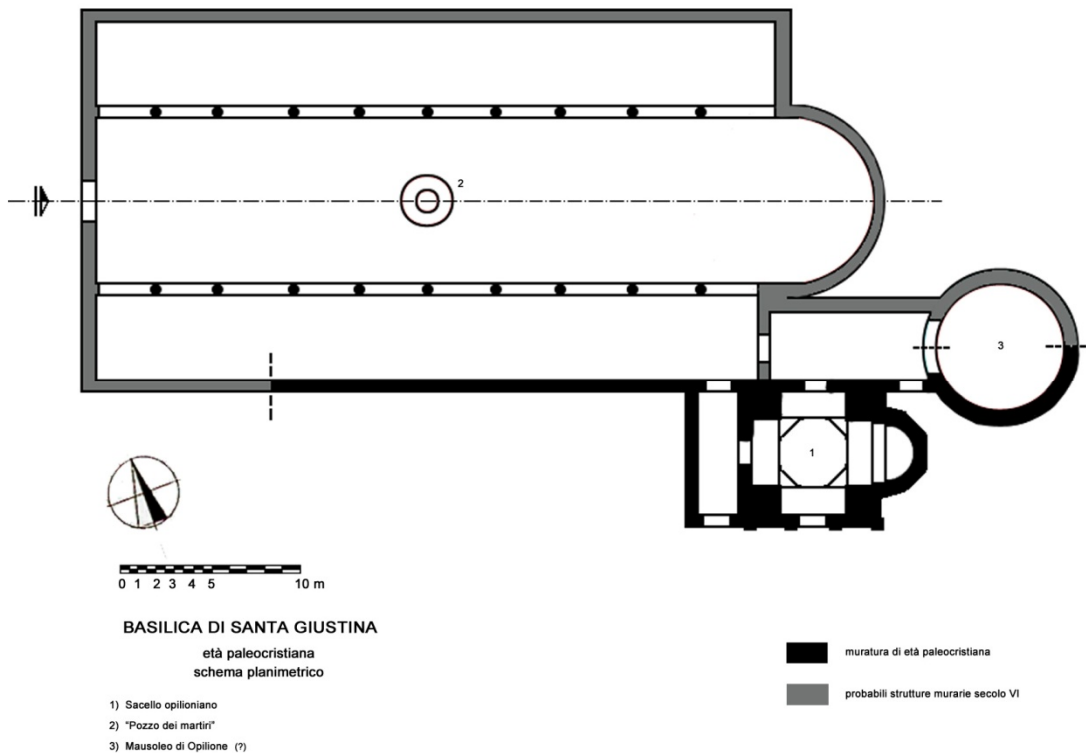


Figura 1. Pianta della Basilica di S. Giustina in Padova durante il periodo paleocristiano. Contrassegnato dal numero 1 è riconoscibile il Sacello di S. Prosdocimo. Da Bresciani Alvarez, 1970, modificato.

Il sacello padovano è un edificio a croce iscritta a braccia uguali, gli arconi sono coperti da volte a botte, il braccio orientale termina con un'abside circolare all'interno e pentagonale all'esterno, secondo la tipologia tipica dell'area ravennate. L'ingresso originario si trova nella parete opposta rispetto al braccio absidato e si apre su un nartece voltato a botte comunicante con la basilica.

La cupola emisferica, compresa in un tiburio quadrangolare, poggia sopra un ottagono creato dai muri che proseguono al di sopra degli arconi e delle cuffie angolari.

Strette somiglianze planimetriche sono riscontrabili nel mausoleo ravennate di Galla Placidia e nel sacello di Santa Maria Formosa a Pola anche se il confronto più efficace risulta quello con il vicino sacello di Santa Maria Mater Domini della chiesa dei SS. Felice e Fortunato a Vicenza eretto da *Gregorius sublimus vir referendarius*, in cui è possibile riconoscere un alto funzionario della corte teodoriana (Nicoletti, 2005). Come a Padova, anche a Vicenza, il sacello è espressione dell'evergetismo dei ceti dirigenti ecclesiastici e laici e ciò permette ulteriormente di sottolineare l'identità di contesto temporale e culturale in cui i due sacelli sorsero. Nel *martyrium* di Vicenza, inoltre, sono visibili anche alcuni lacerti di mosaico ancora collocati *in situ* che permettono di avanzare ipotesi riguardo l'apparato decorativo che doveva essere simile a quello padovano

Il sacello di S. Prosdocimo presentava una decorazione molto più ricca rispetto al resto della basilica. Doveva infatti interessare ogni superficie interna dell'edificio: cominciava dal pavimento del sacello che presentava un sobrio mosaico in *opus tessellatum* bianco e nero che doveva distinguersi dalle pareti ornate con candidi marmi del Proconneso nel registro inferiore separati dallo scintillante mosaico vitreo della cupola da una cornice aggettante in stucco, la cui presenza

è stata ipotizzata dal Micheletto in seguito al ritrovamento di grappe di fissaggio all'altezza dell'innesto del catino absidale (Lusuardi Siena, 1989).

Attualmente un affresco del 1564 sostituisce il mosaico della cupola, anche se della ricca decorazione musiva rimangono alcune testimonianze ancora *in situ* negli intradossi delle monofore e nei numerosissimi frammenti (lacerti e tessere sciolte) rinvenuti al di sotto del pavimento cinquecentesco e nel cortile del campanile a metà del novecento.

Quella che doveva essere la decorazione originaria del sacello di S. Prosdocimo è descritta nella Leggenda di S. Daniele (Dondi dall'Orologio F.S., 1816): *"et praeter hanc in pulcherimo secessu, qui vergit ad meridiem, oratorium sive templum mirae pulchritudinis constructum in honore Dei et b. Mariae semper virginis et plurimorum apostolorum, in quo S. Prosdocimi corpus tumulatum iacet, cuius parietes humo tenuis in circuitu vario sunt marmore crustati, pars vero superior quae testudineo clauditur arcu longe lateque deaurata relucet et opere mausoleo depicta quasi celeste palatium ac viridantia prati paradisi demonstrat"*.

Le ricostruzioni più convincenti dell'impianto decorativo originario del Sacello sono quelle proposte da Zovatto, 1970 e da Bettini, 1936-37, anche se un notevole contributo per la comprensione dell'apparato iconografico è stato dato dalla dott.ssa Cortella nell'ambito della sua tesi di Specializzazione in Storia dell'Arte e delle Arti Minori (Cortella, 2006).

L'ipotesi più efficace è quella che rapporta il Sacello di S. Prosdocimo al Battistero degli Ortodossi di Ravenna dove la decorazione, come a Padova, è articolata in tre registri, rispettivamente a specchiature di marmo, a stucchi e a mosaici, con il clipeo centrale, glorificante il battesimo di Cristo, attorniato dagli apostoli e architetture allusive alla Gerusalemme celeste (troni, altari e giardino celeste). La scena centrale si svolge su uno sfondo a tessere d'oro, manifestazione della divinità di Cristo, che contrasta con l'azzurro, più naturalistico, delle scene sottostanti.

La stessa compagine doveva essere presente anche a Padova, con una raffigurazione di Cristo (probabilmente nella forma simbolica della croce monogrammata, come ipotizzato da Bettini, 1936-37) al centro della cupola circondato dagli apostoli. L'ipotesi di una simile raffigurazione è sostenuta anche dal fatto che tale iconografia si è mantenuta anche negli affreschi Cinquecenteschi, come probabilmente quella degli evangelisti sotto alle cuffie.

Da un'accurata osservazione dei lacerti musivi è stato possibile identificare parti figurative ben precise che confermano la possibile rappresentazione degli evangelisti con i simboli tetramorfi, come ad esempio la lingua rossa del leone di san Marco, le piume dell'aquila di san Matteo e la pelle giallo-grigia del bue di san Luca.

Anche altre parti sono state riconosciute anche se risultano difficili da inserire in un programma iconografico precisamente determinato. È però possibile cogliere importanti confronti soprattutto con l'ambiente ravennate che permette di ipotizzare un importante apporto di informazioni da Ravenna per la realizzazione di questo ciclo musivo.

In particolare Cortella identifica tra i lacerti musivi provenienti dal Sacello di S. Prosdocimo alcuni elementi decorativi che possono trovare strette correlazioni con raffigurazioni presenti nei mosaici di Ravenna. Tra questi è interessante sottolineare la presenza di un'onda che per evidenze stilistiche può rappresentare solamente l'onda di un fiume, confrontabile con la stessa tipologia di rappresentazione riscontrabile nel presbiterio di S. Vitale a Ravenna.

Inoltre particolare importanza rivestono anche i lacerti che presentano i passaggi cromatici tipici delle nubi rossastre e azzurre su fondo oro, identiche a quelle sopravvissute a Vicenza e che fanno da sfondo alla raffigurazione dell'evangelista Luca. Tale tipologia di raffigurazione è tipica

del VI secolo ed è attestata anche nelle tracce del mosaico dell'abside centrale di S. Maria Formosa di Pola e nell'abside di S. Vitale a Ravenna. Altri elementi di continuità con le raffigurazioni di VI secolo riscontrabili tra i frammenti del ciclo musivo del Sacello di S. Prosdocimo sono rappresentati dalla presenza di lacerti che dovevano comporre clipei con busti di santi e sante come si trova a S. Vitale, lo sfondo del cielo stilizzato con la presenza di crocette su cerchi concentrici a tinte alternate comparabile a quello che si trova nelle volte a botte dei bracci laterali a Galla Placidia, i motivi decorativi che dovevano racchiudere le parti figurative creando ampie cornici, come la decorazione a rosette su fondo rosso o la successione di arcobaleni (iridi), entrambe riscontrabili a S. Vitale, o la decorazione a doppia onda corrente presente invece a Galla Placidia. Infine anche il riconoscimento di un *kantharos* proprio al di sopra della cornice blu bianca e rossa che delimita i riquadri è particolarmente significativo, in quanto strettamente correlabile a un motivo molto simile riscontrabile a S. Vitale e nel mausoleo di Galla Placidia.

Complessivamente sembra delinearsi una raffigurazione che è possibile assimilare allo schema decorativo del Battistero degli Ortodossi di Ravenna. È qui presente infatti una divisione in tre zone concentriche. Quella esterna che riquadra motivi architettonici alternati alle figure degli evangelisti e che può essere considerata rappresentante il "Palazzo Celeste"; nella seconda cornice è raffigurata la processione degli apostoli separati tra loro da un tralcio di arbusti verdeggianti nati dal prato fiorito sottostante ("i verdi prati del paradiso", Dondi dall'Orologio F.S., 1816), mentre nel tondo centrale di Ravenna è rappresentato il battesimo di Cristo, data anche la funzione dell'edificio, mentre a Padova doveva essere raffigurato Cristo, in forma simbolica o figurata, in un trionfo di tessere con lamina d'oro.

1.2 *Il Sacello di Santa Maria Mater Domini*

Il culto dei martiri Felice e Fortunato è tra i più antichi del Veneto. Le fonti letterarie, liturgiche e archeologiche confermano la storicità della devozione ai due fratelli vicentini, martirizzati per decollazione ad Aquileia all'inizio del IV secolo d.C. durante le persecuzioni di Diocleziano. Intorno ai loro resti mortali si sviluppò un sentito culto sia ad Aquileia che a Vicenza, tanto da far nascere una contesa sul possesso delle sacre spoglie che, secondo la leggenda, si risolse dividendo i corpi tra le due città.

La basilica a loro dedicata è una costruzione romanica, su impianto paleocristiano, con aspetti singolarmente caratterizzati, come la pianta tripartita, gli spazi laterali scanditi da colonne e pilastri e l'esaltante spazio absidale. I resti archeologici e gli studi più aggiornati confermano la presenza di due edifici sacri presenti in quest'area (Mirabella Roberti, 1979). La prima chiesa sorse nel IV secolo nell'area cimiteriale romana ed è segnata all'interno della basilica attuale da fasce di marmo di Verona, interrotte da botole. Gli allineamenti marmorei stanno ad indicare le sottostanti fondazioni e mostrano l'esistenza di una "basilichetta cimiteriale", costituita da un'aula di m. 10x20 circa, da doppio ambiente laterale di servizio, da un atrio e all'esterno, nel retro, forse, da un piccolo battistero ottagonale (m. 4,10 per lato). Questo edificio sacro fu chiamato anche "basilica antica", in quanto doveva essere per un certo tempo una chiesa cimiteriale e comunitaria. A questa chiesa cimiteriale appartiene il grande mosaico al centro della basilica ricco di disegni geometrici che ospitano svariate figurazioni ad amigdala e a pelte, a nodo salomonico e con numerosi epigrafi di offerenti.

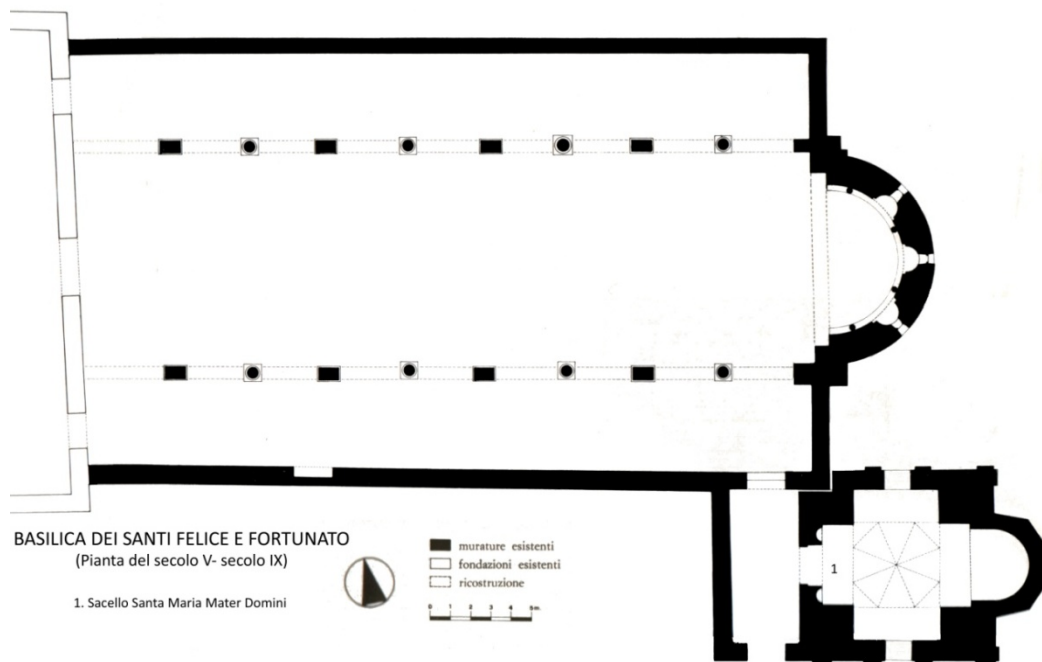


Figura 2. Pianta della Basilica dei Santi Felice e Fortunato in Vicenza durante il periodo paleocristiano. Contrassegnato dal numero 1 è riconoscibile il Sacello di Sanata Maria Mater Domini. Da Mirabella Roberti, 1979 modificato.

La seconda costruzione è costituita da un edificio sacro di straordinaria importanza per il maestoso impianto strutturale proprio di una basilica paleocristiana tripartita, con narcece, battistero e abside (inizialmente rettangolare) e pavimentazione ricoperta da uno splendido tappeto musivo di cui rimangono ampi frammenti. Questa basilica è attribuibile al periodo paleocristiano del V secolo, all'epoca Teodosiana (379-395) con un impianto strutturale della basilica romana, ad eccezione del narcece e del battistero (Figura 2).

Tra il V e il VI secolo viene edificato poi un sacello martiriale, alla destra della zona absidale, probabilmente sostitutivo di una precedente più dimessa edicola, a custodia e a glorificazione dei martiri vicentini Felice e Fortunato, tuttora qui venerati. Il Martyrion, tale è la denominazione del sacello, è conosciuto, per una successiva dedizione, anche come sacello S. Maria Mater Domini. La basilica paleocristiana visse quasi cinque secoli. Infatti fu distrutta nell'899 durante il periodo delle invasioni barbariche. Essa conobbe qualche opera di decorazione nel periodo longobardo e carolingio, come testimoniano alcuni reperti dell'epoca, in parte tuttora presenti nell'attuale basilica romanica.

Il Martyrion vicentino, similmente ad altri, è un edificio con pianta a croce inscritta (Previtali, 1979). I sacelli paleocristiani che mostrano più stretti rapporti architettonici e stilistici sono quelli di Vicenza e di Padova (Figura 3). I due sacelli si richiamano per l'esistenza in entrambi della pergola, secondo l'uso di antichissimi moduli architettonici e decorativi. Nel sacello patavino la pergola è tutt'ora visibile in una forma fedelmente ricostruita con elementi originali, mentre nel Martyrion vicentino essa non è più riscontrabile, in quanto perduta nel periodo di ristrutturazione barocca, ma storicamente certa. Nella sua struttura la pergola si erge su quattro colonnine sorreggenti un architrave, che al centro di solito si interrompe per dare posto ad un arco glorificante, mentre negli scomparti laterali inferiori due plutei o transenne completano il dispositivo architettonico costituito da nobili elementi marmorei.

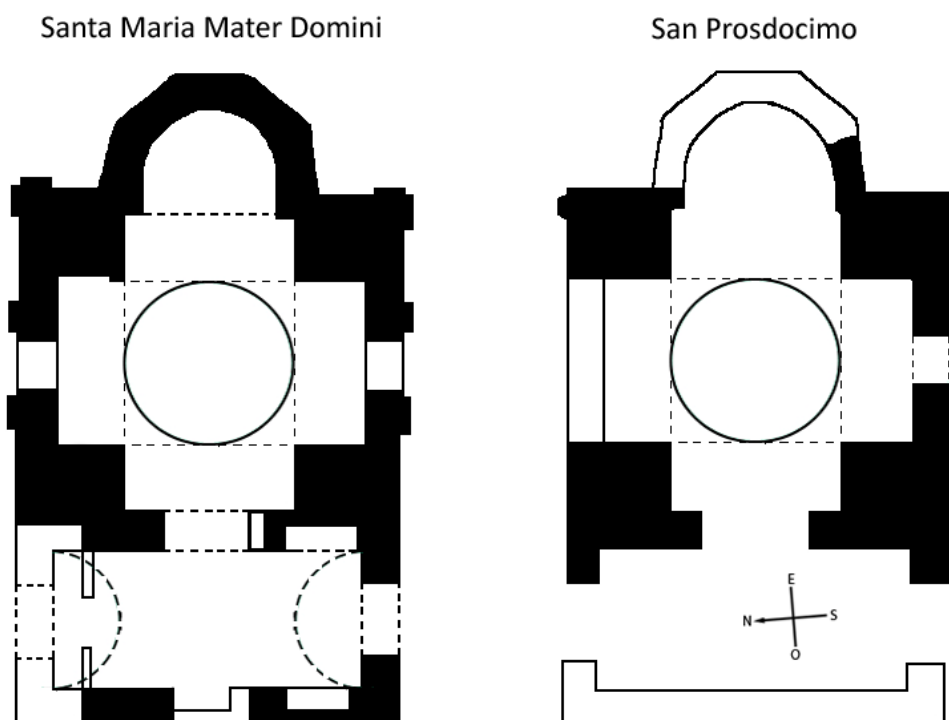


Figura 2. Pianta del Sacello di Santa Maria Mater Domini ubicato Basilica dei Santi Felice e Fortunato in Vicenza (a sinistra) e pianta del Sacello di San Prosdocimo ubicato presso la Basilica di Santa Giustina in Padova (a destra). Da Mirabella Roberti, 1979 modificato.

La pergola è destinata ad accogliere anche tendaggi (vela), lampade pendenti dall'architrave e talvolta icone, da cui il nome bizantino di iconostasi. Il Martyrion vicentino presenta oggi, all'interno, lacerti di mosaici e di pitture appartenenti ad una decorazione che in origine doveva essere assai sontuosa (Previtali, 1979). Essi costituiscono, pure in espressioni contenute, una testimonianza sicura per determinare l'epoca in cui il sacello è sorto. I mosaici in particolare, decisamente più antichi dei dipinti, denunciano quale fosse la magnificenza del Martyrion quando decoravano la cupola, gli strombi, gli archivolti e il catino dell'abside. Originariamente, tutta la zona superiore del sacello era mosaicata come lo richiede, oltre che la consuetudine dell'epoca, la continuazione delle figure e dei disegni oggi esistenti, che tendono a procedere in tutte le direzioni e come lo esige il prolungarsi del letto di intonaco del mosaico, che raggiunge nel volto meridionale l'estremità della ghiera. La decorazione musiva sottolinea l'aspetto glorificante del Martyrion, per se stesso proteso ad evidenziare la dimensione dello spazio attraverso lo slancio delle forme architettoniche. Non ci sono dati certi sulle vicissitudini affrontate nel corso dei secoli da questa opera d'arte. Possiamo comunque ipotizzare che le invasioni barbariche arrecarono ben presto danni notevoli, specialmente nelle parti più accessibili. Sicuramente il sacello ebbe una rovinosa alterazione al tempo degli Ungari, nell'899, quando venne distrutta la basilica paleocristiana del V secolo. E' assai probabile che la decorazione musiva sia stata danneggiata anche nel 1117 a causa del terremoto che, a calcolare dai danni provocati in tutta la regione, ebbe il suo epicentro tra Vicenza e Padova. Si può legittimamente supporre che allora siano caduti i mosaici dal soffitto e dagli strombi, forse già compromessi nella loro stabilità dai precedenti turbamenti oltre che dai danni causati dalle variazioni termiche. I frammenti musivi oggi rimasti si trovano nella cuffia d'angolo nord-ovest e raffigurano un leone nimbato e alato e, accanto, presso la finestrella occidentale, una nobile figura di Santa. Un frammento minore,

interessante per la simbologia, si è salvato nell'angolo sud-ovest. E' evidente che originariamente negli strombi erano raffigurati i quattro evangelisti, secondo un uso antichissimo come lo dimostra, per esempio, il San Vittore di Milano e il Battistero di Napoli. Il nobile volto femminile, racchiuso in un clipeo, poi, fa pensare ad altre simili ieratiche raffigurazioni, complessivamente otto, due per ogni lato delle finestre, a dare decoro e vivacità a tutta la zona sottostante la cupola.

Il mosaico vicentino è particolarmente importante per contestualizzare quello rinvenuto presso il Sacello di San Prodocimo a Padova, in quanto uniche testimonianze note dell'arte musiva paleocristiana in Veneto. Inoltre la struttura architettonica che ospita i due mosaici perfettamente coincidente, l'abside in entrambi i casi circolare all'interno ed esagonale all'esterno come nella tradizione ravennate (Previtali, 1979) e la realizzazione dei due mosaici avvenuta nello stesso arco temporale e in due città limitrofe permettono di legare strettamente i due cicli musivi (Figura 3).

Bibliografia

- Bettini S., 1936-37, *Padova e l'arte cristiana d'oriente*, in *Atti del Reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere e Arti*, XCVI parte seconda, 203-297.
- Bresciani Alvarez G., 1970, *Origini: dall'età paleocristiana all'alto medioevo*, in AAVV, *La basilica di S. Giustina. Arte e storia*, Castelfranco Veneto.
- Cortella E., 2006, *La basilica paleocristiana di santa Giustina in Padova*, Tesi di Specializzazione in Storia dell'Arte e delle Arti Minori, relatore prof.ssa G. Valenzano, Anno Accademico 2005-2006, Facoltà di Lettere e Filosofia, Università di Padova.
- Dondi dall'Orologio F.S., 1816, *Dissertazione terza*, cit., doc. XXXVI, p. 51
- Krautheimer R., 1979, *Early Christian and Byzantine architecture*, Perguin, (tradotto in lingua italiana da Einaudi Editrice, testo di Renzo Federici, Krautheimer R., *Architettura paleocristiana e bizantina*, Torino, 1986, 206).
- Lusuardi Siena S., 1989, *Le tracce materiali del Cristianesimo dal tardo antico all'anno Mille*, in Castagnetti A., Varanini G.M., *Il Veneto nel Medioevo. Dalla Venetia alla Marca Veronese*, vol. II, Verona , 89-384.
- Mirabella Roberti M., 1979, *Gli edifici*, in Previtali A., a cura di, *La basilica dei Santi Felice e Fortunato in Vicenza*, Ed. Rumor, Vicenza, 13-36.
- Nicoletti A., 2005, *Topografia tardo antica di Padova: lo spazio cristiano*, in *Santa Giustina e il primo cristianesimo*, catalogo a cura di Nante A., Padova, 23-33.
- Previtali A., 1979, *Il Martyrion: strutture e vicende storiche, la decorazione musiva e pittorica*, in Previtali A., a cura di, *La basilica dei Santi Felice e Fortunato in Vicenza*, Ed. Rumor, Vicenza, 73-112.

2. La campionatura

2.1 *Le tessere musive del Sacello di San Prosdocimo*

Le oltre tremila tessere musive rinvenute sciolte e conservate in una delle cassette lignee in cui sono custoditi i resti del mosaico vitreo che decorava la cupola del Sacello di San Prosdocimo (cassetta 110), sono state preliminarmente suddivise per colore, utilizzando come riferimento la scala colorimetrica NCS. È stata così ottenuta una gamma di colori comprendente 23 diverse categorie cromatiche, raggruppabili in otto tipologie fondamentali. Osservando la Figura 1 è possibile fare alcune considerazioni relative ai rapporti di quantità e di peso delle tessere in relazione alla descrizione della raffigurazione della cupola del Sacello di San Prosdocimo riportata nelle fonti (Leggenda di San Daniele, Dondi dall'Orologio F.S., 1816). Tali considerazioni partono dal presupposto che la campionatura conservata all'interno della cassetta 110, per la natura sporadica delle tessere sciolte e per il modo non selettivo con il quale le stesse sono state prima staccate e poi raccolte, sia casuale e, quindi, statisticamente rappresentativa della totalità delle tessere utilizzate per la composizione dell'opera. Innanzitutto si può notare che il gruppo più cospicuo è quello delle tessere caratterizzate dalla presenza di lamina metallica (tipologia "oro"), che raggiunge quasi un terzo dell'intera campionatura, confermando quanto riportato dalle fonti, dove il sacello è descritto rilucente d'oro (Leggenda di S. Daniele, Dondi dall'Orologio F.S., 1816). Le dimensioni medie di questa tipologia di tessere sono leggermente superiori a quelle di tutti gli altri gruppi cromatici, dimostrando come le maestranze che hanno realizzato il mosaico, fossero in particolar modo interessate ad un rapido riempimento di ampi spazi a decorazione omogenea. Le altre tipologie di colore più rappresentate sono i blu e i verdi, ulteriore conferma delle descrizioni antiche della decorazione della volta del sacello, in cui i verdi prati e i fiumi del paradiso sono riportati come tema principale della raffigurazione della cupola.

Nella Tabella 1 sono riportati i quantitativi totali di ogni categoria cromatica di tessere, suddivise per tipologie di colore e il numero di tessere di ciascuna categoria scelte per la realizzazione delle analisi, con le relative sigle identificative, nonché il numero totale dei campioni presenti all'interno della cassetta.

In particolare dalle 23 categorie cromatiche sono state selezionate per le indagini archeometriche in tutto 111 tessere colorate afferenti alle tipologie bianco, giallo, arancione, rosso, marrone, verde e blu e 90 tessere e cartelline trasparenti incolore appartenenti al gruppo delle tessere con lamina metallica (tipologia "oro"), per un totale di 201 campioni. È importante sottolineare che le tessere comprese nella categoria "oro" sono costituite da vetro trasparente generalmente incolore. La presenza di lievi sfumature verdi o gialle è stata considerata marginale in relazione alle intense colorazioni del vetro delle tessere appartenenti alle altre categorie cromatiche e, pertanto, i campioni sono stati raggruppati nella medesima tipologia.

Dei 90 campioni di tessere con lamina metallica e tessere trasparenti, 80 sono stati scelti per la realizzazione di uno studio mirato alla classificazione del vetro costituente i campioni del Sacello (Capitolo 3) con lo scopo di inquadrare storicamente, anche grazie al confronto con gruppi composizionali di vetro noti, le diverse tipologie di vetro riscontrate e ricostruire, in questo modo, le fasi di vita del mosaico di S. Prosdocimo.



Figura 1. Quantificazione preliminare delle tessere musive e del loro peso in grammi raggruppate per tipologia di colore.

Tipologie di colore	Categorie cromatiche	Sigla	Tot. tessere	Tot. Campioni analizzati
Bianco	Bianco opaco	BIOP	144	5
	Tot.		144	5
Giallo	Giallo trasparente	GTR	136	5
	Giallo scuro opaco	GSO	22	7
	Tot.		158	12
Arancione	Arancione	AV	43	7
	Tot.		43	7
Rosso	Rosso opaco	RO	301	7
	Viola	PR	104	5
	Tot.		405	12
Marrone	Marrone opaco	M	54	7
	Nocciola chiaro	NC	101	5
	Nocciola scuro	NS	165	5
	Tot.		320	17
Verde	Verde chiaro	VCH	52	7
	Verde prato	VP	63	5
	Verde scuro	VS	212	5
	Verde giallo	VG	4	4
	Acquamarina	AQ	195	5
Tot.		449	26	
Blu	Azzurro	AZ	167	5
	Turchese	TU	164	5
	Blu	B	222	7
	Blu opaco	BO	42	5
	Blu scuro	BS	67	5
	Celeste	CE	35	5
Tot.		697	32	
Tessere oro	Oro	AU	359	24
	Resti lamina d'oro	-	20	
	Trasparenti incolore	TRINC	534	24
	Argento	AG	4	2
	Cartelline sciolte	CAR	60	40
Tot.		977	90	
Totale			3233	201

Tabella 1. Suddivisione in categorie cromatiche delle otto tipologie di colore individuate nella Figura 1. Sono riportati i quantitativi totali delle tessere della cassetta 110 e il numero di campioni selezionati per le indagini archeometriche con le relative sigle identificative.

Per quanto riguarda le tessere colorate, per ciascuna categoria cromatica sono stati selezionati cinque o sette campioni, a seconda della complessità della tipologia di vetro riscontrata durante lo studio preliminare del mosaico di S. Prosdocimo, realizzato in occasione della mia tesi di laurea magistrale (Tonietto, 2006). Una scheda descrittiva di ciascun campione è riportata nell'Appendice 1.

2.2 Le tessere musive del Sacello di Santa Maria Mater Domini

L'eccezionale opportunità di campionare 25 tessere musive selezionate dal mosaico del Sacello di Santa Maria Mater Domini a Vicenza è stata offerta dalla Sovrintendenza per il patrimonio storico artistico ed etnoantropologico per le provincie di Verona, Vicenza e Rovigo e dall'Ufficio Beni Culturali della Diocesi di Vicenza.

I campioni sono stati scelti in base ad un confronto colorimetrico effettuato *in situ* con le categorie cromatiche precedentemente individuate tra i campioni padovani.

Tipologie di colore	Categorie cromatiche	Sigla	Campioni analizzati
Bianco	Bianco opaco	VI-BIOP	1
	Tot.		1
Giallo	Giallo scuro opaco	VI-GSO	2
	Tot.		2
Arancione	Arancione	VI-AV	2
	Tot.		2
Rosso	Rosso opaco	VI-RO	2
	Porpora	VI-PR	1
	Tot.		3
Marrone	Marrone opaco	VI-M	1
	Nocciola chiaro	VI-NC	1
	Nocciola scuro	VI-NS	1
	Tot.		3
Verde	Verde scuro	VI-VS	1
	Verde giallo	VI-VG	1
	Acquamarina	VI-AQ	1
	Tot.		3
Blu	Azzurro	VI-AZ	1
	Turchese	VI-TU	1
	Blu	VI-B	1
	Blu opaco	VI-BO	1
	Blu scuro	VI-BS	1
	Tot.		5
Tessere oro	Oro	VI-AU	3
	Trasparenti incolore	VI-TRINC	1
	Cartelline sciolte	VI-CAR	2
	Tot.		6
Totale			25

Tabella 2. Suddivisione in categorie cromatiche delle otto tipologie di colore individuate nel Sacello di Santa Maria Mater Domini. Sono riportati il numero di campioni selezionati per le indagini archeometriche con le relative sigle identificative.

È stata generalmente selezionata, qualora possibile, una tessera per ciascuna delle categorie cromatiche di Padova. Per le tipologie di colore giallo scuro, arancione, rosso opaco, che nella campionatura padovana presentavano una tessitura particolarmente complessa, è stato deciso, al fine di rendere significativo lo studio, di procedere al campionamento di due tessere. Per le tessere appartenenti alla tipologia “oro” sono state campionate in tutto 6 tessere, con lo scopo di ampliare il più possibile i dati analitici in modo da poter realizzare un confronto, anche di tipo statistico, con i vetri padovani.

Le tessere selezionate, dopo averne dettagliatamente documentato la posizione tramite la realizzazione di foto che identificassero con precisione la posizione dei campioni nel mosaico e la loro orientazione, sono state staccate. L'estrazione delle tessere è avvenuta rimuovendo il legante presente tra le tessere utilizzando uno specillo ed in seguito è stato effettuato il distacco vero e proprio, segnando il punto da cui i campioni sono stati prelevati con appositi marker che permettessero una precisa individuazione della collocazione originaria di ogni tessera musiva. Successivamente, in laboratorio, è stata realizzata una sezione sottile di ciascun campione tagliando una sezione di circa 50 micron dalla faccia non a vista della tessera.

In seguito alle procedure necessarie per la realizzazione delle sezioni sottili, le tessere sono state ricollocate *in situ*, rispettando con la massima attenzione la giacitura e l'orientazione originaria. Il restauratore che ha seguito le fasi della campionatura ha provveduto a predisporre una malta di allettamento che andasse a compensare la perdita di vetro dovuta al campionamento. Il numero dei campioni selezionati e le relative sigle identificative sono riportati nella Tabella 2, mentre una scheda descrittiva di ciascuna tessera è riportata nell'Appendice 1.

3. Inquadramento archeometrico delle tessere vitree trasparenti incolori

Introduzione

Delle oltre tremila tessere vitree rinvenute al di sotto della pavimentazione del Sacello di S. Prodocimo un terzo comprende tessere costituite da vetro trasparente incolore o debolmente colorato di verde dotate di lamina metallica aurea e cartellina (Figura 1) e tessere con vetro trasparente ma prive di lamina. Il ritrovamento di circa sessanta cartelline prive di supporto permette di ipotizzare che almeno parte delle tessere senza lamina metallica potessero esserne dotate nel passato e averla persa nel corso del tempo.

Un tale quantitativo di tessere, che dovevano essere utilizzate per la realizzazione degli sfondi dorati, si accorda con quanto riportato dalle fonti storiche, che danno testimonianza di una sfavillante decorazione di tessere auree.

Tale tipologia di tessere è inoltre particolarmente importante perché costituita da vetro comune, materiale ben studiato e adatto pertanto ad apportare significative informazioni relative al “materiale di base” necessario per l’esecuzione dell’opera.

Per un’accurata e significativa caratterizzazione archeometrica di tale tipologia di tessere sono stati selezionati 80 campioni sui quali sono state condotte analisi chimiche quantitative in microsonda elettronica (EMPA) per l’identificazione degli elementi maggiori e minori e in spettrometria di massa accoppiata a ablazione laser (LA-ICP-MS) per l’identificazione degli elementi in tracce.

I dati chimici così ottenuti sono stati poi trattati con metodiche statistiche di tipo multivariato, con l’obiettivo di identificare gruppi composizionali a loro volta comparabili con quelli già identificati in letteratura. Obiettivo di tale estesa indagine è pertanto il riconoscimento di eventuali gruppi composizionali e, qualora possibile, l’individuazione delle tecnologie relative, considerando inoltre l’eventuale presenza di vetri di riciclo.

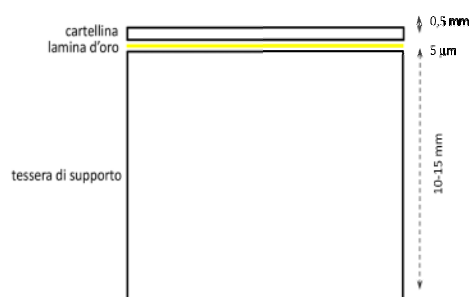


Figura 1. Schema composizionale di una tessera aurea.

3.1 Materiali e metodi

Gli ottanta campioni selezionati sono suddivisi tra tessere con lamina d’oro caratterizzate da vetro trasparente sia incolore (AUI, 10 campioni) sia trasparente debolmente colorato di verde (AUV, 10 campioni), tessere prive di lamina con vetro trasparente incolore (TRI, 10 campioni) o trasparente debolmente colorato di verde (TRV, 10 campioni) e quaranta cartelline costituite da vetro trasparente incolore (CAR, 33 campioni) o vetro trasparente debolmente colorato di verde (CARv, 7 campioni). In Appendice 1 sono riportate le immagini dei campioni selezionati.

È stato deciso di analizzare un così cospicuo numero di cartelline in quanto le analisi chimiche precedentemente condotte sul vetro della tessera di supporto alla lamina aurea e sulla relativa cartellina (Tonietto, 2006) hanno dimostrato una generale comparabilità tra il chimismo dei due vetri.

Per la realizzazione delle analisi da ciascun campione è stato staccato un frammento di dimensioni pari a circa 2 mm³, in seguito inglobato in resina epossidica e opportunamente metallizzato con un sottile strato di grafite.

Le analisi in microsonda elettronica sono state condotte utilizzando uno strumento CAMECA SX50, equipaggiato con 4 spettrometri a dispersione di lunghezza d'onda (WDS) presso il laboratorio CNR dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse, sede di Padova.

Le condizioni analitiche utilizzate sono riportate nella Tabella 1 e, sia in termini di "parametri" del fascio, tempi di conteggio, standard utilizzati, esse sono state accuratamente scelte considerando la tipologia di materiale investigato, dopo aver effettuato opportune calibrazioni dello strumento al fine di ottenere il più elevato grado di precisione. L'accuratezza e la precisione del dato EMPA sono state determinate previa comparazione con i risultati dell'analisi XRF su vetri standard. Per minimizzare la perdita degli elementi alcalini Na e K e garantire una accurata misura del tenore in Si, i suddetti elementi sono stati misurati per primi con un tempo di conteggio più basso ed il fascio è stato defocalizzato (diametro di circa 10 µm). I conteggi sono stati convertiti in percentuale in peso di ossidi usando il programma di correzione PAP (CAMECA).

Tutti i campioni analizzati sono stati successivamente sottoposti all'analisi LA-ICP-MS presso l'Istituto di Geoscienze e Georisorse-CNR di Pavia. La sonda è costituita da uno spettrometro di massa Elan DRC-e accoppiato con una sorgente laser Q-switched (Quantel Brilliant).

Elemento rilevato	Emissione	Cristallo monocromatore	nA	kV	Tempo di acquisizione		Standard
					Picco (s)	Fondo (s)	
Na	Kα	TAP	10	15	5	3	Albite
Mg	Kα	TAP	10	15	10	5	Olivina
Al	Kα	TAP	10	15	10	5	Al ₂ O ₃
Si	Kα	TAP	10	15	5	3	Wollastonite
P	Kα	TAP	10	15	10	5	Apatite
S	Kα	PET	20	20	20	10	Sfalerite
Cl	Kα	PET	20	20	10	5	Vanadinite
K	Kα	PET	10	15	7	3	Ortoclasio
Ca	Kα	PET	10	15	10	5	Wollastonite
Ti	Kα	PET	10	15	10	5	MnTiO ₃
Cr	Kα	LIF	10	15	10	5	Cr ₂ O ₃
Mn	Kα	LIF	10	15	10	5	MnTiO ₃
Fe	Kα	LIF	10	15	10	5	Fe ₂ O ₃
Co	Kα	LIF	20	20	20	10	Co
Ni	Kα	LIF	20	20	20	10	Ni
Cu	Kα	LIF	20	20	20	10	Cu
Zn	Kα	LIF	20	20	20	10	Sfalerite
Sn	Lα	PET	20	20	20	10	SnO ₂
Sb	Lα	PET	20	20	20	10	Sb ₂ S
Pb	Mα	PET	20	20	10	5	PbS

Tabella 1. Condizioni analitiche utilizzate per l'esecuzione delle analisi sui vetri trasparenti in microsonda elettronica.

L'emissione fondamentale di quest'ultima, pari a 1064 nm, è convertita da due generatori armonici a 266 nm. L'elio è utilizzato come gas carrier, miscelato, a valle della cella di ablazione, con argon. Il diametro dello spot laser è pari a circa 60 µm.

Per ottenere determinazioni quantitative le misure sono state standardizzate tramite l'utilizzo del vetro NIST SRM 610, come standard interno, e del ⁴⁴Ca, come standard esterno, quest'ultimo comparato anche con il CaO precedente misurato tramite EMPA.

La procedura standard per la realizzazione delle analisi consiste nell'acquisizione di conteggi per un minuto sul background e per un minuto sul campione vaporizzato grazie all'azione del laser. Precisione e accuratezza, entrambe con valori rientranti nel 10% per concentrazioni nell'ordine dei ppm, sono continuamente accertate durante la sessione analitica mediante ripetute analisi sullo standard BCR-2g. I limiti di rilevabilità variano in funzione dei conteggi del background e la sensibilità dello strumento per le diverse masse analizzate: in generale sono tipicamente compresi tra i 1-3 ppm per Ti, Cr e Fe, i 100-500 ppb per Sc, V, Zn e Mn, i 10-100 ppb per Rb, Sr, Zr, Cs, Ba, Gd, Hf e Pb, e i 1-10 ppb per Y, Nb, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Yb, Th and U.

L'omogeneità dei campioni in analisi è stata confermata dalle osservazioni SEM realizzate su tessere trasparenti incolori (Tesi di laurea specialistica in Scienze e Tecnologie per i Beni Archeologici e Artistici, Tonietto, 2006), e dalle analisi EMPA effettuate su una media di 8 punti analisi. Su queste basi per ogni campione si è ritenuta significativa l'acquisizione un solo punto analisi mediante LA-ICP-MS.

I risultati delle analisi chimiche sono riportati in Appendice 3, Tabella 2, dove gli elementi maggiori e minori sono stati misurati tramite EMPA e sono riportati come percentuali in peso di ossidi, mentre le tracce sono state analizzate mediante LA-ICP-MS e riportate in ppm. Degli elementi maggiori e minori, è riportata la media degli 8 punti analisi effettuati su ciascun campione indagato. Inoltre la realizzazione delle analisi in LA-ICP-MS su alcuni degli elementi già misurati tramite EMPA ha permesso di verificare l'accuratezza delle analisi eseguite. I dati ottenuti con entrambe le tecniche sono infatti confrontabili (lo scarto nelle misurazioni ottenute dalle due metodologie analitiche è compreso tra lo 0,02% e lo 0,3% e pertanto ascrivibile all'errore sperimentale della microsonda elettronica, Appendice 3, Tabella 1).

Per individuare la presenza di eventuali gruppi di campioni, caratterizzati da composizioni confrontabili tra loro, i dati chimici ottenuti mediante analisi EMPA e LA-ICP-MS sono stati elaborati utilizzando metodiche statistiche di tipo multivariato. In particolare analisi gerarchiche di cluster (HCA) sono state applicate ai dati chimici per verificare la presenza di possibili gruppi composizionali. I principi e le applicazioni delle analisi HCA nel contesto di studi archeometrici e archeologici sono discussi dettagliatamente in Baxter, 1994.

Per la realizzazione delle analisi è stato utilizzato il software statistico MINITAB 14 e i risultati sono presentati come dendrogramma ottenuto utilizzando il metodo Ward come algoritmo di cluster con distanza quadratica media come misura di somiglianza dei dati standardizzati (Figura 2). Le variabili scelte per la realizzazione delle analisi statistiche, in accordo con Silvestri *et al.*, 2005, sono stati tutti gli ossidi che caratterizzano la composizione base del vetro (SiO₂, Na₂O, CaO, Al₂O₃, K₂O, MgO, Fe₂O₃, TiO₂, MnO, Sb₂O₃, P₂O₅, SO₃) e il Cl per una migliore valutazione dei gruppi composizionali, in quanto la sua presenza è caratteristica di determinate tecnologie produttive.

L'analisi statistica è stata realizzata anche considerando gli elementi in traccia, ottenuti tramite analisi LA-ICP-MS; si è però constatato che rimaneva di fatto invariata la suddivisione dei campioni nei gruppi specifici scegliendo pertanto di utilizzare i soli ossidi caratteristici della

composizione base del vetro. È comunque da valutare positivamente il fatto che l'analisi statistica estesa alle tracce abbia confermato la suddivisione ottenuta dai soli ossidi e ciò rafforza l'ipotesi che alla base dei gruppi evidenziati vi siano materie prime di diversa provenienza (Freestone *et al.*, 2002).

3.2 Risultati e discussione dei dati

La composizione chimica dei frammenti delle tessere musive analizzati mediante EMPA e LA-ICP-MS è riportata nella Appendice 3, dove i campioni sono già stati suddivisi nei gruppi di riferimento ottenuti tramite HCA.

Tutti i campioni sono essenzialmente composti di SiO₂ (64-72 peso%), Na₂O (11-20 peso%), CaO (4-11 peso%) e tutti possono essere definiti come vetri silico-sodico-calcici. La maggior parte dei campioni presenta come fondente natron (i contenuti di MgO e K₂O sono pari rispettivamente a 0,73 ± 0,27 peso % e a 0,50 ± 0,16 peso%), mentre i tre campioni appartenenti al gruppo 3 sono caratterizzati dalla presenza di ceneri sodiche quali fondente (MgO pari a 3,57 ± 0,04 peso% e K₂O pari a 2,29 ± 0,10 peso%, vedi grafico in Figura 3). È possibile discriminare la tipologia di fondente che contraddistingue i campioni anche sulla base degli elementi in traccia presenti nei vetri. Come già riportato da Wagner *et al.*, 2008, le ceneri presentano significative relazioni in termini quantitativi tra il contenuto di boro e i tenori di Ca, Mg, P presenti nel vetro (Figura 4). In particolare i vetri prodotti da ceneri sono contraddistinti da bassi contenuti in B (<100 ppm) e più elevati contenuti in CaO, MgO e P₂O₅ rispetto ai vetri al natron, come è evidente dai grafici riportati in Figura 4.

Osservando il dendrogramma riportato in Figura 2 si può facilmente notare la distinzione in tre gruppi composizionali principali: il Gruppo 1 è quello maggiormente popolato (58 campioni) e può essere a sua volta suddiviso in Gruppo 1a (35 campioni) e Gruppo 1b (23 campioni), considerando una distanza quadratica euclidea pari a circa 100. Il Gruppo 2 comprende 19 campioni, mentre il Gruppo 3, notevolmente diverso dai precedenti, visto che la sua distanza dagli altri è pari a circa 650, è costituito solamente da tre campioni. Nella Tabella 2 è riportata la media dei valori chimici per gli elementi maggiori e minori per i gruppi composizionali individuati.

La colorazione delle tessere musive gioca un ruolo fondamentale nella suddivisione tra i vari gruppi. La maggior parte delle tessere debolmente colorate di verde si concentra infatti nel Gruppo 1a e nel Gruppo 2, mentre gli altri comprendono essenzialmente campioni trasparenti incolore.

È possibile ricondurre le composizioni medie di ciascun gruppo di campioni a vetri ben contestualizzati storicamente, compresi in un periodo di tempo che va dall'età romana fino al medioevo.

- 1) Il Gruppo 1 è facilmente riconducibile a vetri di epoca romana, caratterizzati da valori relativamente alti di FeO e Al₂O₃ pari a 0,55 ± 0,13 peso% e a 2,30 ± 0,12 peso% come (Jackson, 2005). I due sottogruppi ulteriormente distinguibili, hanno composizione chimica confrontabile, a meno dei diversi quantitativi di MnO e Sb₂O₃ presenti nei vetri.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	SO ₃	Cl	Sb ₂ O ₃
Gruppo 1a	18,44	0,68	2,14	69,26	0,04	0,45	6,43	0,10	0,84	0,57	0,27	1,29	0,15
Gruppo 1b	17,97	0,50	2,05	70,23	0,06	0,61	5,87	0,10	0,27	0,48	0,27	1,24	0,63
Gruppo 2	18,05	1,11	2,58	66,23	0,05	0,47	7,01	0,41	2,08	1,47	0,26	1,10	0,00
Gruppo 3	11,14	3,57	1,69	68,39	0,25	2,29	10,75	0,08	0,83	0,66	0,24	0,85	0,01

Tabella 2. Composizioni medie degli elementi maggiori e minori espresse in peso percentuale dei gruppi composizionali individuati tramite analisi HCA.

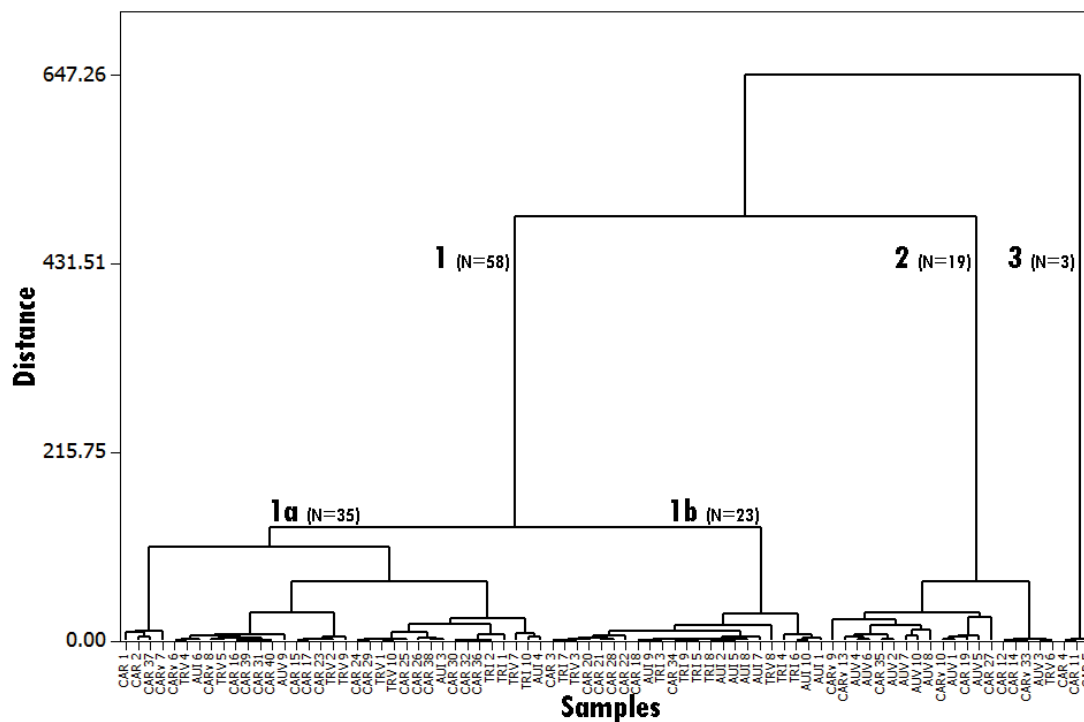


Figura 2. Dendrogramma risultante dalle Hierarchical Cluster Analysis (HCA), ottenuto sulla base composizionale dei soli ossidi caratteristici della composizione base del vetro. Sono visibili i gruppi e i sottogruppi identificati.

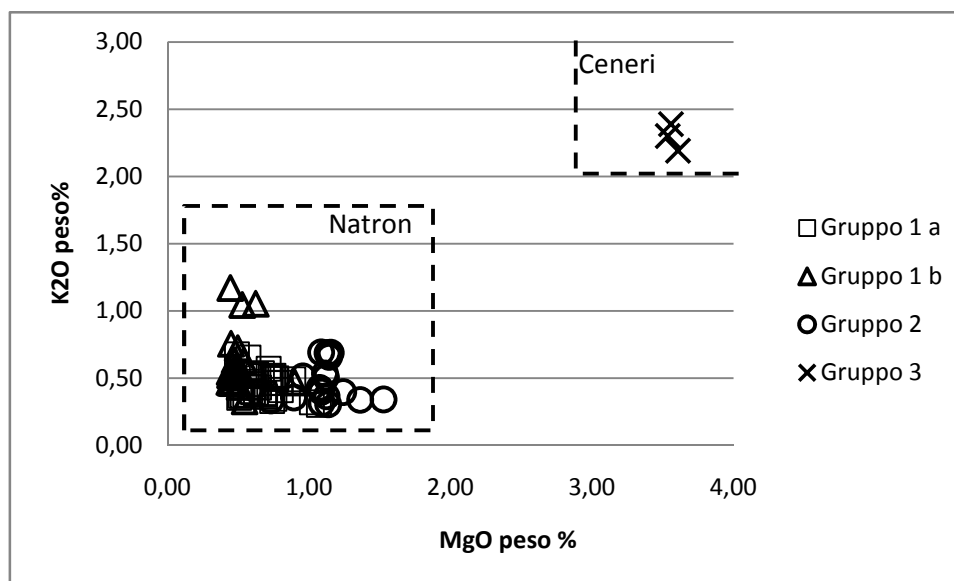
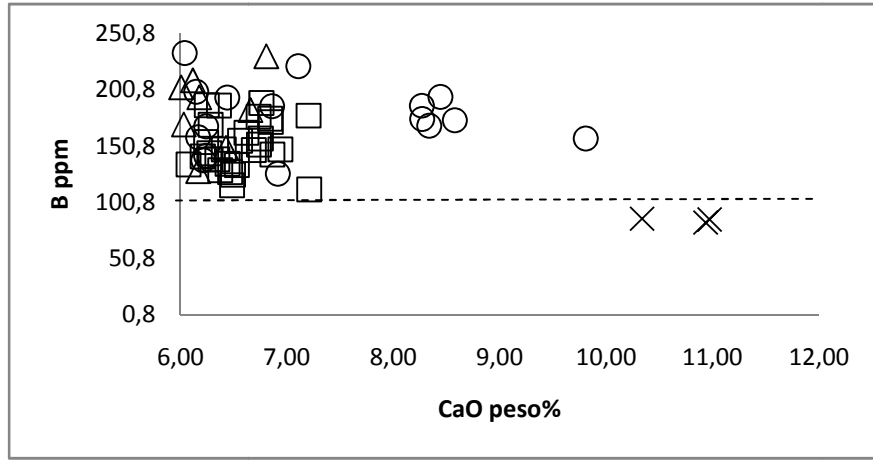
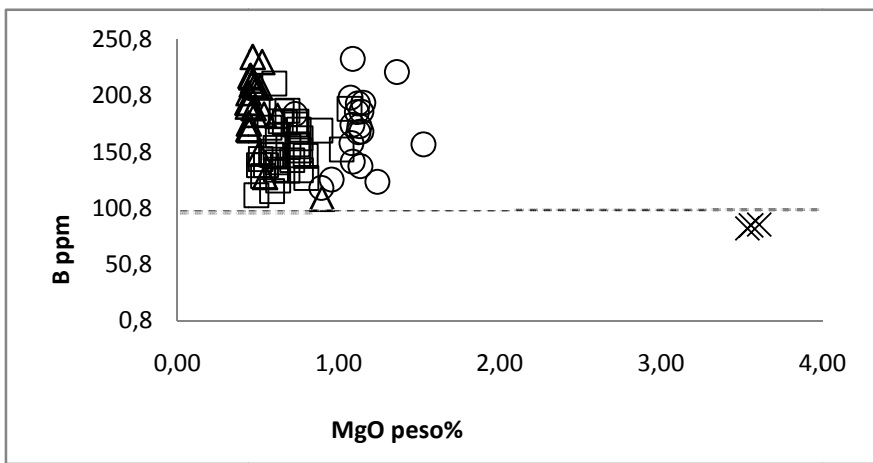


Figura 3. Contenuti medi di MgO e K₂O dei campioni trasparenti incolore, delle tessere con lamina metallica e delle cartelline provenienti dal Sacello di S. Prosdocimo. I campioni sono suddivisi per gruppi composizionali: Gruppo 1a (quadrato vuoto), Gruppo 1b (triangolo vuoto), Gruppo 2 (cerchio vuoto), Gruppo 3 (croce). Sono riportati i campi che individuano i vetri realizzati con natron e quelli con ceneri quali fondente (Lilyquist *et al.*, 1995).

1)



2)



3)

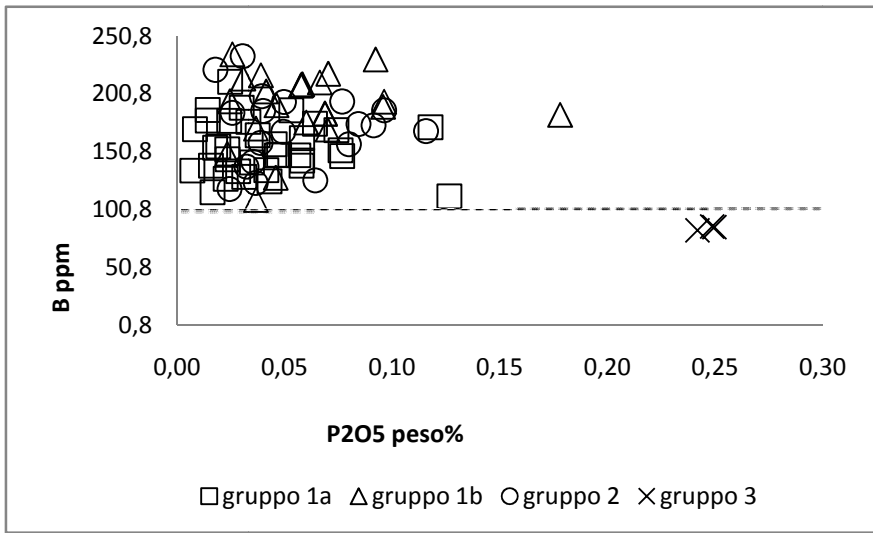


Figura 4. Contenuti di B e CaO (1), B e MgO (2), B e P₂O₅ del Gruppo 1a (quadrato vuoto), Gruppo 1b (triangolo vuoto), Gruppo 2 (cerchio vuoto) e Gruppo 3 (croce).

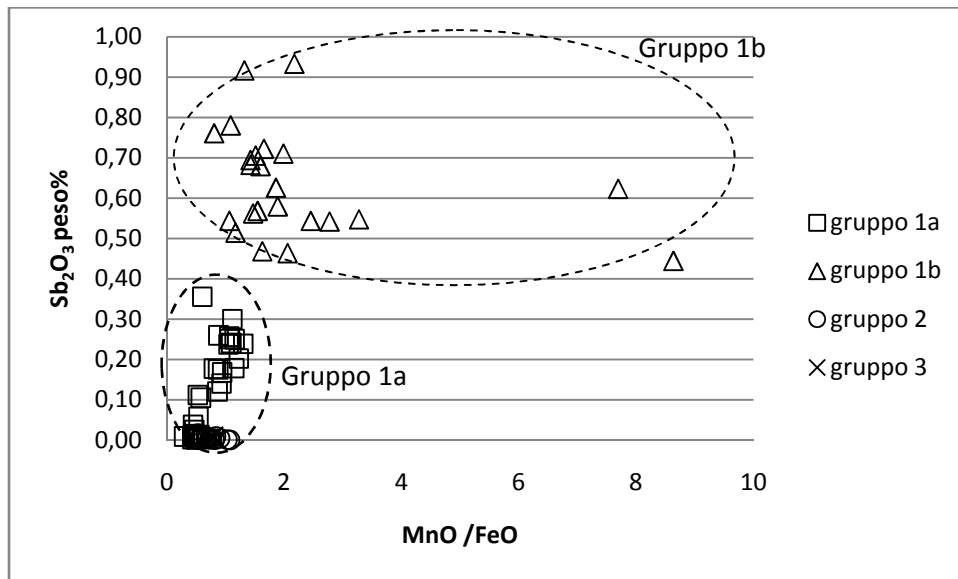


Figura 5. Contenuti di Sb_2O_3 peso% e MnO/FeO dei campioni trasparenti incolori, delle tessere con lamina metallica e delle cartelline provenienti dal Sacello di S. Prosdocimo. I campioni sono suddivisi per gruppi composizionali: Gruppo 1a (quadrato vuoto), Gruppo 1b (triangolo vuoto), Gruppo 2 (cerchio vuoto), Gruppo 3 (croce).

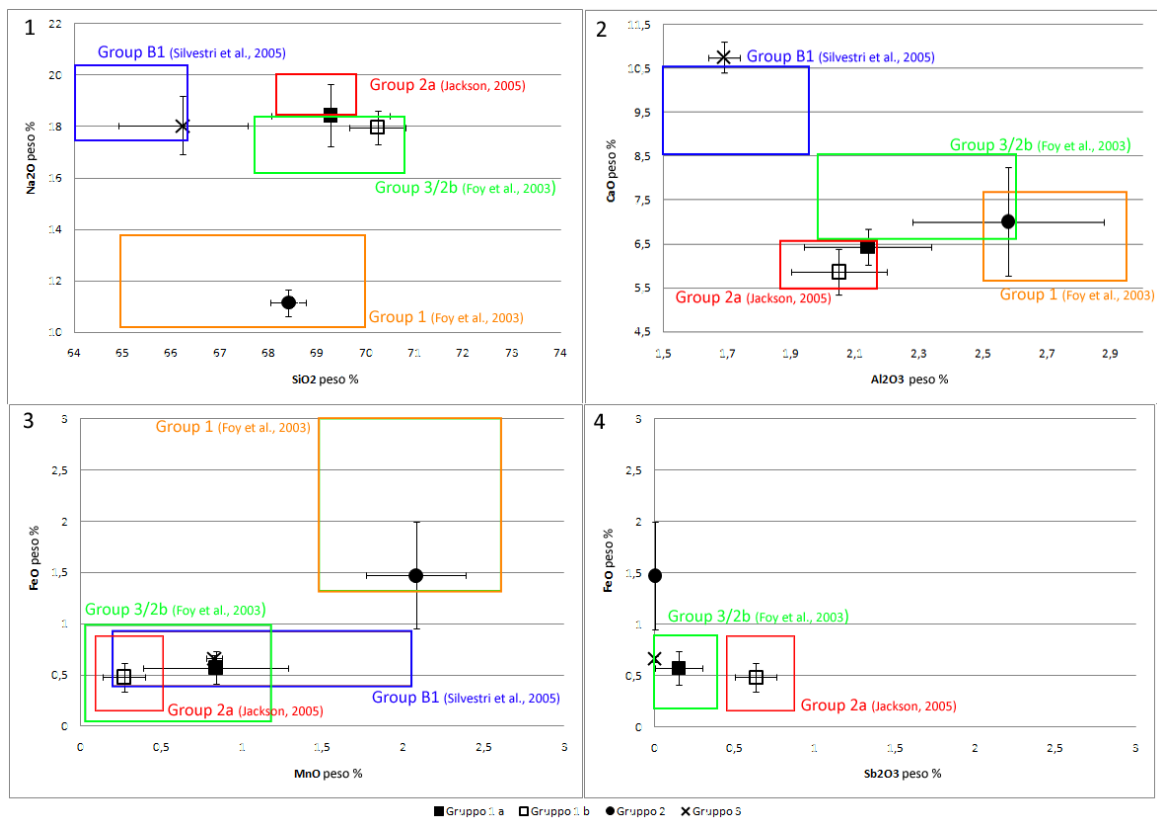


Figura 6. Contenuti medi di SiO_2 e Na_2O (1), Al_2O_3 e CaO (2), MnO e FeO , Sb_2O_3 e FeO del Gruppo 1a (quadrato pieno), Gruppo 1b (quadrato vuoto), Gruppo 2 (cerchio pieno) e Gruppo 3 (croce), di cui sono riportate anche le deviazioni standard. Per confronto sono riportati i campi di pertinenza dei vetri individuati da Jackson, 2005 (Group 2a, in rosso), Foy *et al.*, 2003 (Group 1, in arancione e Group 3/2b in verde) e da Silvestri *et al.*, 2005 (Group B1, in blu).

Il Gruppo 1a, che conta 35 campioni, è caratterizzato dalla presenza di quantitativi di MnO pari mediamente allo $0,84 \pm 0,45$ in peso% e di Sb_2O_3 pari allo $0,15 \pm 0,15$ in peso%. Nel Gruppo 1b (23 campioni) i quantitativi di Sb_2O_3 sono pari allo $0,63 \pm 0,13$ in peso% mentre quelli del MnO sono pari allo $0,27 \pm 0,13$ peso%. Nel grafico riportato in Figura 5 è possibile notare la netta distinzione tra i due sottogruppi 1a e 1b che si ottiene considerando come variabili le percentuali di FeO, MnO e Sb_2O_3 presenti nei vetri.

Manganese e antimonio hanno funzione di annullare la colorazione giallo-verde impartita al vetro dal ferro tramite reazioni di ossido-riduzione e sono i principali decoloranti utilizzati nell'antichità (Silvestri *et al.*, 2008 e riferimenti all'interno).

La migliore efficacia decolorante dell'antimonio rispetto al manganese determina l'effettiva decolorazione dei campioni del Gruppo 1b contro la debole colorazione verde residua nei campioni appartenenti al Gruppo 1. È importante sottolineare che la presenza di antimonio o di manganese in un vetro può essere determinante anche per stabilirne l'epoca di produzione. L'antimonio, infatti, è il decolorante principale utilizzato in epoca romana a cui si sostituisce, a partire dal IV secolo d.C., il manganese (Jackson, 2005, Silvestri *et al.*, 2008).

I vetri datati a secoli successivi, come nel caso dei mosaici di S. Giustina, che contengono contenuti significativi di entrambi i decoloranti, possono essere stati realizzati aggiungendo rottami di vetro contenenti antimonio in vetri a manganese (Price, 1978). Il manganese può inoltre essere stato introdotto nel fuso silicatico involontariamente (Jackson, 2005). L'aggiunta non intenzionale del MnO può essere dovuta alla presenza di minerali femici nelle materie prime come, ad esempio, la sabbia (Brill, 1999) contenente percentuali di manganese che determinano un livello base pari a circa lo 0,3 peso% in MnO in un vetro al natron.

I valori discriminanti per identificare un vetro decolorato con antimonio o manganese sono pari rispettivamente allo 0,2 in Sb_2O_3 peso% (Sayre, 1963) e allo 0,5 in MnO peso% (Jackson, 2005), quindi si può affermare che i vetri del Gruppo 1a sono stati volontariamente decolorati tramite l'utilizzo del manganese, mentre in quelli del Gruppo 1b è l'antimonio ad ossidare il ferro rendendo il vetro incolore.

Inoltre, i vetri appartenenti ai Gruppi 1a e 1b (Figura 6) mostrano una perfetta corrispondenza composizionale con vetri di epoca romana individuati da Jackson, 2005 e da Foy *et al.*, 2003.

È quindi possibile ipotizzare che per la realizzazione delle tessere appartenenti al Gruppo 1a sia stato utilizzato solo in parte vetro di riciclo di epoca romana, decolorato con antimonio e, in maggiore percentuale, vetro decolorato con manganese o vetro colorato a causa dell'inquinamento dovuto alla presenza di ferro. In quest'ultimo caso, per rendere il vetro il più incolore possibile, potrebbe essere stato aggiunto un minerale ricco in Mn, come per esempio, pirolusite (MnO_2) visto che i quantitativi di antimonio presenti non sono sufficienti per la totale decolorazione.

Per la produzione del Gruppo 1b, invece, è ipotizzabile l'utilizzo di solo vetro di riciclo romano decolorato con l'aggiunta un composto ricco in antimonio come, per esempio, stibnite (Sb_2S_3) come è stato proposto per vetri opacizzati con antimoniati di calcio (Mass *et al.*, 1998; Rheren *et al.*, 2003). In tal caso il basso contenuto di MnO presente

potrebbe essere ricondotto ad un inquinamento dovuto all'utilizzo di materie prime ricche in questo elemento.

Applicando ai vetri appartenenti ai Gruppi 1a e 1b l'"Indice di Riciclo" proposto da Silvestri *et al.*, 2008, è possibile ipotizzare che un quantitativo prossimo al 20% di vetro già realizzato e decolorato con antimonio sia stato utilizzato per realizzare le tessere appartenenti al Gruppo 1a, mentre, per quanto riguarda il Gruppo 1b, sia stato impiegato un quantitativo di vetro di riciclo che va dal 79 al 90%. Tali dati confermano le ipotesi già avanzate e permettono di estendere il riutilizzo di rottami di vetri "antichi" anche per la realizzazione di tessere musive.

È importante anche ipotizzare l'influsso di tecnologie produttive bizantine per la realizzazione di tutti i campioni appartenenti al Gruppo 1, in quanto le più antiche tessere musive bizantine realizzate in Italia (rinvenute nella Chiesa di S. Croce in Ravenna e datate al V secolo d.C.) sono caratterizzate dalla presenza di antimonio in percentuali anche molto variabili e in associazione con manganese (Vandini *et al.*, 2006). Questo dato permette di ipotizzare una continuità nelle tecnologie produttive tra le maestranze ravennati e quelle operanti a Padova nel VI secolo.

- 2) I 19 campioni che costituiscono il Gruppo 2, sono generalmente caratterizzati da una colorazione verde. I vetri appartenenti a questo gruppo si contraddistinguono infatti per valori relativamente elevati di FeO ($1,47 \pm 0,52$ peso%), MnO ($2,08 \pm 0,31$ peso%) e TiO₂ ($0,41 \pm 0,19$ peso %), unitamente ad elevati valori di Al₂O₃ presenti nel vetro. È anche interessante notare l'assenza di antimonio che determina, insieme alla considerevole percentuale di ferro, la colorazione caratteristica dei vetri di questo gruppo.

È possibile confrontare la composizione chimica dei campioni del Gruppo 2 con quelli HIMT (High Iron, Manganese and Titanium, Freestone, 1994), che tra la fine del IV secolo d.C. e l'inizio del V secolo d.C. cominciano a diffondersi in Europa e nelle regioni del Mediterraneo (Figura 6). I vetri trasparenti HIMT sono tipicamente colorati dal giallo-verde al verde oliva. Tale tipologia di campioni è stata individuata per la prima volta in Italia da Mirti *et al.*, 1993, e in seguito isolata in gruppo compositivo da Foy *et al.*, 2003, anche se solo Freestone *et al.*, 2003a la caratterizza in modo completo. La presenza nel mosaico di Padova di una tale categoria di vetri permette di ipotizzare l'avvento di una produzione "moderna" che non si rifà per materie prime e tecnologie produttive all'epoca romana ma che rappresenta il passaggio verso la produzione tipica del Medioevo.

- 3) Il Gruppo 3 contiene solamente tre campioni. La loro particolare composizione chimica determina un forte "distacco" rispetto ai campioni appartenenti agli altri due gruppi (Figura 2). La caratteristica fondamentale che differenzia queste tre tessere da tutte le altre è l'utilizzo di ceneri sodiche quale fondente al posto del natron (Figure 3-4). È noto che l'utilizzo di ceneri è un validissimo indicatore per distinguere il vetro medievale da quello romano. Infatti, in età tardo antica, a causa della drastica diminuzione delle importazioni di materiali provenienti dalle regioni orientali, il reperimento del natron diventa difficile e ciò costringe i vetrai dell'epoca a cercare un sostituto altrettanto efficace, ma di più facile reperimento. Durante l'VIII secolo nelle regioni mediorientali e tra il IX e il X secolo in Italia si cominciano perciò ad utilizzare come fondenti ceneri di piante (Newton *et al.*, 1999, Verità, 2000) le quali influiscono sulla composizione dei

vetri che presentano più elevate concentrazioni di magnesio, potassio e calcio e tenori più bassi di sodio e di cloro.

La composizione chimica dei vetri del Gruppo 3 è confrontabile con vetri alto adriatici (Vicenza e Grado) di epoca medievale (Silvestri *et al.*, 2005) (Figura 6) e suggerisce l'utilizzo di ceneri di piante costali che determinano la presenza di percentuali elevate di Na_2O e percentuali basse di K_2O . Anche l'elevata concentrazione di CaO è dovuta alla presenza di ceneri e solo secondariamente è riconducibile alla frazione carbonatica della sabbia, come confermato dalle analisi eseguite su ceneri di piante mediorientali contenenti elevati quantitativi di calcio (Brill 1970; Ashtor *et al.*, 1983; Verità 1985).

È quindi possibile ipotizzare che i vetri di tale gruppo siano stati realizzati in epoca medievale, e la loro messa in opera sia relazionata ad interventi di restauro e/o ripristino di parti cadute. Poiché il mosaico fu sostituito dagli attuali affreschi nel 1550, è possibile ipotizzare che tale intervento sia avvenuto nel XII secolo, dato che, come attestato dalle fonti, nel 1117 un forte terremoto causò notevoli danni in tutto il nord Italia, e in particolare il crollo della Basilica paleocristiana di S. Giustina, adiacente al Sacello di San Prodocimo, rendendo probabilmente necessario anche un restauro del mosaico del sacello padovano.

Le analisi degli elementi in traccia ottenute tramite LA-ICP-MS hanno confermato le nette differenze tra i tre gruppi composizionali. È infatti possibile notare come campioni appartenenti allo stesso gruppo presentino analogie nei contenuti degli elementi in traccia. Considerata la loro importanza quali indicatori geochimici, si deduce che il vetro che costituisce le tessere di ciascun gruppo di riferimento sia stato realizzato con le stesse materie prime (Freestone *et al.*, 2000, Aerts *et al.*, 2003).

I principali elementi in traccia utili per discriminare tra loro diverse tipologie di sabbie sono lo Zr (De Raedt *et al.*, 2001; Mirti *et al.*, 2008; Freestone, 2000; Aerts *et al.*, 2003; Mirti *et al.*, 2009; Šmith *et al.*, 2005) e lo Sr (Wedepohl and Baumann, 2000; Freestone *et al.* 2003b; Mirti *et al.*, 2008).

Il rapporto tra TiO_2 e Zr (Figura 7), assume particolare importanza nello studio delle materie prime utilizzate per la produzione del vetro in quanto le concentrazioni dei due elementi sono in relazione tra loro e generalmente dipendono dalla sabbia e non dagli altri componenti del vetro (fondenti e modificatori). Tale relazione è ben approfondita nello studio di in Patyk-Karar *et al.*, 1999; in tale lavoro è evidenziato come Ti e Zr siano strettamente correlati, soprattutto in sabbie continentali di elevata maturazione, pure e ricche in quarzo, ottime per la produzione vetraria.

In particolare, come riportato da Aerts *et al.*, 2003, si possono notare nei vetri notevoli cambiamenti nel rapporto TiO_2/Zr tra l'età classica romana e il periodo successivo al crollo dell'Impero romano. Fino al III secolo d.C. infatti, i quantitativi di titanio e zirconio si mantengono relativamente bassi con valori generalmente dello 0,1 peso% per il TiO_2 e tra i 25 e i 240 ppm per lo Zr, mentre i campioni a partire dal IV-V secolo d.C., in corrispondenza con l'avvento dei vetri HIMT, presentano un notevole incremento simultaneo di entrambi gli elementi. Lo stesso comportamento è riscontrabile nelle tessere di Padova. I contenuti di TiO_2 per i Gruppi 1a e 1b sono pari allo $0,10 \pm 0,04$ peso% e i valori di Zr sono compresi in un intervallo che va da 29 a 190 ppm. I vetri del Gruppo 2, che risalgono ad una produzione più tarda (successiva al IV secolo d.C.) sono caratterizzati da tenori più elevati sia di TiO_2 , pari allo $0,41 \pm 0,19$ peso%, che di Zr, che presenta concentrazioni che vanno dagli 89 ai 352 ppm.

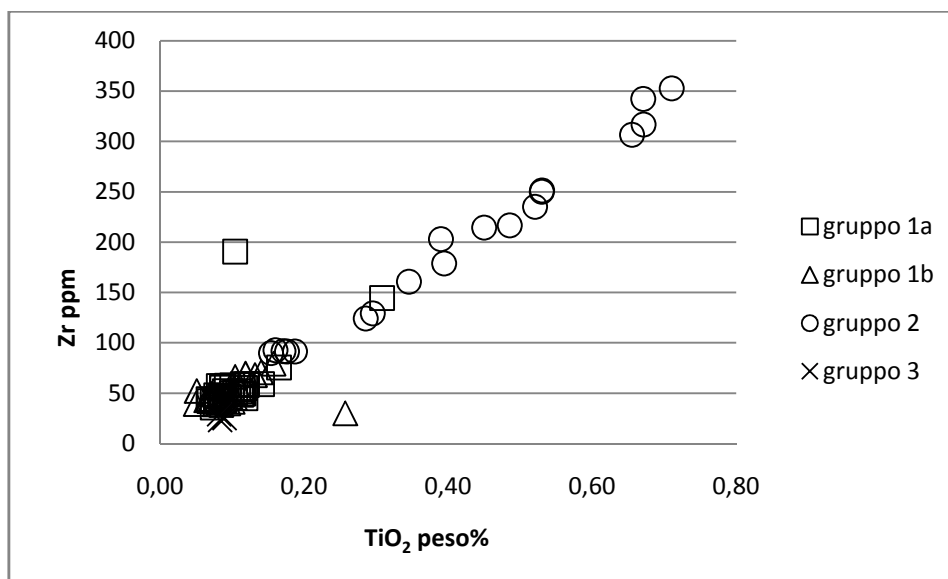


Figura 7. Contenuti medi di TiO_2 e Zr dei campioni trasparenti incolore, delle tessere con lamina metallica e delle cartelline provenienti dal Sacello di S. Prosdocimo. I campioni sono suddivisi per gruppi composizionali: Gruppo 1a (quadrato vuoto), Gruppo 1b (triangolo vuoto), Gruppo 2 (cerchio vuoto), Gruppo 3 (croce). Si nota la correlazione diretta presente tra i due elementi che permette di distinguere i vari gruppi composizionali presenti tra i campioni.

Il Gruppo 3 è caratterizzato da valori di Ti e di Zr confrontabili con quelli dei Gruppi 1a e 1b: 0,08 peso% in TiO_2 e $26 \pm 2,9$ ppm in Zr. La differenziazione notevole che si nota tra i Gruppi 1 e 3 e il Gruppo 2 è da attribuire sicuramente ad una diversa fonte di reperimento della sabbia necessaria per la produzione del vetro. Per la realizzazione delle tessere del Gruppo 2 il materiale di partenza è molto meno purificato rispetto a quello utilizzato in epoca classica e tardo medievale, sintomo delle difficoltà di approvvigionamento delle sabbie migliori per la realizzazione del vetro, conseguenti al crollo dell'Impero Romano: questa situazione portò ad utilizzare materiale più facilmente reperibile o a riciclare vetro antico, processo che doveva causare l'inquinamento del vetro con materiale non purificato (Aerts *et al.*, 1999).

Importanti informazioni sulla natura della sabbia utilizzata per la produzione del vetro possono essere ricavate anche analizzando i quantitativi di stronzio presenti nel vetro. Durante i processi diagenetici l'aragonite presente nelle conchiglie o in altri materiali biogenetici si trasforma in calcite, che è la fase stabile dell'ambiente sedimentario. Dal punto di vista della sostituzione Ca-Sr agisce prioritariamente l'aspetto sterico delle strutture. Infatti considerando che il raggio ionico dello ione Sr^{2+} è decisamente maggiore di quello dello ione Ca^{2+} (1,22 vs 1,00 Å rispettivamente), il diverso volume dei siti occupati dal Ca nella calcite e nell'aragonite gioca un ruolo determinante. L'aragonite mostra elevata sostituibilità Ca-Sr avendo il sito cationico a coordinazione 9 mentre, la calcite, con il sito a coordinazione ottaedrica ben difficilmente in condizioni di bassa temperatura può ospitare lo ione Sr^{2+} , relativamente abbondante nell'acqua marina. Durante la diagenesi la trasformazione dell'aragonite in calcite causa pertanto la liberazione di notevoli quantità di Sr. Per questi motivi, in generale, il tenore di stronzio contenuto in un vetro può indicare se il calcio è stato aggiunto come conchiglia o come calcite quale materia prima stabilizzante (Freestone, 2000; Freestone *et al.*, 2003b).

Tale distinzione è valida se si considerano vetri prodotti utilizzando *natron*, in quanto il vetro prodotto con ceneri quali fondenti presenta tenori di Sr molto simili a quelli prodotti con sabbie costiere o utilizzando conchiglie come fonte di calcio.

I tenori di Sr riscontrati nei vetri del mosaico di Padova, sono tutti compatibili con l' utilizzo di sabbie di tipo costiero e rientrano in un range che va dai 296 ai 546 ppm per il Gruppo 1, dai 411 ai 786 ppm per il Gruppo 2 e dai 544 ai 642 per il Gruppo 3. Anche considerando i tenori di Sr è possibile confermare l' utilizzo di una sabbia meno purificata per le tessere appartenenti al Gruppo 2 (Mirti *et al.*, 2008, Aerts *et al.*, 2003).

Un discorso a parte meritano gli elevati tenori di stronzio riscontrati nel Gruppo 3. L' utilizzo di ceneri quali fondente determina un innalzamento dei livelli di Sr nel vetro che non permette di distinguere la tipologia di sabbie se non effettuando analisi di tipo isotopico (Freestone *et al.*, 2003b).

Anche gli altri elementi in traccia non considerati fino ad ora sono un ulteriore strumento per caratterizzare la tipologia della sabbia utilizzata per la realizzazione del vetro. Il comportamento degli elementi in traccia è relativamente costante per ciascun gruppo geochimico e non è influenzato dalla presenza di coloranti o opacizzanti (Freestone, 2003). I quantitativi di elementi in traccia (riportati nel grafico in Figura 8) sono confrontabili con quelli di numerosi vetri antichi (Freestone *et al.*, 2000). Ai valori relativamente elevati di Sr (nel grafico normalizzati ai valori medi della crosta terrestre, Wedepohl, 1995) si associano tenori considerevoli di Zn, Zr, Ba e U.

Il Gruppo 1 e il Gruppo 3 presentano tenori degli elementi in traccia generalmente più bassi, rispetto al Gruppo 2. A tali quantitativi è possibile ricondurre l' utilizzo di una sabbia mineralogicamente matura (ricca in quarzo e povera in minerali pesanti e argille) per la produzione del vetro (Freestone *et al.*, 2003c). Per realizzare le tessere appartenenti ai Gruppi 1 e 3 deve essere stata perciò utilizzata una sabbia più purificata rispetto a quella impiegata per la produzione delle tessere del Gruppo 2.

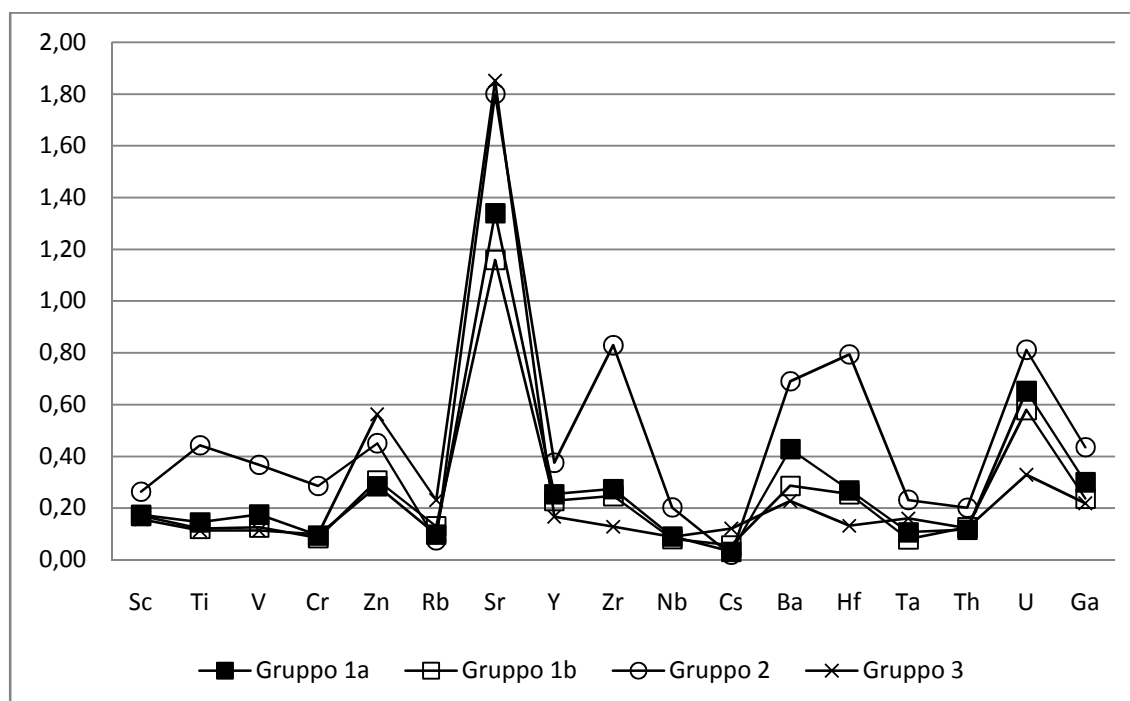


Figura 8. Quantitativi degli elementi in traccia nei campioni trasparenti incolori, delle tessere con lamina metallica e delle cartelline provenienti dal Sacello di S. Prodocimo. I campioni sono suddivisi per gruppi composizionali: Gruppo 1a (quadrato pieno), Gruppo 1b (quadrato vuoto), Gruppo 2 (cerchio), Gruppo 3 (croce). I valori sono normalizzati alla media della crosta terrestre (Wedepohl, 1995).

3.3 Conclusioni

Lo studio delle tessere caratterizzate da vetro trasparente incolore o debolmente colorato di verde del ciclo musivo di Padova ha permesso di ottenere un chiaro inquadramento archeometrico dei vetri presenti nella campionatura in analisi.

L'utilizzo di materie prime e tecnologie anche molto diverse tra loro, è un chiaro segno della convivenza nel VI secolo d.C. di fonti di approvvigionamento per le materie prime e tecniche produttive proprie dell'epoca romana e di quelle che cominciano a svilupparsi in epoca tardo-antica e altomedievale e che entrano a pieno regime durante il corso del Medioevo. Tale articolazione di materiali è pertanto un chiaro indice che il ciclo musivo sia stato concepito e realizzato nel VI secolo, noto periodo di transizione dell'arte vetraria.

Le tessere vitree del Gruppo 1, che presentano strette analogie chimiche con vetro di epoca romana, probabilmente sono ottenute dal riciclo di vetri antichi. Ciò testimonia da un lato la difficoltà di reperimento di materie prime adatte ma, al tempo stesso, l'abbondanza di "rottami" riutilizzabili. In particolare per la realizzazione delle cartelline doveva essere necessario riuscire a produrre un vetro che fosse trasparente e perfettamente incolore, perché la lamina d'oro sottostante potesse vedersi senza interferenze cromatiche.

Per la produzione delle tessere appartenenti al Gruppo 2 sono state utilizzate materie prime meno pure rispetto a quelle del Gruppo 1, ottenendo una tipologia di vetro che contraddistingue la produzione vetraria europea a partire dal IV secolo d.C. I campioni del Gruppo 2 sono strettamente correlabili con vetri di tipo HIMT che si diffondono in seguito alla caduta dell'Impero Romano e che pertanto testimoniano la difficoltà di reperimento di sabbie idonee e a basso contenuto di impurità. Contestualmente all'utilizzo di vetro di riciclo veniva quindi prodotto un vetro "moderno".

I campioni appartenenti al Gruppo 3 si distinguono nettamente dal resto della campionatura; essi sono prodotti con ceneri come fondente e sono caratterizzati da una composizione chimica tipicamente associata a quella di vetri medievali. Tali tessere risalgono pertanto ad una produzione più tarda e sono testimonianza di un probabile restauro avvenuto durante il Medioevo, forse conseguente ai gravi danni provocati dal forte terremoto avvenuto nel 1117, particolarmente distruttivo per tutto il nord Italia. La presenza di tessere così tarde è inoltre testimonianza di una costante attenzione e devozione per il sacello paleocristiano della città di Padova.

Bibliografia

- Aerts A., Janssens K., Adams F., 1999, *J. Archaeol. Sci.*, **26**, 883-891.
- Aerts A., Velde B., Janssens K., Dijkman W., 2003, *Spectrochim Acta B*, **58**, 659-667.
- Ashtor E., Cevidalli G., 1983, *European Journal of Economic History*, **12**, 475-522.
- Baxter M.J., 1994, *Exploratory multivariate analysis in archaeology*, Edinburg University press, Edinburgh.
- Brill R.H., 1970, *The chemical interpretation of the text*, in *Glass and glassmaking in ancient Mesopotamia*, ed. A.L. Oppenheim, R.H. Brill, D. Barag, A. von Saldern, Corning Museum of Glass, New York, 105-128.
- Brill R.H., 1999, *Chemical Analysis of early glasses*, vol. 2, *The tables*, The Corning Museum of Glass, New York.
- De Raedt I., Janssens K., Veeckman J., Vincze L., Vekemans B., Jeffries T.E., 2001, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 1012-1017.
- Foy D., Picon M., Vichy M., Thirion-Merle V., 2003, *Caractérisation des verres de la fin de l'Antiquité en Méditerranée occidentale: l'émergence de nouveaux courants commerciaux*, in, Foy D., Nenna M.D. (Eds.), *Échanges et commerce du verre dans le monde antique*, Actes du colloque de l'Associations Française pour l'Archéologie du Verre, Aix en Provence et Marseille, June 7-9 2001, editions Monique Mergoïl Montagnac, 41-85.
- Freestone I.C., 1994, *Chemical analysis of "raw" glass fragments*, in Hurst H.R. ed., *Excavations at Chartage, vol. II, The Circular Harbor, North Side*, Oxford University, press for British Academy, 290.
- Freestone I.C., Gorin-Rosen Y., Hughes M.J., 2000, *Primary glass from Israel and the production of glass in the late antiquity and the early Islamic period*, in M.D. Nenna Ed., *La route du verre. Ateliers primaires et secondaires du second millénaire av. J.-C. au Moyen Âge*, Travaux de la Maison de l'Orient Méditerranéen **33**, 65-83.
- Freestone I.C., Ponting M., Hughes M.J., 2002, *Archaeometry* **44**, 2, 257-272.
- Freestone I.C., Wolf S., Thirlwall M., 2003a, *The production of HIMT glass: elemental and isotopic evidence*, in AIHV, *Annales du 16° Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*, Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Nottingham, 153-157.
- Freestone I.C., Leslie K.A., Thirlwall M., Gorin Rosen Y., 2003b, *Archaeometry* **45**, 19-32.
- Freestone I.C., 2003, *Primary glass sources in the mid first millennium AD*, in AIHV, *Annales du 15° Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*, Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, New York, Corning Museum, Nottingham, 111-115.
- Henderson J., Warren S.E., 1983, *Analysis of Prehistoric lead glass*, in *Proceedings of 22nd International Symposium on Archaeometry*, Bradford, 168-180.
- Jackson C.M., 2005, *Archaeometry* **47**, 4, 763-780.
- Lilyquist C., Brill R.H., 1995, *Studies in Ancient Egyptian Glass*, Metropolitan Museum of Art, New York.
- Mass J.L., Stone R.E., Wypyski M.T., 1998, *The mineralogical and metallurgical origins of Roman opaque coloured glass*, in McCray P. (Ed.), *The Prehistory and History of Glassmaking Technology. Ceramics and Civilization*, vol. **8**, 121-144.
- Mirti P., Casoli A., Appolonia L., 1993, *Archaeometry* **35**, 225-240.
- Mirti P., Pace M., Negro Ponzi M., Aceto M., 2008, *Archaeometry* **50**, 3, 429-450.
- Mirti P., Pace M., Malandrino M., Negro Ponzi M., 2009, *J. Archaeol. Sci.*, **36**, 1061-1069.
- Newton R., Davison S., 1999, *Conservation of Glass*, Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Patyk-Karar N.G., Bardeeva E.G., Sjevelev A.G., 1999, *Episodes* **22**, 89-97.
- Price J., 1978, *Trade in glass, in Roman Shipping trade: Britain and the Rhine Provinces*, C.B.A. Research Report, No. **24**, Hertford, 70-84.

- Rheren T.H., Shortland A., Mass L.J., Stone R.E., 2003, *Archaeometry* **44**, 67-82, and reply, 2003, *Archaeometry* **45**, 185-198.
- Sayre E.V., Smith R.W., 1967, *Some materials of glass manufactory in antiquity*, in *Archaeological Chemistry: 3rd Symposium on Archaeological Chemistry*, Atlantic City, New Jersey, Ed. M. Levey, University of Pennsylvania Press, 279-312.
- Silvestri A., Molin G., Salviulo G., 2005, *Archaeometry* **47**, 4, 797-816.
- Silvestri A., Molin G., Salviulo G., 2008, *J. Archaeol. Sci.*, **35**, 2, 331-341.
- Šmith Ž., Janssens K., Bulska E., Wagner B., Kos M., Lazar I., 2005, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B* **239**, 94-99.
- Tonietto S., 2006, *Il mosaico paleocristiano di S. Giustina (Pd). Studio archeometrico delle tessere vitree*, Tesi di laurea in Scienze e Tecnologie per i Beni Archeologici e Artistici, relatore prof. G. Molin, Anno Accademico 2005-2006, Facoltà di Scienze MM.FF.NN., di Lettere e Filosofia, di Ingegneria, Università di Padova.
- Vandini M., Fiori C., Cametti R., 2006, *Classification and technology of Byzantine mosaic glass*, *Annali di Chimica by Società Chimica Italiana*, **96**, 587-599.
- Verità M., 1985, *L'invenzione del cristallo Muranese: una verifica analitica delle fonti storiche*, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro* **1**, 117-136.
- Verità M., 2000, *Technology and deterioration of vitreous mosaic tesserae*, *Reviews in Conservation*, The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, number **1**, 65-76.
- Wagner B., Nowak A., Bulska E., Kunicki-Goldfinger J., Schalm O., Janssens K., 2008, *Microchim Acta* **162**, 415-424.
- Wedepohl K.H., 1995, *Geoch. Cosmoc. Acta* **59**, 1217-1232.
- Wedepohl K.H. and Baumann A., 2000, *Naturwissenschaften* **87**, 129-132.

4. Inquadramento archeometrico della matrice vetrosa delle tessere colorate di Padova

Introduzione

Più di duemila delle tessere che sono state rinvenute al di sotto della pavimentazione del Sacello di S. Prosdocimo sono caratterizzate da una vivace e intensa colorazione.

La loro suddivisione in 20 categorie cromatiche ha permesso di ottenere un chiaro panorama dei vetri colorati presenti nella campionatura in analisi. La molteplicità di colori e sfumature presenti tra le tessere è testimonianza di quella che doveva essere una decorazione preziosa e caratterizzata da una straordinaria vivacità.

Per un'accurata indagine archeometrica 111 tessere colorate, suddivise tra le 20 categorie cromatiche individuate, sono state preliminarmente osservate tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) e successivamente analizzate tramite microsonda elettronica (EMPA). Lo scopo di tali indagini è stato quello di caratterizzare approfonditamente il materiale in analisi, con l'obiettivo di individuare anche possibili correlazioni con tessere musive di composizione nota.

L'attenzione è stata qui focalizzata sugli elementi formatori, modificatori e stabilizzanti del reticolo vetroso con l'obiettivo di caratterizzare esclusivamente la matrice vetrosa delle tessere musive in analisi.

4.1 Materiali e metodi

Le 111 tessere colorate del Sacello di S. Prosdocimo sono state indagate, per ottenere un'analisi tessiturale, mediante microscopio elettronico a scansione FEI Quanta 200 FEG ESEM, ad emissione di campo, operante in condizioni di alto vuoto a 25 kV, associato ad uno spettrometro a raggi X EDAX Genesis. Lo scopo di tali analisi, condotte presso l'"Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici" del CNR di Padova, è quello di individuare zone di vetro omogenee e prive di inclusioni, sulle quali poter effettuare analisi con lo scopo di caratterizzare esclusivamente la composizione del vetro.

Con tale finalità tutti i campioni sono stati investigati tramite microsonda elettronica CAMECA SX50, equipaggiata con quattro spettrometri in dispersione di lunghezza d'onda, presso il "Laboratorio CNR, Istituto di Geoscienze, sede di Padova". Tale tecnica analitica ha il vantaggio di investigare una porzione limitata di campione e permette di ottenere dati analitici altamente precisi ed accurati riguardanti esclusivamente la fase vetrosa. Per le tessere colorate è stata utilizzata la configurazione analitica riportata in Tabella 1. Per minimizzare la perdita degli elementi alcalini Na, K ed evitare una sovrastima del Si, il fascio è stato defocalizzato a 10 μm e Na, K e Si sono stati misurati per primi con un tempo di conteggio più basso, appositamente selezionato (5 s per i picchi di Na e Si, 7 s per i picchi di K e 3 s per il background). I conteggi sono stati convertiti in percentuale in peso di ossidi usando il programma di correzione PAP (CAMECA). Su ogni tessera sono stati effettuati 8 punti analisi di cui sono stati calcolati i valori medi e le relative deviazioni standard (i risultati sono riportati nell'Appendice 2).

Elemento rilevato	Emissione	Cristallo monocromatore	nA	kV	Tempo di acquisizione		Standard
					Picco (s)	Fondo (s)	
Na	K α	TAP	7	15	5	3	Albite
Mg	K α	TAP	7	15	10	5	Diopside
Al	K α	TAP	7	15	10	5	Al ₂ O ₃
Si	K α	TAP	7	15	5	3	Diopside
P	K α	TAP	7	15	10	5	Apatite
S	K α	PET	20	20	20	10	Celestina
Cl	K α	PET	7	15	10	5	Vanadinite
K	K α	PET	7	15	7	3	Ortoclasio
Ca	K α	PET	7	15	10	5	Diopside
Ti	K α	PET	7	15	10	5	MnTiO ₃
Cr	K α	LIF	10	15	10	5	Cr ₂ O ₃
Va	K α	LIF	7	15	10	5	Vanadinite
Mn	K α	LIF	7	15	10	5	MnTiO ₃
Fe	K α	LIF	7	15	10	5	Fe ₂ O ₃
Co	K α	LIF	20	20	20	10	Co
Ni	K α	LIF	20	20	20	10	Ni
Cu	K α	LIF	20	20	20	10	Cu
Zn	K α	LIF	20	20	20	10	Sfalerite
Sn	L α	PET	20	20	20	10	SnO ₂
Sb	L α	PET	20	20	20	10	Sb ₂ S
Pb	M α	PET	20	20	10	5	PbS

Tabella 1. Condizioni analitiche utilizzate per l'esecuzione delle analisi in microsonda elettronica delle tessere colorate.

4.2 Risultati e discussione dei dati

L'individuazione delle tipologie vetrose, per quanto riguarda le 111 tessere colorate, (per un inquadramento puntuale delle tessere trasparenti e di quelle dotate di lamina metallica si rimanda al Capitolo 3) è stata effettuata seguendo il metodo proposto da Fiori *et al.*, 2003, relativo a vetri musivi bizantini di V-VI secolo e che è possibile estendere anche a vetri di epoche più antiche e di qualche secolo successivo.

La classificazione di Fiori *et al.*, 2003 si basa sul rapporto fra il contenuto percentuale di piombo (espresso come PbO) e la somma dei contenuti percentuali dei principali ossidi costituenti il vetro e in particolare SiO₂, Na₂O e CaO.

Il vetro è perciò considerato di tipo sodico-calcico se tale rapporto è minore di 0,01, sodico-calcico-piombico se compreso tra 0,01 e 0,1 e piombico se superiore a 0,1.

La maggior parte delle categorie cromatiche, ed in particolare le tessere BIOP, GTR, PR, NS, VCH, B, BS, BO, AZ e CE, presentano un vetro di tipo sodico-calcico con tenori in SiO₂ compresi tra 63,77 e 70,81 peso%, in Na₂O pari compresi tra 13,32 e 18,80 peso% e in CaO compresi tra 5,32 e 8,99 peso%.

Cinque tipologie di tessere (GSO, NC, VS, AQ e TU) sono costituite da vetro sodico-calcico-piombico, con quantitativi di SiO₂ compresi tra 62,43 e 69,99 peso%, di Na₂O compresi tra 14,57 e 18,52 peso%, di CaO compresi tra 5,23 e 8,64 peso% e in PbO pari a 0,45 e 7,47 peso%.

Cinque gruppi cromatici (AV, RO, M, VG, VP), sono realizzati con vetro piombico ad esclusione dei campioni RO4-6, M2 e VG3 che presentano concentrazioni di PbO inferiori, e sono caratterizzati da tenori in SiO₂ compresi tra 38,06 e 62,05 peso%, in PbO tra 1,67 e 27,93 peso%, in Na₂O pari a 6,65 e 18,20 peso% in CaO compresi tra 4,16 e 9,07 peso%.

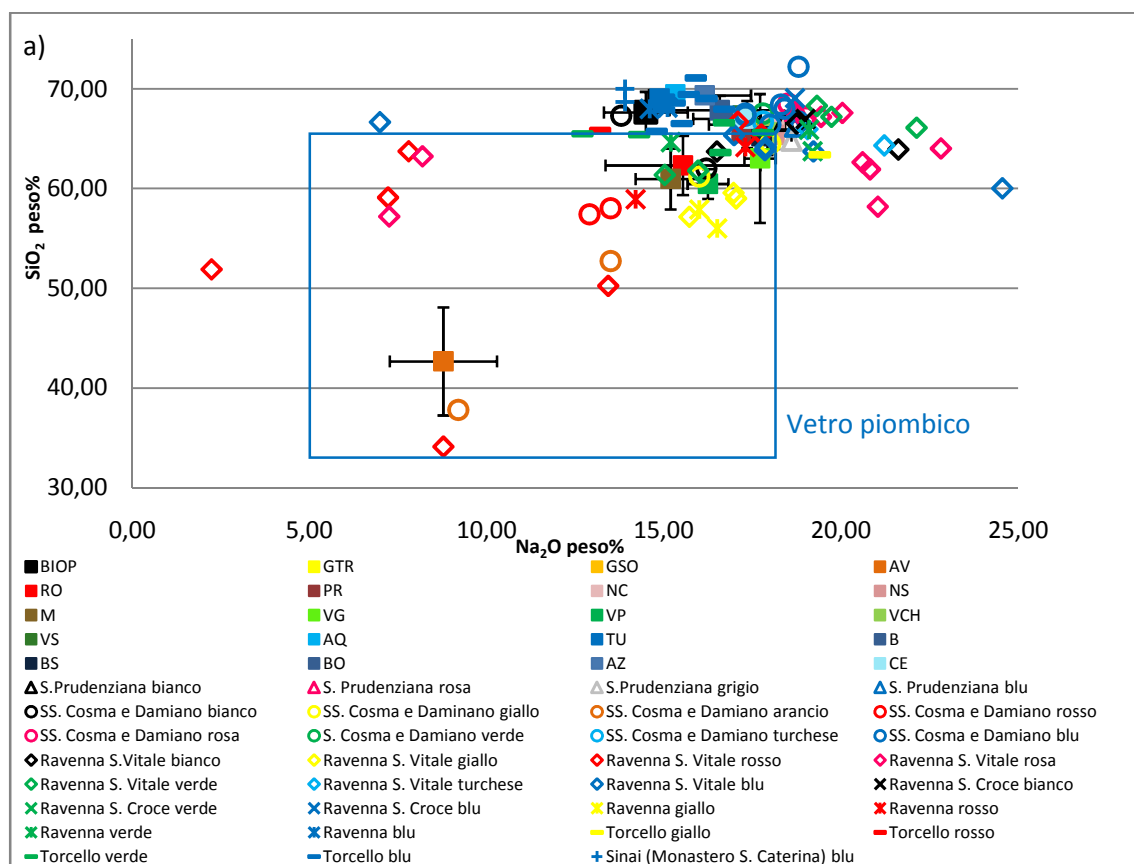
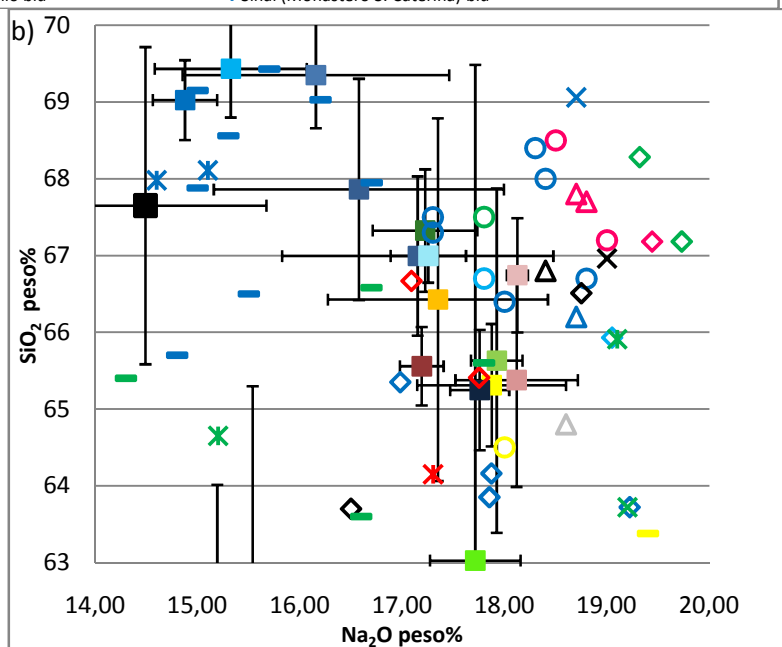


Figura 1. Contenuti medi di Na₂O e SiO₂ dei campioni colorati provenienti dal Sacello di S. Prodocimo (quadrato pieno), suddivisi per categorie cromatiche, di cui sono riportate anche le deviazioni standard. Per confronto sono riportati anche campioni provenienti dalla Basilica di S. Prudenziana, Roma (triangolo vuoto), dalla basilica di SS. Cosma e Damiano, Roma (cerchio vuoto), dalla basilica di S. Vitale, Ravenna (rombo vuoto), dalla basilica di S. Croce, Ravenna (x), da Ravenna senza una datazione o una provenienza precisa (asterisco), da Torcello (trattino) e dal Monastero di S. Caterina, Sinai (croce). I colori dei simboli si riferiscono al colore delle tessere musive.



In blu è riportata l'area del grafico individuata dai campioni costituiti da vetro piombico. Nel grafico (b) è riportato un ingrandimento della zona compresa tra 63 e 70 peso% di SiO₂ e tra 14 e 20 peso% di Na₂O visibile nel grafico (a).

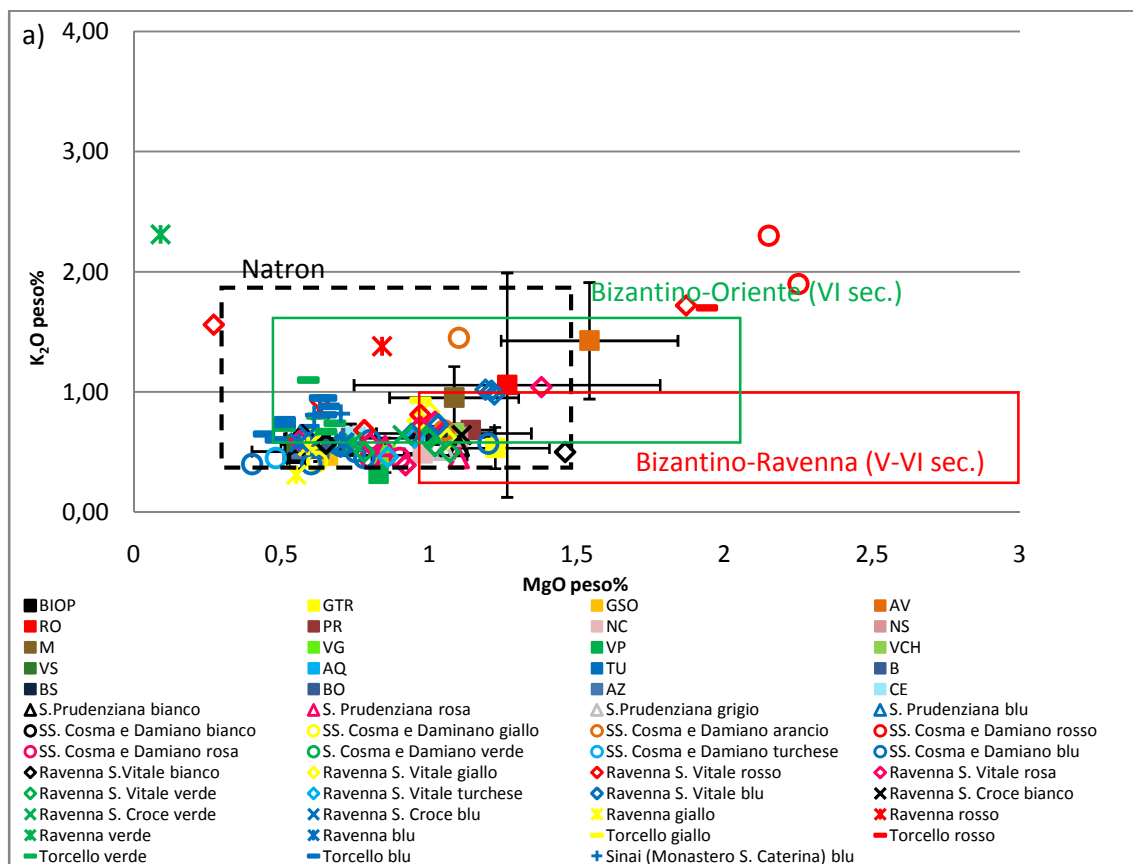
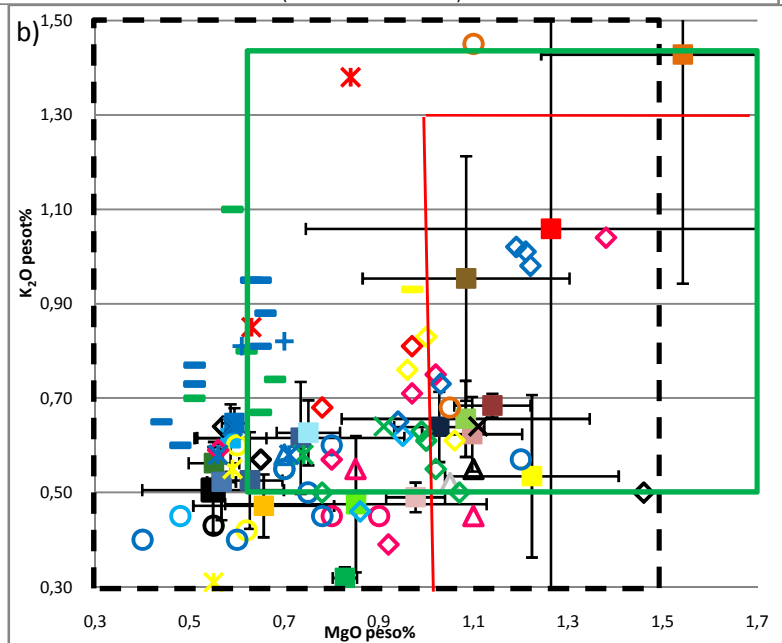
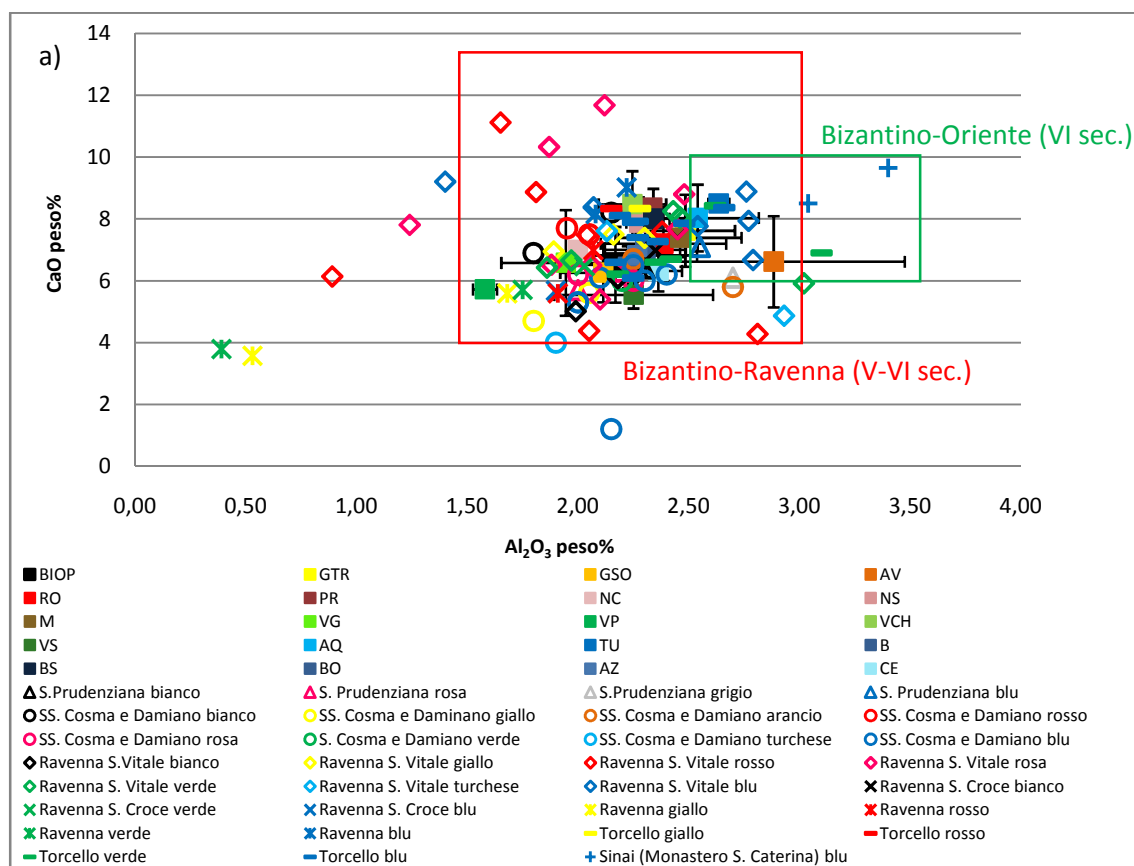


Figura 2. Contenuti medi di MgO e K₂O dei campioni colorati provenienti dal Sacello di S. Prodocimo (quadrato pieno), suddivisi per categorie cromatiche, di cui sono riportate anche le deviazioni standard. Per confronto sono riportati anche campioni provenienti dalla Basilica di S. Prudenziana, Roma (triangolo vuoto), dalla basilica di SS. Cosma e Damiano, Roma (cerchio vuoto), dalla basilica di S. Vitale, Ravenna (rombo vuoto), dalla basilica di S. Croce, Ravenna (x), da Ravenna senza una datazione o una provenienza precisa (asterisco), da Torcello (trattino) e dal Monastero di S. Caterina, Sinai (croce). I colori dei simboli si riferiscono al colore delle tessere musive.



Sono riportati i campi di interesse delle categorie di vetro musivo Romano Bizantino proveniente da Ravenna (in rosso) e Bizantino orientale (in verde), Vandini *et al.*, 2006. In nero è riportato l'intervallo composizionale che caratterizza i vetri ottenuti con natron quale fondente, Lilyquist *et al.*, 1995. Nella grafico (b) è riportato un ingrandimento della zona compresa tra 0,3 e 1,5 peso% di K₂O e tra 0,3 e 1,7% di MgO visibile nel grafico (a).



b)

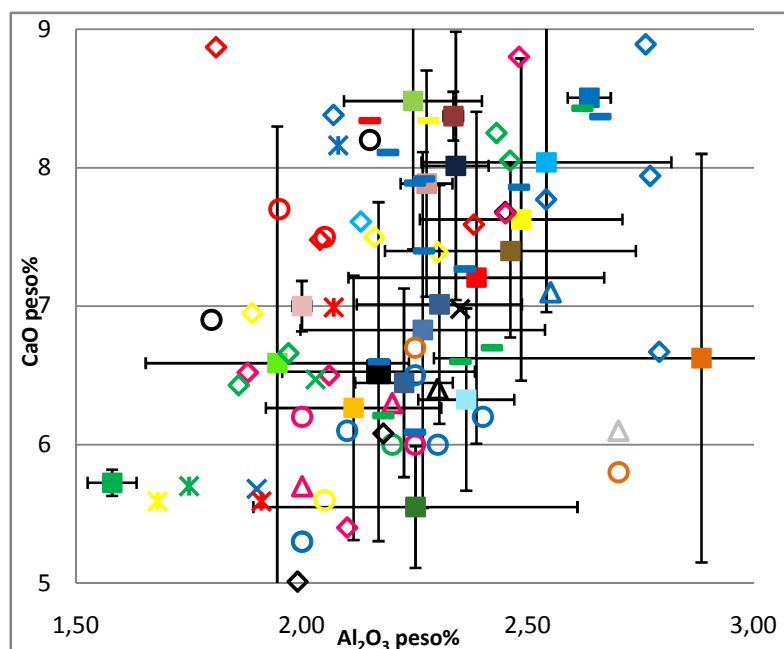


Figura 3. Contenuti medi di Al₂O₃ e CaO dei campioni colorati provenienti dal Sacello di S. Prosdocimo (quadrato pieno), suddivisi per categorie cromatiche, di cui sono riportate anche le deviazioni standard. Per confronto sono riportati anche campioni provenienti dalla Basilica di S. Prudenziana, Roma (triangolo vuoto), dalla basilica di SS. Cosma e Damiano, Roma (cerchio vuoto), dalla basilica di S. Vitale, Ravenna (rombo vuoto), dalla basilica di S. Croce, Ravenna (x), da Ravenna senza una datazione o una provenienza precisa (asterisco), da Torcello (trattino) e dal Monastero di S. Caterina, Sinai (croce). I colori dei simboli si riferiscono al colore delle tessere musive.

Sono riportati i campi di interesse delle categorie di vetro musivo Bizantino proveniente da Ravenna (in rosso) e Bizantino orientale (in verde), Vandini *et al.*, 2006. Nella grafico (b) è riportato un ingrandimento della zona compresa tra 1,5 e 3 peso% di Al₂O₃ e tra 5 e 9 peso% di CaO visibile nel grafico (a).

I valori medi dei contenuti di SiO_2 e Na_2O , MgO e K_2O e di Al_2O_3 e CaO , delle tessere colorate del Sacello di S. Prosdocimo, sono riportati nei grafici di Figura 1, 2 e 3 rispettivamente, con lo scopo di caratterizzare la matrice vetrosa delle tessere colorate concentrando l'attenzione sugli elementi formatori, modificatori e stabilizzanti del vetro e non sugli agenti cromofori (per lo studio relativo al colore delle tessere si rimanda al Capitolo 6).

Nei grafici sono riportati anche i dati analitici di tessere musive databili al V-VI secolo e quindi coevi al ciclo musivo della Basilica di S. Giustina, oppure provenienti da aree limitrofe a quella padovana, per evidenziare la presenza di possibili correlazioni.

In particolare sono state selezionate 5 tessere provenienti dalla Basilica di S. Prudenziana a Roma, risalenti alla fine del IV secolo (Verità *et al.*, 2003), 21 tessere provenienti dalla Basilica dei SS. Cosma e Damiano a Roma, di VI secolo (Verità *et al.*, 2002), 35 tessere dei cicli musivi di S. Vitale databili al V-VI secolo (Fiori *et al.*, 2003), 3 tessere provenienti dalla Basilica di S. Croce a Ravenna di VI secolo (Brill, 1999) e 2 tessere dal Monastero di S. Caterina in Sinai databili al VI secolo (Brill, 1999). Per quanto riguarda la selezione di campioni di località vicine a Padova, è stato deciso di selezionare 8 campioni provenienti dalla città di Ravenna, anche se privi di una contestualizzazione temporale, (Brill, 1999) e 16 tessere provenienti dall'isola veneziana di Torcello risalenti al XII secolo (Brill, 1999; Verità *et al.*, 2007). È comunque da sottolineare il fatto che non in tutti i casi uno stretto confronto tra le varie campionature è possibile, in quanto non sono state utilizzate sempre le stesse tecniche analitiche e pertanto con gli stessi livelli di accuratezza e precisione. Infatti per le analisi delle tessere provenienti dalla Basilica di S. Prudenziana e dalla Basilica dei SS. Cosma e Damiano è stata utilizzata, come per i campioni provenienti da Padova, la microsonda elettronica che permette di ottenere analisi puntuali, mentre in tutti gli altri casi sono state impiegate metodologie analitiche che danno risposte relative alla composizione di massa dell'intera tessera in analisi, senza possibilità di distinguere l'apporto del vetro da quello delle inclusioni presenti.

Considerando i tenori di SiO_2 e Na_2O , dal grafico riportato in Figura 1 è possibile notare come le tessere di S. Giustina si raggruppino in un'area abbastanza ben definita e sovrapponibile anche a quella delineata dai campioni selezionati come confronto. Tenori leggermente più elevati in sodio sono presenti in alcuni dei campioni provenienti dalla Basilica di S. Vitale a Ravenna. Tale differenziazione è probabilmente da attribuire alla realizzazione di tali tessere con materie prime diverse rispetto ai campioni padovani. È interessante notare come i vetri che sono stati individuati come piombici siano generalmente caratterizzati da tenori di silice inferiori al 65% e raggruppabili nell'area definita dal contorno blu nella Figura 1. In tale zona del grafico sono individuabili anche la maggior parte delle tessere rosse, arancioni e gialle provenienti dagli altri mosaici presi in considerazione. Ciò permette di ipotizzare che tutte le tessere musive, caratterizzate da tali tipologie di colorazione, siano accomunate da tenori di SiO_2 inferiori al 65%, in quanto il silicio viene sostituito dal piombo, quale formatore del reticolo vetroso.

Il fondente riscontrato in tutti i campioni è il natron, una miscela di sali, estratta da depositi evaporitici, principalmente costituiti da carbonati di sodio e particolarmente adatti per la produzione di vetro (Shortland, 2006). L'aggiunta di natron alla miscela da fondere ha lo scopo di abbassare il punto di rammollimento del vetro e rendere il vetro lavorabile anche a temperature raggiungibili dai forni in età antica (attorno a 1200 °C, Verità, 1986; Bingham *et al.*, 2008 e riferimenti all'interno).

Dalla Figura 2 è possibile notare che quasi tutte le tessere provenienti dal Sacello padovano sono comprese nell'area individuata dalla linea nera tratteggiata, riconosciuta da Lilyquist *et al.*, 1995, all'interno della quale i rapporti tra K_2O e MgO , sono discriminanti per il riconoscimento dell'utilizzo di natron quale fondente. L'unica eccezione è data dai campioni arancioni (AV) che presentano valori di MgO leggermente superiori rispetto al limite massimo stabilito da Lilyquist *et al.*, 1995. Tale differenziazione è comunque da attribuirsi al fatto che gli elevati tenori di PbO di questa categoria cromatica modificano il rapporto tra gli ossidi di potassio e magnesio, rendendo il campo individuato da Lilyquist *et al.*, 1995, solo indicativo per il riconoscimento dei vetri realizzati con natron.

È anche interessante notare come la maggior parte dei campioni scelti per il confronto e provenienti da altri mosaici rispecchino, in gran parte, le concentrazioni di MgO e di K_2O delle tessere di S. Giustina, sintomo dell'utilizzo generalizzato di natron quale fondente per la produzione di vetro musivo.

Nel grafico di Figura 2 sono riportati gli intervalli composizionali di vetro musivo Bizantino provenienti da Ravenna (in rosso) e di vetro musivo Bizantino orientale (in verde). Questa classificazione è stata proposta da Vandini *et al.*, 2006, ed è la prima relativa a materiale musivo, in funzione della tipologia di materiali costituenti le tessere. Nonostante tali gruppi composizionali siano stati ottenuti mediante tecniche spettrometriche di bulk, sono state considerate più adatte per la realizzazione di confronti con la campionatura di S. Giustina, in quanto il materiale analizzato è in entrambi i casi vetro musivo, mentre le classificazioni di riferimento dei vetri antichi sono sempre riferite a vetri trasparenti incolori.

Il vetro Bizantino è associabile alla tipologia di vetri incolori *Levantine I*, a causa del contenuto relativamente elevato di Al_2O_3 (>3%) e valori di CaO compresi tra il 6 e il 10%. È possibile distinguere i campioni italiani di vetro musivo bizantino rispetto a quelli orientali in quanto i secondi, presentano valori generalmente più elevati di Al_2O_3 , permettendo, in questo modo, di sostenere l'ipotesi di una produzione differenziata.

Dal grafico in Figura 2 è possibile notare come i campioni di Padova presentino tenori di K_2O confrontabili con le tessere bizantino-ravennate, anche se queste sono caratterizzate da concentrazioni di MgO maggiori.

Il grafico in cui vengono messi in relazione CaO e Al_2O_3 (Figura 3) risponde ancora meglio all'esigenza di individuare dei rapporti tra le tessere padovane e vetri musivi noti. Tutti i campioni di Padova presentano analogie composizionali con le tessere selezionate per confronto, confermando la scelta di materie prime simili per la produzione di vetro musivo. Solo alcune tessere provenienti dalla Basilica di San Vitale di Ravenna (Fiori *et al.*, 2003), due provenienti dalla città di Ravenna ma prive di datazione e provenienza precisa (Brill, 1999), e un campione della Basilica di SS. Cosma e Damiano (Verità *et al.*, 2002) si differenziano dalle tessere di Padova, probabilmente per una diversa origine delle materie prime impiegate per la loro produzione. Le tessere di Padova presentano comunque forti analogie composizionali con la produzione musiva bizantino-ravennate di VI secolo, permettendo di ipotizzare la presenza di influssi dalla città di Ravenna nella loro realizzazione. Anche le tessere provenienti dal Monastero di Santa Caterina (Sinai), si distinguono rispetto a quelle della campionatura padovana. Tali campioni infatti, proprio per la loro provenienza, rientrano nel campo dei vetri musivi bizantini di origine orientale.

È comunque importante sottolineare che generalmente le tessere di Padova sono sempre caratterizzate da intervalli composizionali di MgO , K_2O , CaO e Al_2O_3 limitati. Ciò permette di

sostenere l'ipotesi di una produzione realizzata con l'impiego di materie prime e tecnologie confrontabili tra loro, indipendentemente dalla categoria cromatica di appartenenza del campione in analisi.

4.3 Confronto con le tessere paleocristiane della Cappadocia

La possibilità di confrontare i campioni di Padova con 32 tessere musive provenienti dalla Turchia riveste particolare importanza. Tali campioni, infatti, analizzati presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova in occasione dello svolgimento di una tesi di laurea specialistica in Scienze e Tecnologie per i Beni Archeologici e Artistici (Serra, 2009), data la stretta corrispondenza della tecnica di acquisizione delle analisi chimiche sono direttamente confrontabili con la campionatura padovana.

I campioni anatolici provengono da Tyana Kemerhisar, dove sono in corso campagne di scavo condotte nell'ambito di un progetto di ricerca archeologica coordinato dalla cattedra di Topografia antica dell'Università di Padova. Le tessere rinvenute durante gli scavi sono datate, grazie a basi stratigrafiche, al VI secolo, e si pongono quindi nello stesso contesto temporale dei campioni provenienti dal Sacello di S. Prosdocimo.

È stato quindi possibile confrontare in modo accurato le analisi ottenute dai campioni di Padova con quelli anatolici.

Dai grafici riportati in Figura 4 è possibile notare che le tessere anatoliche presentano generalmente intervalli composizionali confrontabili con quelle di Padova, anche se, considerando nello specifico le diverse categorie cromatiche dei vetri in analisi, le due campionature sono caratterizzate da alcune peculiarità.

I campioni dei due mosaici presentano un rapporto tra i tenori di SiO_2 e di Na_2O generalmente confrontabile. Il campo individuato dai vetri piombici di Padova (tracciato in blu in Figura 4a) comprende, anche in questo caso, campioni con elevati contenuti di piombo che possono raggiungere anche concentrazioni superiori al 20% nelle tessere gialle. È quindi possibile considerare i vetri verdi, rossi e gialli di Tyana realizzati con vetro piombico. Confrontando le categorie cromatiche di Padova realizzate con vetro con alti tenori di PbO e quelle anatoliche, si possono mettere in luce le prime differenziazioni tra le due campionature. Mentre in entrambi i casi i vetri rossi e verdi sono caratterizzati da vetro piombico, a Padova le tessere gialle presentano concentrazioni di PbO nettamente inferiori rispetto alle equivalenti anatoliche, supportando l'ipotesi di tecnologie produttive diverse impiegate durante la realizzazione di tali campioni. Non è possibile effettuare considerazioni relativamente alla categoria cromatica dell'arancione (che a Padova è caratterizzata dai tenori più elevati di PbO), in quanto non è stata individuata una colorazione equivalente tra le tessere di Tyana.

Dai contenuti di MgO e K_2O (Figura 4b) si ricava che anche tutte le tessere provenienti dalla Turchia sono realizzate utilizzando natron come fondente, in linea con le tipologie di vetro musivo proprie del VI secolo. È evidente che le tessere anatoliche presentano tenori di MgO generalmente inferiori rispetto alle tessere padovane, distanziandosi ancora di più rispetto ai campioni del ciclo di San Prosdocimo, dal campo individuato dai vetri musivi bizantini-ravennati.

Dai tenori di CaO e Al_2O_3 (Figura 4c) si nota come le tessere anatoliche presentino tenori generalmente più elevati in Al_2O_3 rispetto ai campioni di Padova, avvicinandosi quindi, per composizione, ai vetri di tipo *Levantine* di origine Orientale. La maggior parte dei campioni di

Tyana rientra infatti nel gruppo compositivo dei vetri bizantino-orientali individuato da Vandini *et al.*, 2006.

Alla luce dei risultati individuati è quindi possibile affermare che la campionatura padovana presenti somiglianze molto più strette con i vetri musivi provenienti dall'area bizantina-ravennate rispetto ai campioni provenienti da Tyana.

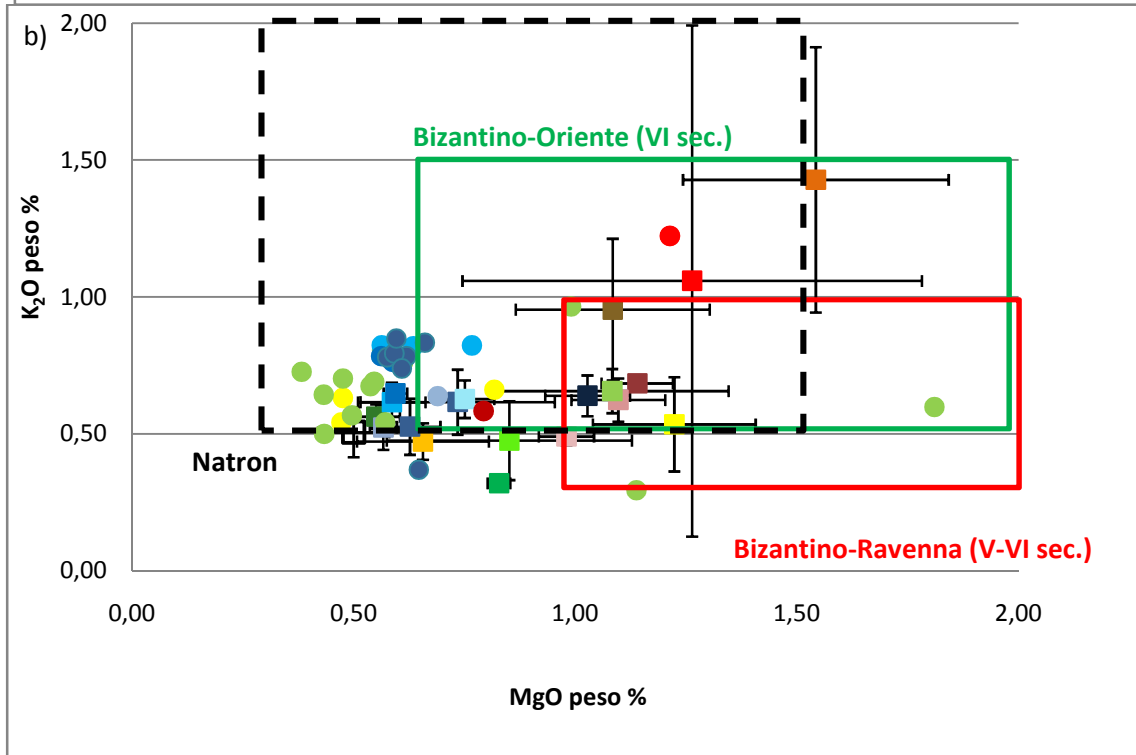
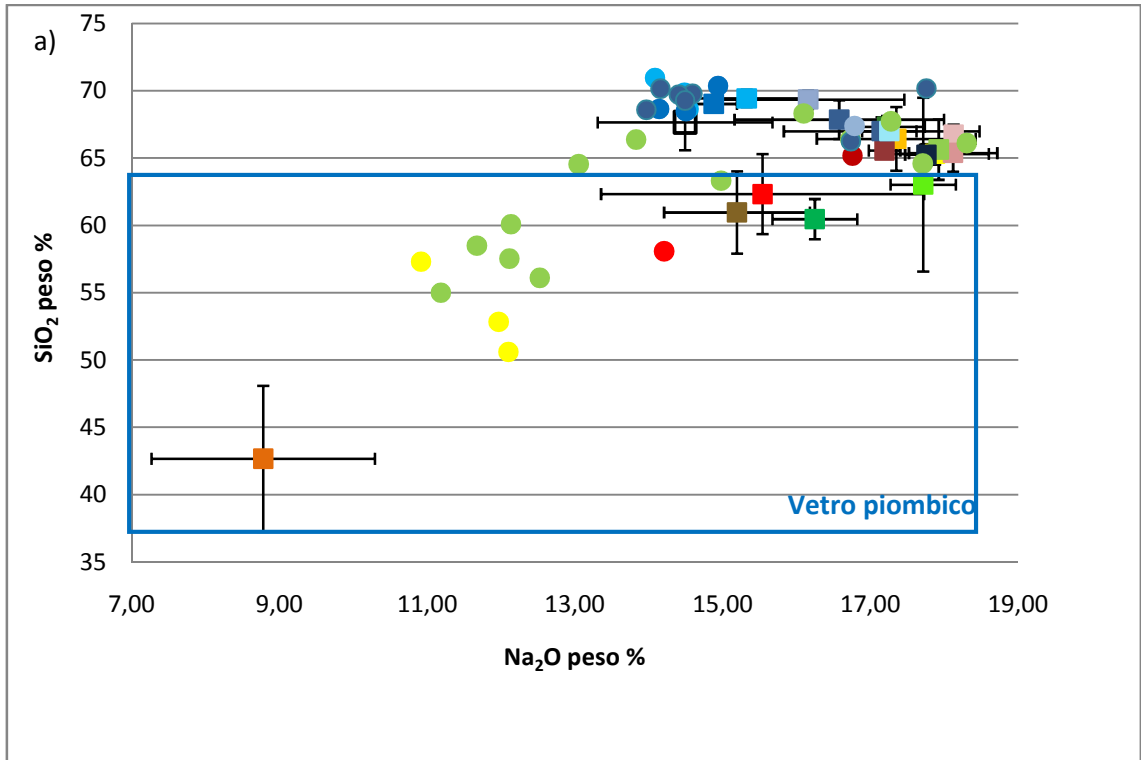
Ciò permette quindi di ipotizzare che le tecniche produttive utilizzate per la produzione dei campioni del Sacello di San Prodocimo, abbiano subito una forte influenza da parte della vicina Ravenna e che le metodologie produttive utilizzate a Tyana si discostino rispetto a quelle dell'area italiana.

4.4 Conclusioni

Le 111 tessere musive colorate provenienti dal sacello padovano sono costituite da vetro al natron, tipico fondente dell'età classica ed utilizzato fino al IX secolo per la produzione del vetro in Italia (Newton *et al.*, 1999), in linea con il materiale utilizzato durante il periodo paleocristiano.

L'individuazione di diverse tipologie di vetro, secondo il metodo proposto da Fiori *et al.*, 2003, ha permesso di evidenziare che in tutte le campionature qui considerate i vetri piombici sono caratterizzati da colorazioni rosse, arancioni, gialle o verdi gialle. Ciò sta ad indicare l'utilizzo di materie prime ricche in piombo per la realizzazione di tali colorazioni e probabilmente la necessità di impiegare materiali provenienti dalla metallurgia. Nei campioni con elevati tenori di PbO (circa 30%) è possibile ipotizzare che tale elemento si sostituisca al silicio diventando a sua volta formatore del reticolo vetroso.

La campionatura di Padova presenta stretti legami compositivi, per quanto riguarda i principali ossidi formatori, modificatori e stabilizzanti, con il vetro tipico della produzione bizantina-ravennate (Vandini *et al.*, 2006). L'analisi di tessere musive anatoliche coeve rispetto alla campionatura padovana ha evidenziato invece la presenza di differenze sistematiche riconducibili ad una specifica produzione bizantina-orientale. Ciò permette di sostenere che la produzione veneta abbia subito notevoli influssi da parte della vicina città di Ravenna, capitale del mosaico bizantino in Italia.



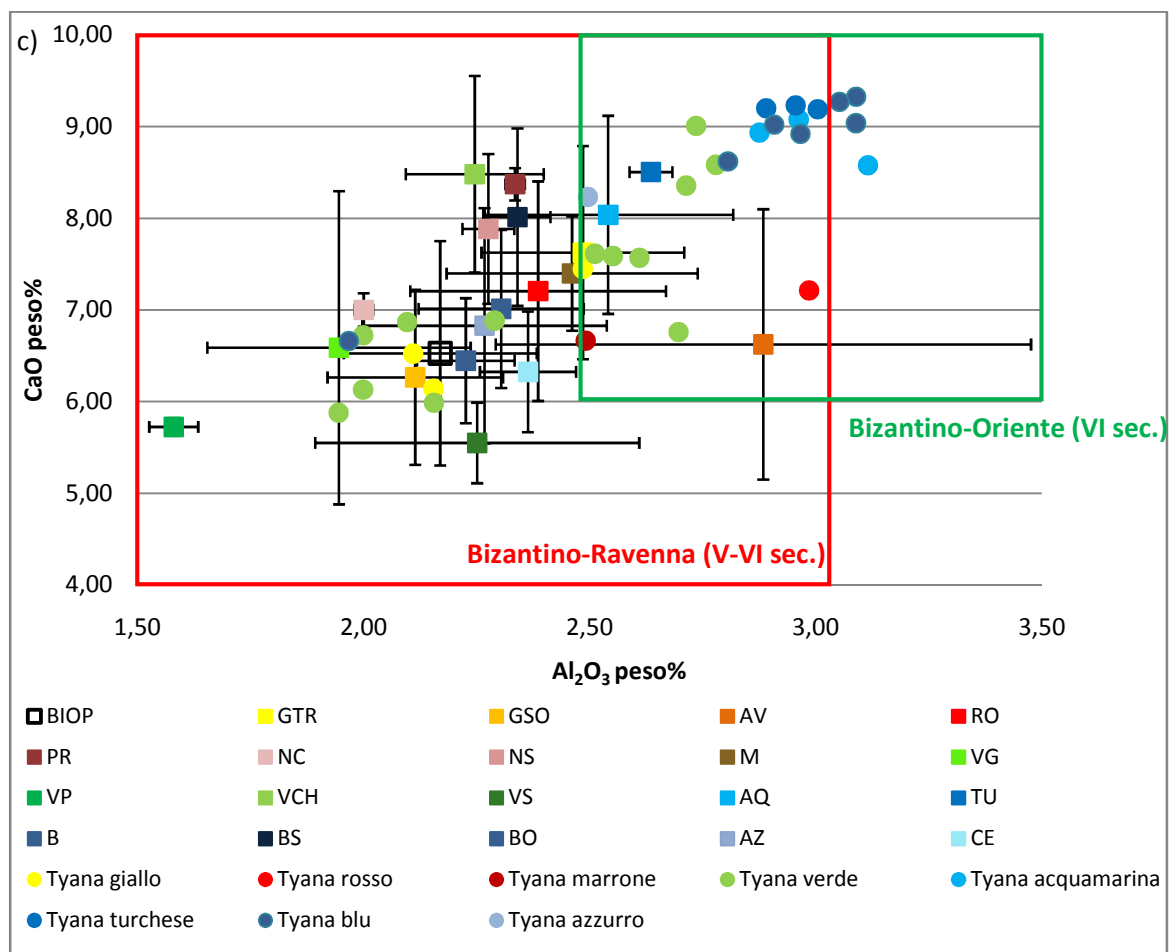


Figura 4. Contenuti medi di SiO₂ e Na₂O (a), MgO e K₂O (b), Al₂O₃ e CaO (c) dei campioni colorati provenienti dal Sacello di S. Prodocimo (quadrato pieno), suddivisi per categorie cromatiche, di cui sono riportate anche le deviazioni standard. Per confronto sono riportati anche i contenuti di 32 tessere musive colorate provenienti da uno scavo archeologico a Tyana (Turchia) (cerchio pieno), Serra, 2009. I colori dei simboli si riferiscono al colore delle tessere musive. Nel grafico (a) in blu è riportata l'area individuata dai vetri che presentano composizione piombica. Nei grafici (b) e (c) sono riportati i campi di interesse delle categorie di vetro musivo Bizantino proveniente da Ravenna (in rosso) e Bizantino orientale (in verde) e, Vandini *et al.*, 2006. In nero, nel grafico (b), è riportato l'intervallo composizionale che caratterizza i vetri ottenuti con natron quale fondente, Lilyquist *et al.*, 1995.

Bibliografia

- Brill R.H., 1999, *Chemical Analysis of early glasses*, vol. 2, *The tables*, The Corning Museum of Glass, New York.
- Bingham P.A., Jackson C.M., 2008, *J. Archaeol. Sci.* **35**, 302-309.
- Fiori C., Vandini M., Mazzotti V., 2003, *Ceramurgia*, **XXXIII** 3-4, 135-154.
- Lilyquist C., Brill R.H., 1995, *Study in Ancient Egyptian glass*, Metropolitan Museum of Art, New York.
- Newton R., Davison S., 1999, *Conservation of Glass*, Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Serra C.L., 2009, *Indagini archeometriche su tessere musive vitree dallo scavo di un edificio di culto cristiano a Tyana (Kemerhisar, Turchia)*, Tesi di laurea in Scienze e Tecnologie per i Beni Archeologici e Artistici, relatore prof. G. Molin, Anno Accademico 2008-2009, Facoltà di Scienze MM.FF.NN., di Lettere e Filosofia, di Ingegneria, Università di Padova.
- Vandini M., Fiori C., Cametti R., 2006, *Classification and technology of Byzantine mosaic glass*, *Annali di Chimica by Società Chimica Italiana*, **96**, 587-599.
- Verità M., 1986, *La tecnologia vetraria veneziana e i contenuti dell'opera*, in a cura di R. Barovier Mentasti, M. Verità, A. Tucci, *Il ricettario Darduin, un codice vetrario del seicento trascritto e commentato*, Venezia, Arsenale Editrice, 25-34.
- Verità M., Profilo B., Vallotto M., 2002, *I mosaici della Basilica dei Santi Cosma e Damiano a Roma: studio analitico delle tessere vitree*, *Rivista della stazione sperimentale del Vetro*, **5**, 13-24.
- Verità M., Vallotto M., 2003, *Analisi delle tessere musive*, in Tiberia V., *Il mosaico di S. Prudenziana a Roma, il restauro*, Ediart Editrice, Todi, 178-199.
- Verità M., Zecchin S., 2007, *Analisi di tessere musive vitree rinvenute negli scavi nell'isola di Torcello*, *Atti delle IX giornate Nazionali di Studio, Il vetro nell'Alto Adriatico*, Ferrara 13-14 dicembre 2003, Editrice La Mandragola, Imola, 99-104.

5. L'opacità delle tessere musive

Introduzione

L'opacità, insieme al colore, è una delle proprietà fondamentali che caratterizza il vetro da mosaico.

L'opacità di una tessera è dovuta alla diffusione della radiazione incidente, generata da fenomeni di rifrazione tra il vetro e le inclusioni solide o le bolle d'aria presenti nel vetro. Pertanto è attraverso l'opacità che una tessera musiva estrinseca la sua funzione decorativa. Tramite raffinate pirotecnologie i mastri vetrai dell'antichità riuscivano ad aggiungere o a far precipitare nel fuso vetroso particolari composti cristallini con il fine di rendere il vetro contemporaneamente opaco e caratterizzato da colori vivaci e brillanti. Inoltre erano note tecniche per la formazione nel fluido viscoso di elevata bollosità che a sua volta genera caratteri di opacità nelle tessere.

L'intensità dell'opacità di un vetro che distingue vetri traslucidi, semi opachi e opachi è funzione della differenza dell'indice di rifrazione tra il vetro e la fase opacizzante presente e dipende anche dalle dimensioni e dalla quantità di quest'ultima.

È possibile distinguere tra agenti opacizzanti primari e secondari a seconda che essi siano aggiunti al fuso vetroso e presentino una temperatura di fusione superiore a quella raggiunta dal forno, (primari), o che precipitino, in seguito a reazioni chimiche, durante il processo di produzione del vetro (secondari), (Verità, 2000a). Generalmente gli opacizzanti primari sono caratterizzati da morfologia anedrale e la forma dei clasti dipende dai processi di macinazione e/o da eventuali reazioni con il fuso e si distribuiscono nella matrice vetrova in aggregati disomogenei. Gli opacizzanti secondari invece sono generalmente caratterizzati da una morfologia euedrale e sono uniformemente dispersi nel vetro. Se l'opacizzante secondario che precipita trova a disposizione uno spazio sufficientemente grande, come ad esempio una bolla di gas intrappolata nel fuso, o se la velocità di raffreddamento del vetro è sufficientemente lenta da permettere la crescita dei cristalli, esso assume l'abito tipico del cristallo della fase mineralogica a cui appartiene, permettendo di riconoscere la fase anche dalla sola morfologia.

5.1 Materiali e metodi

Gli agenti opacizzanti sono stati studiati su microframmenti staccati da 111 tessere colorate provenienti dal Sacello di S. Prosdocimo tramite microscopio elettronico a scansione FEI Quanta 200 FEG ESEM, ad emissione di campo, operante in condizioni di alto vuoto a 25 kV, associato ad uno spettrometro a raggi X EDAX Genesis. Lo scopo di tali analisi, condotte presso l'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici del CNR di Padova, è stato quello di individuare le fasi opacizzanti e di realizzarne una prima analisi semiquantitativa tramite spettrometria EDS.

In seguito alle indagini SEM, sono state realizzate analisi diffrattometriche su 71 tessere, con lo scopo di individuare la fase mineralogica degli inclusi opacizzanti. I campioni su cui realizzare le analisi sono stati scelti in base alla percentuale di inclusi contenuti nel vetro, riscontrati mediante indagini SEM. Per l'esecuzione delle analisi è stato utilizzato un diffrattometro Philips X'Pert PRO a geometria parafofocalizzante Bragg-Brentano theta-theta, disponibile presso il

Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova. Lo strumento è dotato di un tubo a raggi X in Ceramica Long Fine Focus (Ceramic Tube Cu LFF) con anodo in rame e un cristallo monocromatore curvo in grafite. Le misure sono state realizzate in un *range* da 10 a 80° di 2 θ con uno *step time* di 60s e un passo di 0,2s. Per l'assegnazione dei picchi è stato utilizzato il database fornito da X-Pert Panalytical software.

Le indagini diffrattometriche, al fine di garantire la più elevata integrità dei reperti, sono state generalmente effettuate sulla sezione sottile di ciascuna tessera. Operando con tale metodo, gli spettri non sempre risultano ben definiti e i picchi delle fasi mineralogiche presenti sono stati assegnati anche con l'ausilio dei risultati precedentemente ottenuti tramite analisi SEM/EDS. In questo modo è stato possibile riconoscere nelle tessere caratterizzate da un'elevata percentuale di inclusioni cristalline una o più fasi mineralogiche responsabili dell'opacità del vetro. Solo in pochi casi (una decina) è stato staccato e macinato un frammento della tessera per il conseguimento di risultati significativi. I diffrattogrammi XRD risultanti sono riportati nell'Appendice 5, dove è riportato uno spettro per ogni tipo di composto opacizzante riscontrato con la relativa scheda identificativa afferente alla banca dati del programma X-Pert Panalytical software.

Tutti i diffrattogrammi ottenuti sono caratterizzati da un'ampia banda dovuta all'emissione di fondo caratteristica del vetro con il massimo compreso tra 15°<2 θ <30°. Ciò è dovuto all'assenza di periodicità a lungo raggio che caratterizza lo stato vetroso ma che determina comunque un "rumore di fondo" modulato dalle distanze medie presenti tra i tetraedri silicio-ossigeno.

Inoltre, per lo studio in diffrazione a cristallo singolo di un clinopirosseno riscontrato in una tessera musiva di colore arancione, è stato utilizzato un diffrattometro a cristallo singolo di tipo STOE STADI4 con un monocromatore in grafite, radiazione MoK α usando un rivelatore CCD (Diffrazione Oxford) con range 5 \leq 2 θ \leq 85° e 0.3° di ω -scan e tempo di esposizione di 15 s (condizioni di lavoro del tubo a raggi X: 50 kV, 40 mA). I parametri delle unità di cella e il dataset completo delle intensità sono stati raccolti a condizioni ambientali con una distanza tra il rivelatore e il campione pari a 60mm. Il programma *Crysalis Red* (Diffrazione Oxford) è stato usato per integrare l'intensità dei raggi applicando una correzione della polarizzazione di Lorentz, mentre i programmi X-RED e X-SHAPE (Stoe *et al.*, 1999) sono stati usati per la correzione dell'assorbimento.

Nella procedura di raffinamento strutturale, ottenuto usando il pacchetto SHELX-97 (Sheldrick 1997), si è operato considerando il gruppo spaziale C2/c imponendo le coordinate atomiche in accordo con Nestola *et al.*, (2007a). I fattori di scattering considerati sono quelli utilizzati dall'International Tables for X-Ray Crystallography (Wilson 1995). Le curve di scattering utilizzate sono state calcolate tramite media pesata tra le curve degli atomi neutri e degli ioni: ossigeno (O e O $_2$) e silice (Si e Si $^{2+}$). Sono stati invece considerati i fattori di scattering totalmente ionizzati per tutti i cationi. È stata adottata la procedura di raffinamento suggerita da precedenti lavori eseguiti sui clinopirosseni C2/c (Nestola *et al.*, 2007b e riferimenti all'interno).

5.2 Risultati e discussione dei dati

Le tipologie di inclusi riscontrati nelle tessere opache del Sacello padovano vengono di seguito descritte. Per ciascun opacizzante individuato si riporta una breve introduzione mirata a caratterizzare il periodo di utilizzo e le possibili fonti di approvvigionamento delle materie prime. Successivamente sono esaminati i campioni del Sacello di Padova in cui ogni opacizzante è stato

riscontrato, con lo scopo di caratterizzare i singoli inclusi e di chiarire i processi di formazione e le condizioni necessarie per la loro produzione.

5.2.1 Antimoniato di Calcio

L'antimoniato di calcio, che si può riscontrare nei vetri nella duplice simmetria $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, ortorombica, e CaSb_2O_6 , esagonale, è il primo opacizzante impiegato nella storia della produzione del vetro (Henderson, 1986, Newton *et al.*, 1999, Mirti *et al.*, 2002). Tale composto cristallino è infatti stato utilizzato per la realizzazione di vetri opachi a partire dalla metà del secondo millennio a.C. (Mass *et al.*, 1998), mentre, per quanto riguarda il termine del suo uso, esistono pareri contrastanti. Nella maggior parte delle pubblicazioni il termine massimo di utilizzo è fissato al IV secolo d.C., (Mass *et al.*, 1998, Henderson, 2000, Greiff *et al.*, 2008), mentre è stato riscontrato anche in vetri datati a secoli successivi e addirittura al 1500 (Costigliola *et al.*, 2000).

Già dalle analisi effettuate sui vetri più antichi opacizzati tramite l'utilizzo di antimoniato di calcio è stato riconosciuto che i sottoprodotti dell'industria metallurgica possono costituire le materie prime ideali per ottenere coloranti e opacizzanti per il vetro. Allo stesso modo, per la provenienza dell'antimonio sono state ipotizzate fonti di tipo metallurgico, in quanto la stibnite (Sb_2S_3), è un prodotto secondario risultante dalla coppellazione dell'argento, come riportato da Plinio nella sua *Naturalis Historia* (XXXIII, 95) (Mass *et al.*, 1998). Inoltre la stibnite è anche un minerale reperibile in giacimenti naturali, di cui ne esistevano significativi depositi in Italia, ben conosciuti dai romani, che la utilizzavano anche con scopi farmaceutici dopo averla trasformata in una polvere di ossido di antimonio come riportato nella *Naturalis Historia* (Mass *et al.*, 1998). Per la realizzazione di vetri opachi dunque, al fuso vetroso veniva volontariamente aggiunto ossido di antimonio, ricavato dall'arrostimento della stibnite. Nel vetro in lento raffreddamento avveniva la precipitazione di cristalli di antimoniato di calcio per reazione con il Ca presente nel fuso (Bimson, 1983).

Nelle tessere della campionatura proveniente da Padova, sono numerose le categorie cromatiche caratterizzate dalla presenza di antimoniato di calcio quale opacizzante. In particolare, tramite indagini SEM/BSE, questa fase è stata individuata in 14 delle 111 tessere colorate analizzate. L'antimoniato di calcio è l'opacizzante di tutte le tessere bianco opaco (BIOP), azzurro (AZ), blu opaco (BO), celeste (CE) ed è inoltre stato riscontrato in 4 tessere blu (B2, B3, B4, B6) in 1 tessera acquamarina (AQ 6) e in 1 tessera blu scuro (BS 2).

Tutte queste tessere presentano piccole particelle con dimensioni tipiche di circa 5 μm uniformemente disperse in tutta la superficie del vetro indagata tramite SEM.

A seconda della categoria cromatica considerata, sono riscontrabili quantitativi diversi di antimoniato di calcio. Le tessere bianco opaco e blu opaco presentano un'alta concentrazione di inclusioni cristalline (Figura 1a), mentre i campioni azzurri (AZ), celesti (CE), blu (B), acquamarina (AQ) e blu scuro (BS) sono caratterizzati dalla presenza sporadica di opacizzante (Figura 1b). Tale distinzione si riflette sul grado di opacità di ciascuna categoria cromatica. Le tessere bianco opaco (BIOP) e blu opaco (BO) presentano infatti un elevato grado di opacità, mentre tutte le altre categorie cromatiche che contengono percentuali minori di antimoniato di calcio si lasciano attraversare più facilmente dalla luce e sono per questo definibili semi-opache.

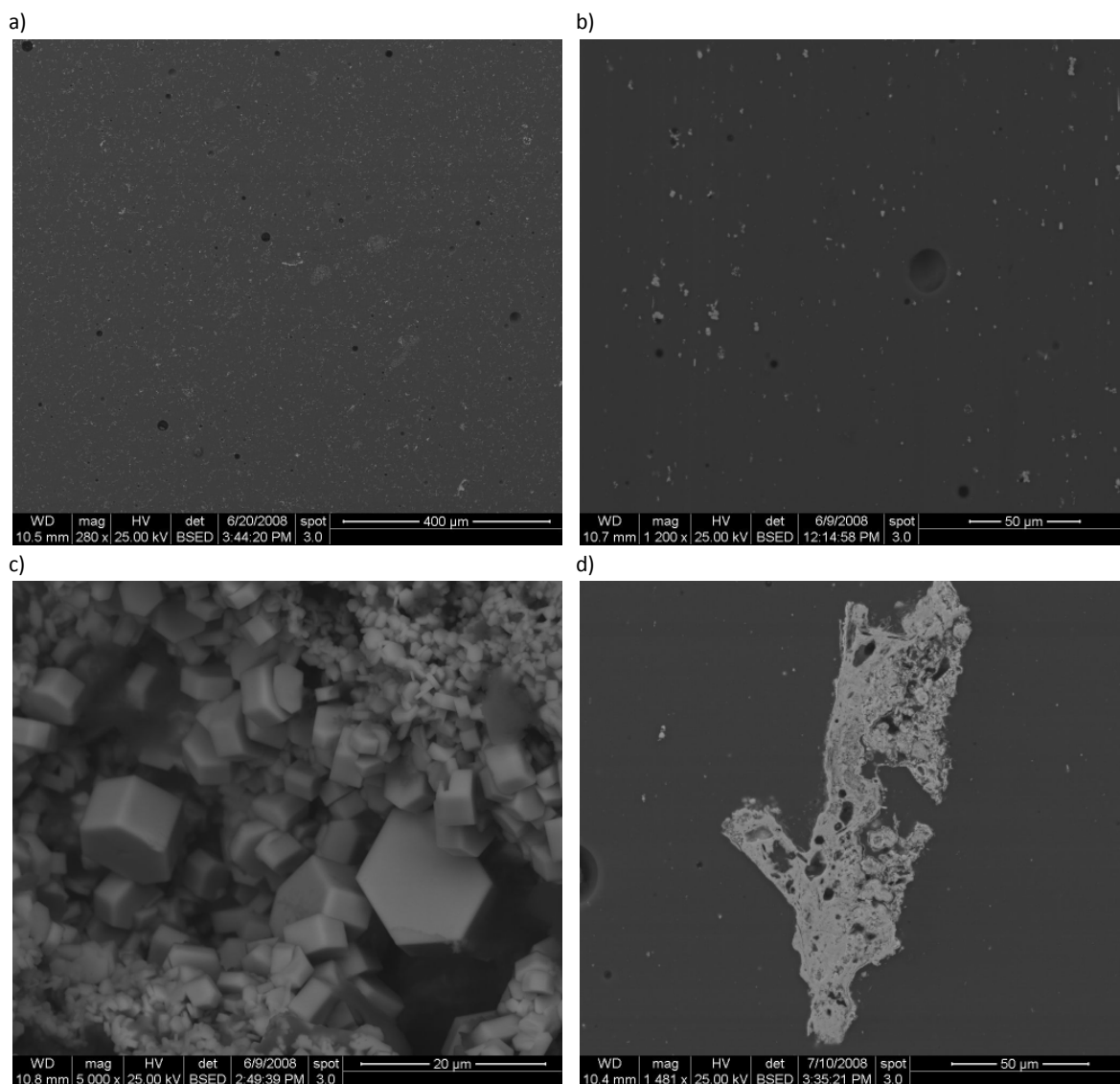


Figura 1. Immagini SEM/BSE delle tessere BIOP 5 (a), CE2 (b), BO2 (c), CE3 (d). nelle immagini a-b è possibile notare la diversa concentrazione degli inclusi di antimoniato di calcio presenti nelle tessere bianche (a), paragonabili a quelle blu opache, rispetto alle tessere celesti (b), confrontabili con quelle azzurre, blu e acquamarina. Nelle immagini (c-d) sono visibili cristalli di antimoniato di calcio (CaSb_2O_6) euedrali (fase esagonale) cresciuti in una bolla in forma cristallina (c) e parzialmente dissolti nel vetro (d).

È possibile fare un'altra importante distinzione sulla base della morfologia degli inclusi riconoscibili nei campioni. Nella maggior parte dei casi i cristalli di antimoniato di calcio presentano abito euedrale, proprio del sistema cristallino di appartenenza. Infatti, come si può notare dall'immagine SEM/BSE riportata in Figura 1c, se i cristalli di antimoniato trovano uno spazio sufficientemente grande, in questo caso determinato dalla presenza di una bolla di gas all'interno del vetro, riescono a cristallizzare assumendo la morfologia tipica del sistema cristallino di riferimento, quella esagonale nel caso indicato. Il rinvenimento di cristalli di antimoniato di calcio con abito euedrale nella quasi totalità delle tessere in cui è presente è una forte indicazione del fatto che sia un opacizzante secondario di neoformazione precipitata nel fuso vetroso e pertanto generato in un ambiente caratterizzato da condizioni omogenee di concentrazioni degli elementi, temperature e tempi di lavorazione. Si nota pertanto l'impiego di una tecnologia altamente standardizzata che potrebbe suggerire uno stesso atelier di produzione.

Diverso invece è il caso dell'incluso riportato in Figura 1d. Si tratta di un opacizzante costituito da antimoniato di calcio ma che chiaramente ha subito una dissoluzione parziale nel vetro in un momento successivo rispetto a quello della sua formazione. Questa particolare morfologia è tipica delle categoria cromatica celeste (CE), ed è stata riscontrata in tutti i campioni indagati. È possibile avanzare due ipotesi per spiegare il ritrovamento di antimoniato di calcio parzialmente dissolto nel vetro. La prima prevede che le tessere celesti siano state realizzate in due fasi successive, una mirata alla produzione del vetro opaco e una successiva, probabilmente a più elevata temperatura, per abbassare la viscosità del vetro al fine di permetterne la stesura in una piastra sottile da cui tagliare le tessere musive. È però noto che la temperatura di formazione dell'antimoniato di calcio sia attorno ai 1000°C (Butler *et al.*, 1950) e, difficilmente, per ottenere il solo rammollimento della massa vetrosa sarebbe stato necessario il raggiungimento di tale temperatura. Assume quindi maggiore rilevanza la seconda ipotesi: le tessere celesti possono essere state prodotte a partire da un vetro bianco opacizzato con antimoniato di calcio, realizzato precedentemente, a cui sono stati opportunamente aggiunti gli "ingredienti" necessari per ottenere la colorazione del vetro desiderata. Tale ipotesi è anche confermata dal ritrovamento in una sola delle tessere celesti, ed in particolare nel campione CE 5, di un incluso di fosfato di calcio, anch'esso comunemente utilizzato per la realizzazione di vetri opachi (Paragrafo 4.2.4). L'individuazione di opacizzanti di diversa composizione rafforza la supposizione che tale tipologia di tessere sia stata realizzata con vetro di riciclo, in quanto è possibile che siano stati fusi insieme vetri di diverse provenienze con composizioni non necessariamente confrontabili tra loro.

L'antimoniato di calcio, oltre ad essere un efficace opacizzante, è anche molto utile quale indicatore archeometrico, in quanto può essere utilizzato come marker per conoscere la temperatura raggiunta nel forno durante il processo di realizzazione del vetro. In questo senso un ruolo fondamentale gioca la duplice fase (e la duplice stechiometria) che tale opacizzante può assumere. È noto che l'antimoniato di calcio di più bassa temperatura è quello che presenta simmetria ortorombica ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) e che comincia a cristallizzare a circa 800°C. A partire dai 927°C comincia a cristallizzare anche la fase esagonale (CaSb_2O_6) a spese del $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, che diventa la fase predominante a 1094°C (Butler *et al.*, 1950, Lahlil *et al.*, 2008).

Nelle tessere analizzate mediante XRPD, sono state ritrovate entrambe le fasi opacizzanti. In particolare nelle tessere bianco opaco e nelle tessere blu opaco la fase ortorombica e quella esagonale sono state individuate contemporaneamente, nella tessera B2 è stato riconosciuto solo antimoniato di calcio con simmetria ortorombica, mentre nella tessera CE1 solo antimoniato di calcio con simmetria esagonale. Nelle altre tessere blu, celeste e in tutte le tessere azzurre analizzate, a causa della sporadicità delle inclusioni o della non cristallinità delle stesse, gli spettri XRD non hanno evidenziato la presenza di fasi cristalline.

Il rilevamento di solo antimoniato di calcio in simmetria ortorombica permette di avanzare l'ipotesi che il vetro della tessera B2 sia stato realizzato a temperature inferiori a 927°C mentre la copresenza di antimoniato con cristalli ortorombici e esagonali nelle tessere bianco opaco e blu opaco implica che la temperatura del forno durante la loro produzione dovesse essere compresa tra i 927 e i 1094°C. Per quanto riguarda la tessera CE1, in cui è stato individuato solo antimoniato di calcio con fase esagonale, è possibile supporre che la temperatura per la realizzazione del vetro sia stata superiore ai 1094°C. In questo caso però è importante ricordare che, con molta probabilità, tale tessera è stata realizzata con vetro di riciclo e che la temperatura di formazione degli antimoniati è riferita quindi alla produzione del vetro originario e non alla

realizzazione della tessera in analisi. Si è notato inoltre che il vetro delle tessere opacizzate con antimonio di calcio presenta valori di CaO paragonabili o inferiori rispetto ai vetri trasparenti o traslucidi (vedi Appendice 2). Ciò significa che l'antimonio, sotto forma di un semplice composto di antimonio o come ossido o solfuro, è stato aggiunto al fuso vetroso, dove è precipitato con il calcio per dare luogo ad antimonio di calcio. Se composti di antimonio di calcio fossero stati aggiunti direttamente, il quantitativo di ossido di calcio presente nei vetri opacizzati con tale composto dovrebbe essere generalmente non superiore rispetto a quello dei vetri trasparenti. I valori più bassi, perciò, sono da attribuirsi alla formazione proprio degli antimonati, che sottraggono CaO dalla matrice vetrosa (Shortland, 2002).

5.2.2 *Antimonio di Piombo e Antimonio di Piombo e Stagno*

L'antimonio di piombo ($Pb_2Sb_2O_7$) è utilizzato come opacizzante e al contempo pigmentante, in quanto caratterizzato da un'intensa colorazione gialla, per la produzione di vetri gialli e verdi in un intervallo di tempo che va dal XV secolo a.C. al IV secolo d.C. (Newton *et al.*, 1999).

Le fonti da cui era possibile reperire l'antimonio di piombo nell'antichità sono, anche in questo caso come per la stibnite, di due tipi: esso esiste come fase mineralogica bindheimite ($Pb_2Sb_2O_7$), conosciuto anche come giallo Napoli (Mass *et al.*, 1998), oppure può essere ricavato come prodotto secondario derivante dalla metallurgia. In questo caso l'antimonio di piombo può avere due diverse origini:

- Esso può derivare dal processo di purificazione dell'argento come litargirio particolarmente ricco in antimonio. Il litargirio infatti è un prodotto di coppellazione ottenuto durante il processo di estrazione dell'argento dalla galena argentifera. Durante questo procedimento l'antimonio, contenuto come impurità nel minerale di partenza, parzialmente si ossida con il piombo dando origine al litargirio antimoniale (Mass *et al.*, 2002) che, se particolarmente ricco in antimonio, può contenere cristalli di antimonio di piombo (Pernicka *et al.*, 1998). In questo caso l'antimonio di piombo sarebbe introdotto direttamente nel fuso vetroso, diventandone un opacizzante primario, e la materia prima da cui deriva l'antimonio sarebbe la stessa da cui deriva il piombo (come per la bindheimite).
- L'antimonio di piombo può essere prodotto arrostando galena e stibnite in presenza di un eccesso di piombo, dando origine a $Pb_2Sb_2O_7$ (Shortland 2002, Arletti *et al.*, 2006), aggiunto in seguito al vetro. In questo caso l'opacizzante è di sintesi e antimonio e piombo sono apportati da materie prime diverse.

I campioni di Padova in cui tramite analisi XRPD è stato individuato antimonio di piombo sono le tessere giallo opaco, GSO, le tessere verde giallo, VG, le tessere verde prato VP, e le tessere verde scuro, VS. Come è riportato dalla letteratura, appare chiaro che l'antimonio di piombo sia generalmente un opacizzante di tipo primario, aggiunto cioè al fuso vetroso già con la stechiometria $Pb_2Sb_2O_7$.

Dalle immagini SEM/BSE, si nota che l'antimonio di piombo si concentra in percentuale maggiore nelle zone in cui il vetro appare più chiaro e quindi caratterizzato da tenori di PbO maggiori (Figura 2 a-b). Ciò potrebbe essere causato dall'utilizzo di antimonio di piombo impuro (ricco in fasi ricche in piombo, Shortland, 2002).

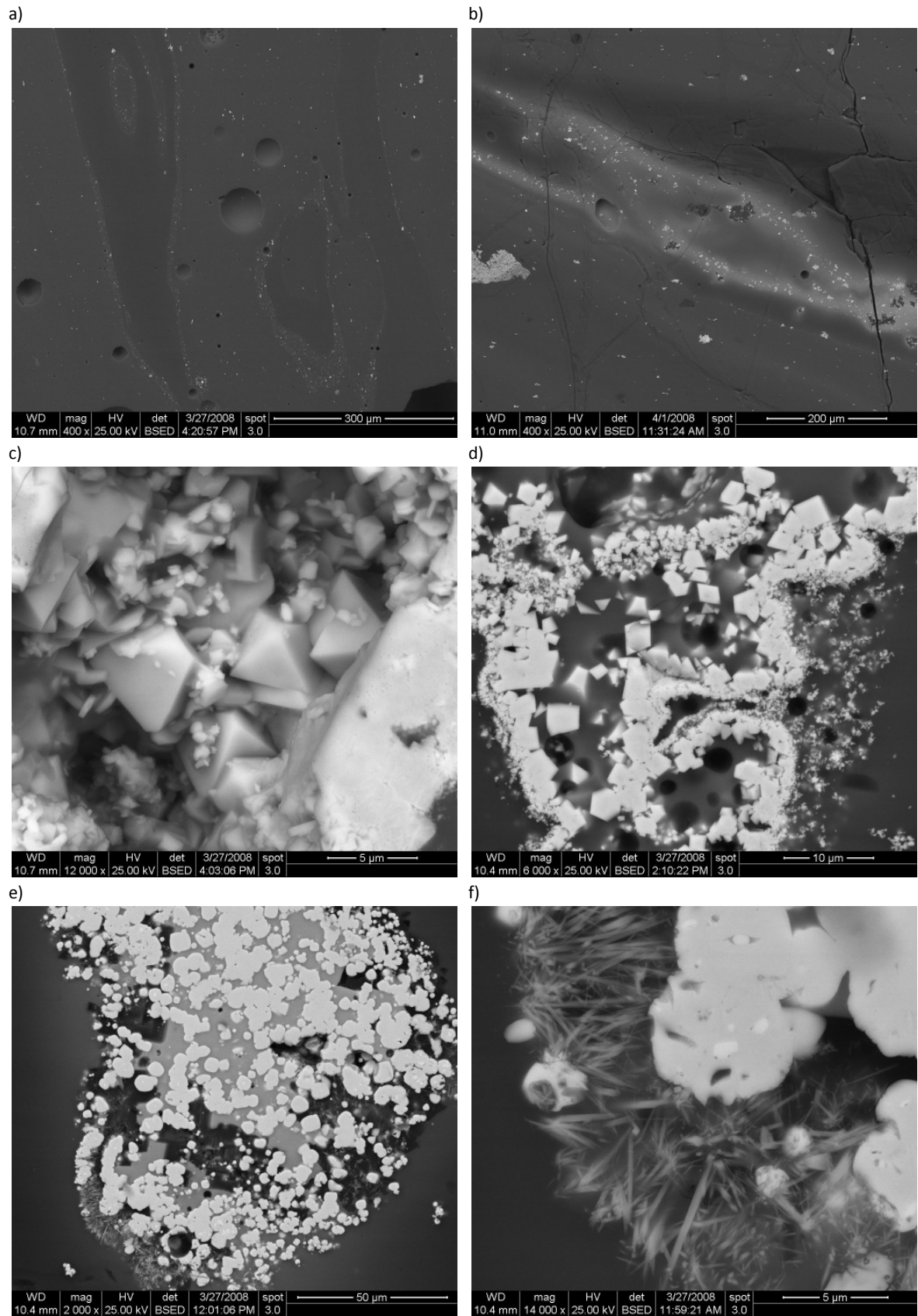


Figura 2. Immagini SEM/BSE delle tessere GSO4 (a-c-d), VG4 (b), GSO1 (e-f). Nelle immagini (a-b) sono visibili gli inclusi costituiti da antimonio di piombo concentrati principalmente nelle zone del vetro caratterizzato dai tenori più elevati in PbO. Nelle immagini (c-d) sono riportati cristalli cubici di antimonio di piombo euedrali. Nelle immagini (e-f) sono evidenti antimonidi di piombo parzialmente dissolti nel vetro. Nell'immagine (e) la parte grigio chiara tra gli inclusi di antimonio è vetro con alte percentuali di piombo, mentre le zone più scure corrispondono a silicati di sodio e calcio. Nell'immagine (f), particolare di (e), si osservano inclusioni aciculari costituite da silicati di piombo e calcio di neoformazione.

Il fatto che l'antimoniato di piombo possa assumere morfologia cubica, tipica del sistema cristallino di appartenenza, può essere attribuita al raggiungimento della temperatura di cristallizzazione di tale fase (730-1000 °C) che ne ha provocato la fusione e una successiva ricristallizzazione durante il raffreddamento del vetro (Figura 2 c-d). Inoltre il fatto che il vetro di tali campioni presenti tenori di Sb_2O_3 inferiori rispetto alle tessere opacizzate con antimoniato di calcio, mentre si osservano valori di PbO più elevati (generalmente compresi tra 1,09 e 15,78 peso%), vedi Appendice 2, conferma che, per le tessere caratterizzate dalla presenza di antimoniato di piombo, la fonte utilizzata per l'antimonio sia diversa rispetto a quella impiegata per le tessere caratterizzate dalla presenza di antimoniato di calcio.

L'assenza di ioni cromofori nei vetri giallo opaco permette di ipotizzare che la colorazione e, contestualmente, l'opacizzazione, sia dovuta all'aggiunta di antimoniato di piombo ad un vetro incolore. Per quanto riguarda i vetri verdi è riscontrata la presenza di ioni Cu in aggiunta all'antimoniato di piombo (Appendice 2). Tale elemento cromoforo, nello stato di ossidazione Cu^{2+} , impartisce al vetro una decisa colorazione blu. La compresenza di opacizzante giallo su un vetro blu è pertanto il motivo della colorazione verde delle tessere (vedi Capitolo 6). La campionatura studiata ha permesso di comprendere come le varie categorie cromatiche (verde giallo, verde prato e verde scuro) siano caratterizzate da diversi tenori di Cu^{2+} e da diverse concentrazioni di antimoniato di piombo.

In alcune tessere (GSO1, GSO6, VG2, VG4, VP1-5), indipendentemente dalla categoria cromatica di appartenenza, l'antimoniato di piombo mostra la presenza di tenori di stagno rilevata tramite spettrometria SEM/EDS e, in alcuni casi, è possibile rilevare la presenza di inclusioni di cassiterite (SnO_2) in cristalli di pochi μm . La presenza di stagno negli inclusi opacizzanti è indipendente dal ritrovamento dello stesso elemento nella matrice vetrosa. Infatti, le tessere verde scuro presentano un vetro con tenori compresi tra lo 0,09 e lo 0,18 peso% di SnO_2 senza però presentarne negli opacizzanti. Il ritrovamento di stagno nei vetri con antimoniato di piombo è comune già a partire dal periodo romano ed è possibile associare la sua presenza all'utilizzo di rame come colorante per la realizzazione dei vetri verdi (Santagostino Barbone *et al.*, 2007, Lahlil *et al.*, 2008). È infatti ben noto l'utilizzo di scorie della lavorazione del bronzo per la realizzazione di vetri colorati.

L'uso diretto di antimoniati con tracce di stagno è successivo rispetto a quello in cui è possibile riscontrare esclusivamente presenza di piombo (Moretti *et al.*, 2004).

Nell'antimoniato di piombo delle tessere verde scuro (VS) è stata inoltre riscontrata la presenza di ferro, tramite analisi spettrometriche SEM/EDS. Ciò potrebbe indicare una fonte diversa per il reperimento dell'antimoniato di piombo per tale categoria cromatica.

In base alla morfologia che assume l'antimoniato di piombo nel vetro è possibile ipotizzare che le tessere abbiano subito trattamenti termici di tipo diverso. Nella tessera GSO4 riportata in Figura 2 (c-d) è possibile notare come l'opacizzante presenti abito euedrale con morfologia cubica. Le bolle gassose di cui sono ricchi i vetri in questione divengono ottimali siti di nucleazione per la crescita di fasi cristalline durante il raffreddamento del fuso vetroso (Mass *et al.*, 1998). L'evidenza di trattamenti termici specifici è suggerita dallo studio tessiturale condotto sul campione GSO1 (Figura 2 e-f). È possibile infatti notare una parziale dissoluzione dell'opacizzante (spigoli arrotondati) accompagnata da un processo di neo-cristallizzazione (Figura 2f) di cristalli aciculari di silicati di Ca e Pb, la cui fase non è stato possibile determinare. La stessa tipologia di inclusioni può essere riscontrata anche nei campioni GSO7, VG4 e in tutte le tessere verde prato.

L'antimoniato di piombo presenta una temperatura di cristallizzazione tra i 730 e i 1000°C (Mass *et al.*, 1998, Verità, 2000b, Moretti *et al.*, 2004). È perciò difficile avanzare ipotesi sull'effettivo regime termico dei forni durante la produzione delle tessere musive gialle e verdi.

5.2.3 Cassiterite

È noto dalla letteratura che durante il IV secolo d.C. opacizzanti a base di stagno cominciano a sostituire quelli ad antimonio a partire dalla zona orientale del Mediterraneo per diffondersi poi attraverso il nord Europa (Tite *et al.*, 2008, e riferimenti all'interno). È solo a partire dal V secolo d.C. che la cassiterite comincia ad essere utilizzata per l'opacizzazione del vetro musivo e che inizia ad essere identificata anche in siti italiani anche se, contemporaneamente, continuano ad essere utilizzati anche agenti opacizzanti composti da antimonio (Uboldi *et al.*, 2003a, Fiori *et al.*, 2004). Probabilmente, alla base della sostituzione degli antimoniati con opacizzanti a base di stagno, c'è il facile reperimento dello stagno, grazie al suo utilizzo nella produzione metallurgica (Tite *et al.*, 2008). La cassiterite è un opacizzante molto efficace, in quanto ha un elevato indice di rifrazione, precipita nel vetro in particelle molto piccole caratterizzate da una superficie irregolare ed è inoltre molto stabile e difficilmente attaccabile dal fuso vetroso (Mason *et al.*, 1997). Tutte queste caratteristiche rendono l'ossido di stagno un adeguato opacizzante per il vetro.

Anche tra le tessere provenienti dal Sacello padovano è stato possibile identificare, tramite indagini SEM/EDS e XRPD (Appendice 5), alcune categorie cromatiche caratterizzate dalla presenza di cassiterite (SnO_2) utilizzata quale opacizzante. In particolare si tratta di tutte le tessere della categoria cromatica del nocciola chiaro (NC), del turchese (TU) e dell'acquamarina (AQ) esclusa la tessera AQ6. Solo due delle tessere della categoria nocciola scuro (NS) presentano cassiterite quale opacizzante e in particolare le tessere NS3 e NS4. Negli altri campioni (NS2 e NS5) è stato riscontrata quale fase opacizzante l'apatite (Paragrafo 5.2.4) che si trova in associazione con la cassiterite nella tessera NS3. La compresenza di opacizzanti di natura così diversa porta ad ipotizzare che per la realizzazione di tali tessere siano stati utilizzati vetri di riciclo con composizione chimica e opacizzanti diversi.

Nelle tessere opacizzate con cassiterite questa fase è solitamente riscontrabile in aggregati anche di grandi dimensioni (Figura 3b) uniformemente dispersi nella matrice vetroso (Figura 3a). Come per le altre tipologie di inclusi riscontrati, nel caso in cui l'ossido di stagno trovi una zona sufficientemente ampia, come ad esempio una bolla, riesce a cristallizzare con abito euedrale dando origine ai cristalli visibili nelle immagini riportate in Figura 3 c-d.

Le analisi XRPD eseguite sui campioni con cassiterite precedentemente identificata tramite indagini SEM/EDS, non hanno permesso di riscontrare tale fase opacizzante in tutte le tessere, a causa delle basse concentrazioni di inclusioni presenti.

5.2.4 Idrossiapatite

L'utilizzo di fosfato di calcio proveniente da cenere di ossa animali come opacizzante di vetri è noto ed è stato impiegato principalmente nell'intervallo di tempo che va dal V al VII secolo d.C. (Newton *et al.*, 1999, Verità, 2000b); comunque il suo ritrovamento è decisamente raro.

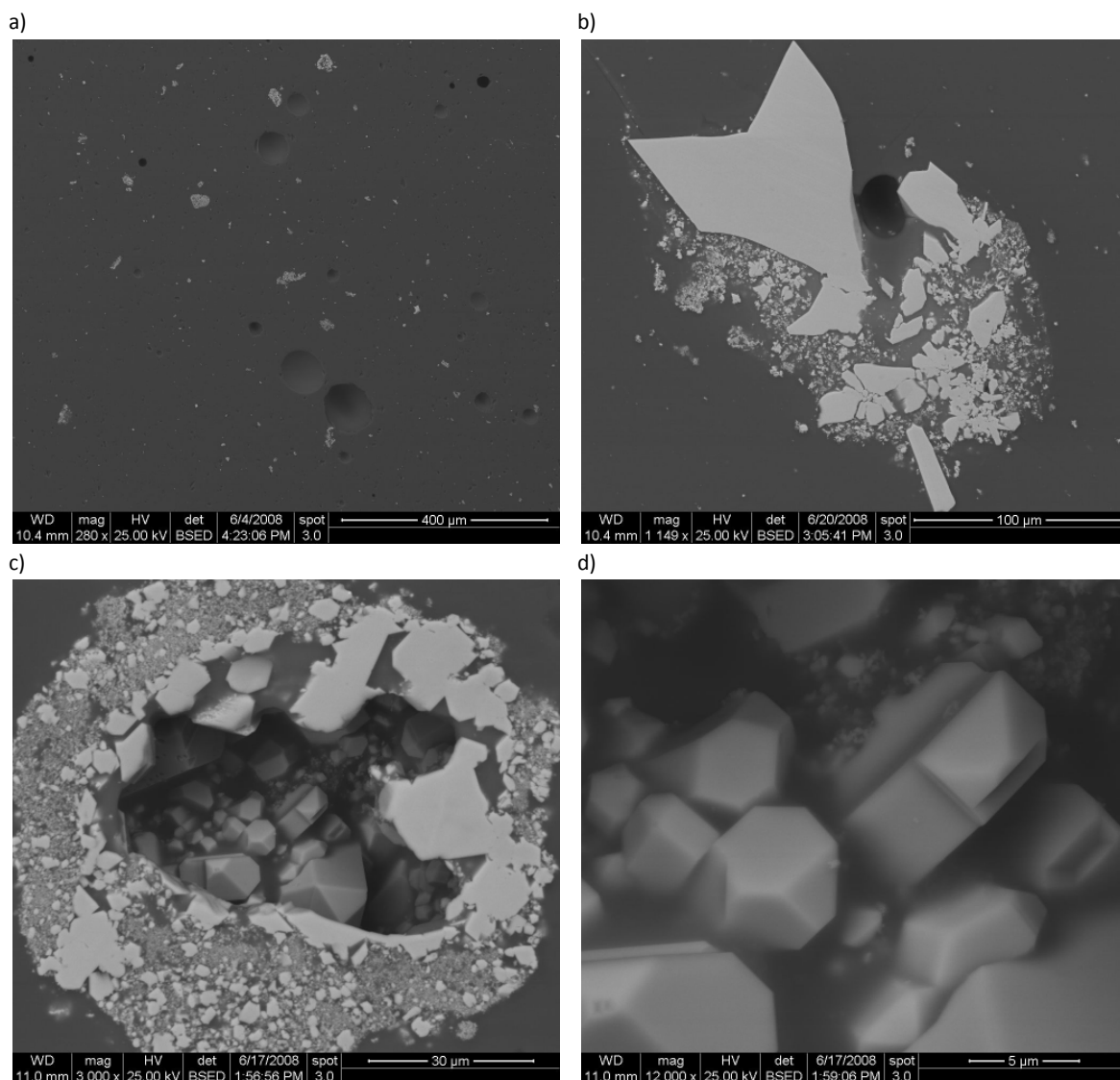


Figura 3. Immagini SEM/BSE delle tessere NC1(a), NC5 (b), AQ3 (c-d). Nell'immagine (a) è possibile notare la dispersione omogenea degli inclusi di cassiterite presente nelle tessere nocciola chiaro che è paragonabile a quella di tutte le tessere caratterizzate dalla presenza di questo incluso opacizzante. Nelle immagini (b-c-d) è visibile cassiterite (SnO_2) come incluso massivo disperso nella massa vetrosa (b) e con il tipico abito tetragonale (c-d).

Nelle tessere del mosaico della Basilica di S. Giustina inclusi di idrossiapatite sono stati individuati mediante analisi SEM/EDS in tutte le tessere verde chiaro (VCH), in tre delle tessere nocciola scuro (NS2, NS3, NS5), in una tessera porpora (PR3) e in una tessera verde giallo (VG3). Quest'ultima però è tessituralmente e chimicamente confrontabile con le tessere verde chiaro, quindi può essere considerata appartenente a tale categoria cromatica.

Le analisi XRPD condotte sui campioni non macinati non hanno permesso di identificare la presenza di apatite, a causa della sua bassa concentrazione. Tale opacizzante è stato perciò individuato attraverso analisi SEM/EDS. Un frammento del campione VG3 è stato invece sottoposto a macinazione e in questo caso è apparsa evidente la presenza dei picchi più intensi dell'idrossiapatite (Figura 4), confermando la determinazione della fase mineralogica.

Tale fase opacizzante è presente come inclusi relativamente grandi nei campioni analizzati. Mediamente questi raggiungono dimensioni di 200-300 μm ma possono anche arrivare a 500 μm (Figura 5a). Gli inclusi si presentano sempre con forme irregolari e sono caratterizzati dalla presenza di numerosi piccoli vacuoli, tipici della struttura propria dell'osso che si conserva

nonostante il processo di riscaldamento subito. L'idrossiapatite è quindi definibile come un opacizzante di tipo primario.

Generalmente le inclusioni di fosfato di calcio presentano un bordo di reazione (Figura 5b) dovuto ad una parziale dissoluzione dell'incluso nel vetro per attacco chimico di quest'ultimo. Nella zona periferica (quella più scura visibile in figura) infatti, si ha un arricchimento in sodio, proveniente dal fuso vetroso, che si sostituisce al calcio dell'incluso.

È anche interessante notare che nel caso in cui gli inclusi di idrossiapatite siano di dimensioni più piccole (pari a circa 100 μm , Figura 5d), la sostituzione del sodio con il calcio risulta estesa a tutta la massa dell'incluso.

Questo processo di sostituzione è anche confermato dalla presenza di precipitati di wollastonite (silicato di calcio) spesso in associazione con la presenza di idrossiapatite nelle tessere analizzate. Il fuso vetroso infatti subisce un impoverimento in sodio che entra nella struttura dell'idrossiapatite e un arricchimento in calcio che si lega al silicio dando origine a wollastonite di neoformazione in quanto si presenta in cristalli con abito euedrale, riconoscibili in Figura 5c.

La cristallizzazione della wollastonite è particolarmente importante, in quanto fornisce informazioni relative alla temperatura di lavorazione del vetro. Purtroppo le analisi XRPD condotte su tali campioni non hanno permesso di caratterizzare la reale simmetria (triclina o monoclina) della wollastonite.

È noto infatti che la wollastonite nel sistema cristallino monoclinico cristallizza a 1100°C, mentre quello triclinico a 900°C. Si può pertanto affermare che la produzione delle tessere contenenti tale incluso siano state realizzate operando a temperature tra i 900 e i 1100°C, ben raggiungibili nei forni in uso nel VI secolo (Verità 1986; Bingham *et al.*, 2008 e riferimenti all'interno).

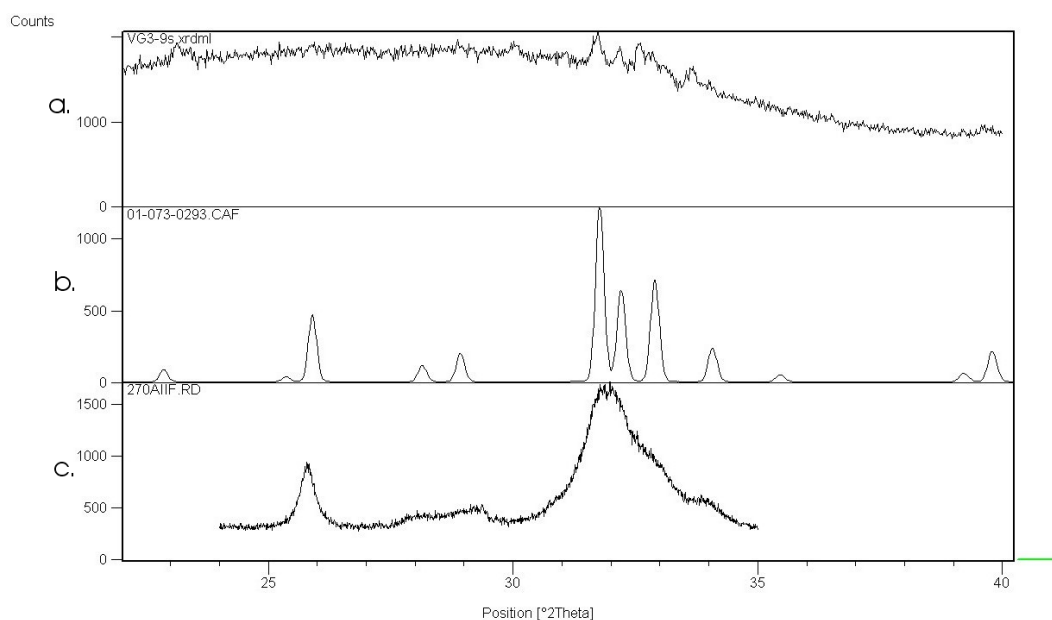


Figura 4. Diffratogramma del campione VG3 (a) confrontato con i picchi dell'idrossiapatite (b) e con il diffratogramma di un frammento osseo (c).

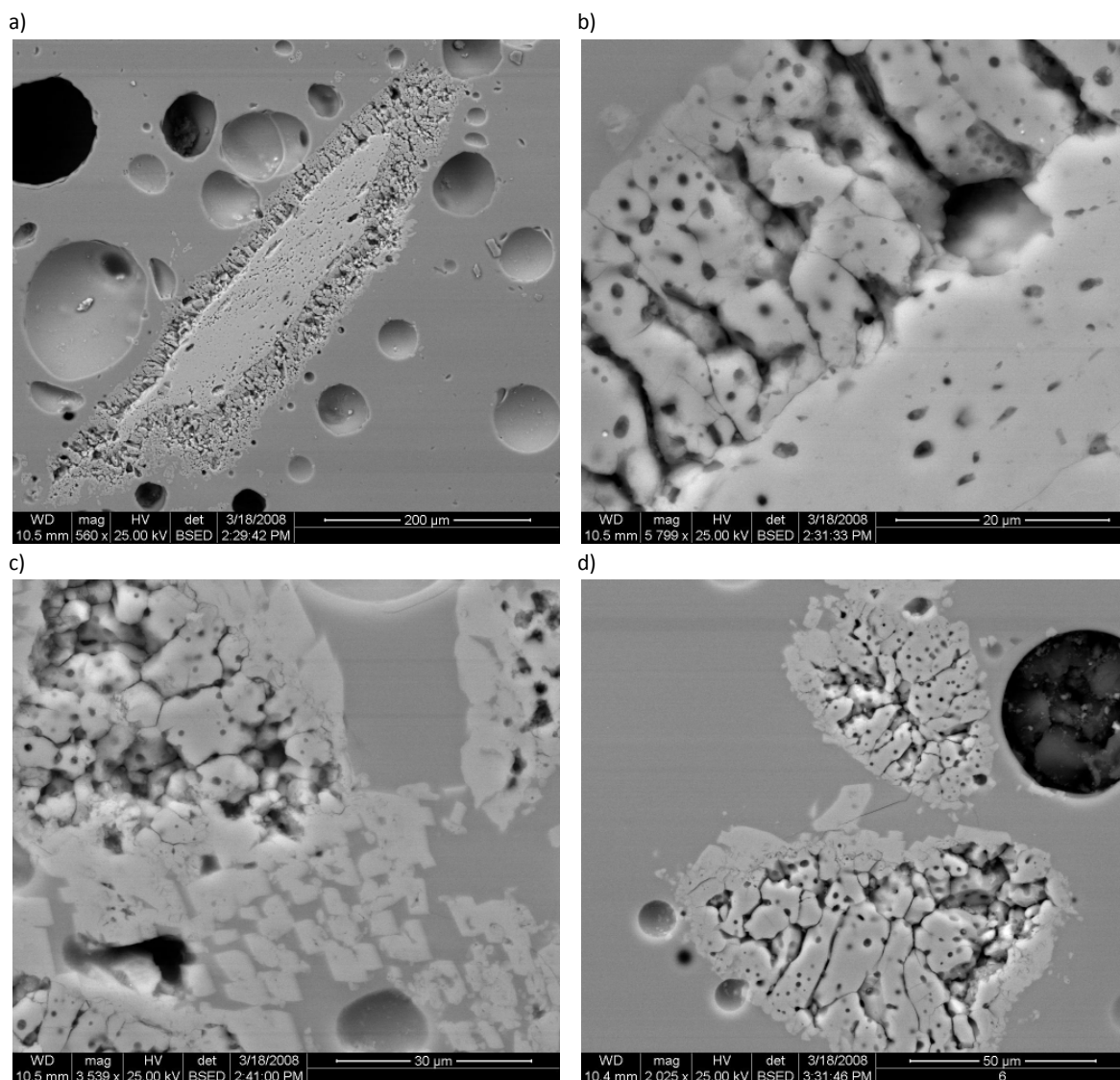


Figura 5. Immagini SEM/BSE delle tessere VCH1(a-b-c) e VCH2 (d). Nell'immagine (a) è evidente un incluso di idrossiapatite con il bordo di reazione, di cui nell'immagine (b) è possibile notare un particolare ingrandito. Nell'immagine (c) sono visibili i precipitati di wollastonite (cristalli chiari) sul vetro più scuro, mentre nella foto (d) sono visibili inclusi di idrossiapatite in cui l'arricchimento in sodio si è rilevato esteso a tutta la massa dell'incluso.

5.2.5 Opacizzanti a base di rame (Cu_2O e Cu)

I vetri antichi rossi e arancioni opacizzati grazie alla precipitazione nel fuso vetroso di particelle di rame metallico o cuprite sono oggetto di una vasta letteratura (Weyl 1959, Ahmed *et al.*, 1981, Cable *et al.*, 1987, Freestone I., 1987, Brill *et al.*, 1988, Stapleton *et al.*, 1999, Freestone *et al.*, 1990, Shugar 2000) anche se sono pochi i lavori che si concentrano direttamente su tessere musive o lastre vitree (Brill 1976, Brill *et al.*, 1988, Freestone *et al.*, 1990, Brun *et al.*, 1991, Shugar 2000, Santagostino Barbone *et al.*, 2008).

Il rame è generalmente ritenuto responsabile della colorazione rossa o arancione di tutti i vetri opachi oggetto dei vari studi anche se tra i vari filoni di ricerca non vi è concordanza sullo stato di ossidazione in cui il rame si trova. In alcuni casi esso è presente come particelle di ossido di rame (Cu_2O) (Brill 1976, Cable *et al.*, 1987, Stapleton *et al.*, 1999, Freestone *et al.*, 1990), in altri come rame metallico (Weyl 1959, Nakai *et al.*, 1999) oppure altri autori identificano la presenza di entrambi gli stati di ossidazione ma attribuiscono la colorazione del vetro al secondo (Freestone I., 1987, Brill *et al.*, 1988, Brun *et al.*, 1991). A seconda delle dimensioni delle particelle di rame

riscontrate Weil, 1959, distingue tre diverse tipologie di vetri: il vetro rubino che è caratterizzato da una colorazione rossa intensa dovuta alla presenza di particelle colloidali di rame disperse nella matrice vetrosa, il vetro "hematinone" con particelle di rame dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda della luce, e il vetro avventurina, distinguibile per la presenza di particelle di rame di dimensioni comprese tra 0,5 e 1 mm. La maggior parte degli studi finora riportati si sono occupati principalmente del vetro rosso, solo in pochi casi si possono individuare analisi effettuate sul vetro arancione. Freestone 1987 e Brill *et al.*, 1988, identificano la presenza di cuprite come causa della colorazione arancione del vetro. Il primo però specifica che il colore è strettamente legato alla quantità e alla dimensioni dei cristalli di Cu_2O nel vetro, mentre Brill afferma che di fondamentale importanza è anche la morfologia dei cristalli, osservando che maggiore è lo sviluppo della struttura dendritica più scuro è il colore che il vetro assume.

Nel lavoro di Ahmed *et al.*, 1981, invece, si sottolinea che la colorazione del vetro arancione e rosso è determinato esclusivamente dalla presenza di cristalli di cuprite e le diverse tonalità dipendono dalla dimensione dei cristalli stessi. I vetri più gialli devono il loro colore alla presenza di cristalli di cuprite di dimensioni inferiori ai 5 μm , i vetri arancioni a cuprite con dimensioni comprese tra 5 e i 150 μm e i vetri rossi contengono particelle di cuprite con dimensioni maggiori a 150 μm .

Tra le tessere musive vitree provenienti dal Sacello di Padova tre sono le categorie cromatiche che sono caratterizzate dalla presenza di rame quale opacizzante e colorante del vetro. Le tessere arancioni, le tessere rosse e le tessere marroni devono la loro colorazione al rame, presente però in stati di ossidazione diversi. Nelle tessere arancioni il rame è stato identificato tramite analisi XRPD come cuprite mentre nelle tessere rosse e marroni come rame metallico (vedi Appendice 5).

Per quanto riguarda i campioni arancioni opachi la cuprite generalmente precipita sotto forma di particelle (di diametro pari a 100 nm circa, Figura 6a) di forma rotondeggiante. Nel caso in cui le tessere siano caratterizzate dalla presenza di bande di colore più scuro (come i campioni AV2, AV3, AV6, AV7, vedi Appendice 1) nelle zone in cui il vetro assume una colorazione rossastra i cluster di Cu_2O si aggregano in morfologie dendritiche (Figura 6a, 6b). Nelle tessere rosse e marroni, invece, l'opacità e il colore sono da attribuire alla presenza di rame metallico che precipita nel fuso vetroso in particelle di dimensioni micrometriche (Figura 6f), e, a seconda della quantità e della dimensione dei cristalli, determina colorazioni di intensità diverse. Le tessere rosse, infatti, presentano un maggior numero di particelle di rame di dimensioni inferiori (<150 nm, Figura 6f) rispetto ai cristalli presenti nelle tessere marroni (>150 nm). La stessa differenziazione si può notare anche all'interno dello stesso campione, se sono presenti bande di tonalità diverse. Nell'immagine SEM/BSE riportata nella Figura 6e si può notare come la tessera RO2 sia caratterizzata dall'alternarsi di bande chiare e scure. Aumentando l'ingrandimento dell'immagine (Figura 6f) si nota che nelle zone in cui il vetro risulta più chiaro è presente una maggior quantità di cristalli di rame con dimensioni minori rispetto a quelli presenti nella banda scura del campione. È possibile quindi affermare che sia le percentuali di inclusi di rame contenuti in un vetro, sia il diametro che le particelle di Cu raggiungono, sono variabili utili per determinare la colorazione della tessera.

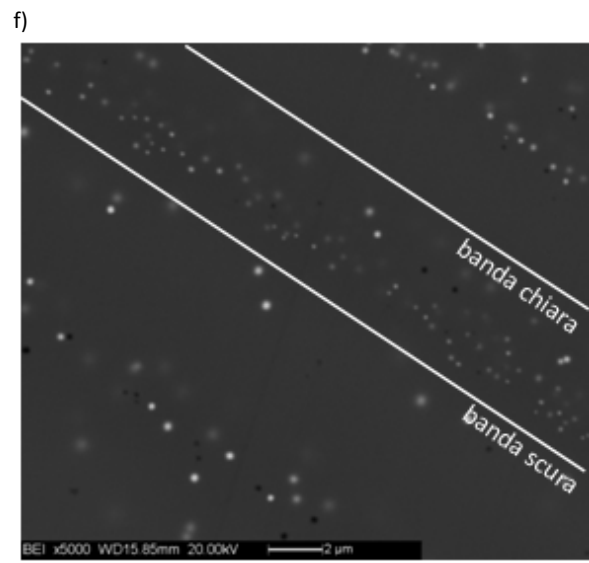
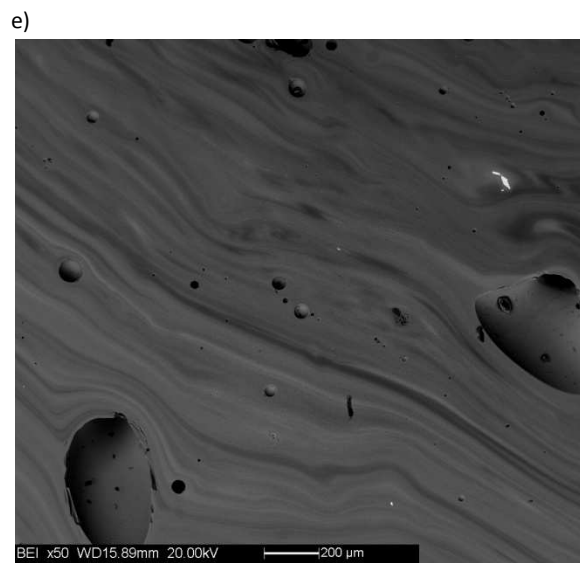
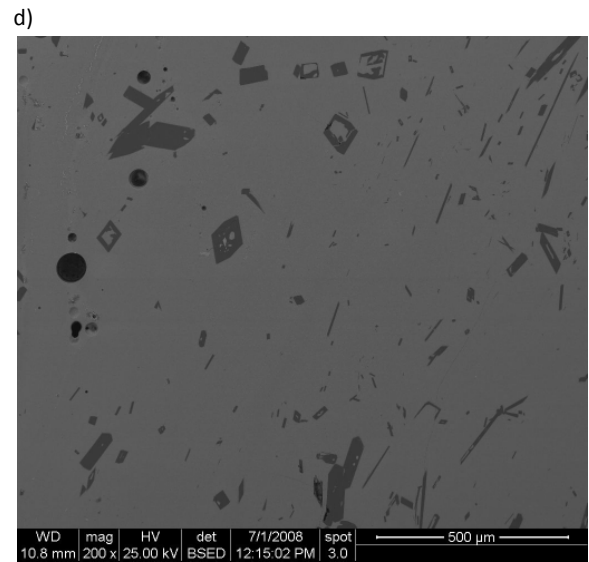
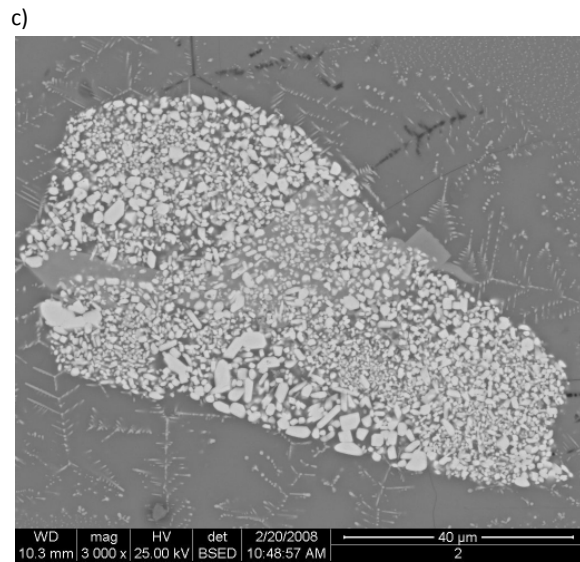
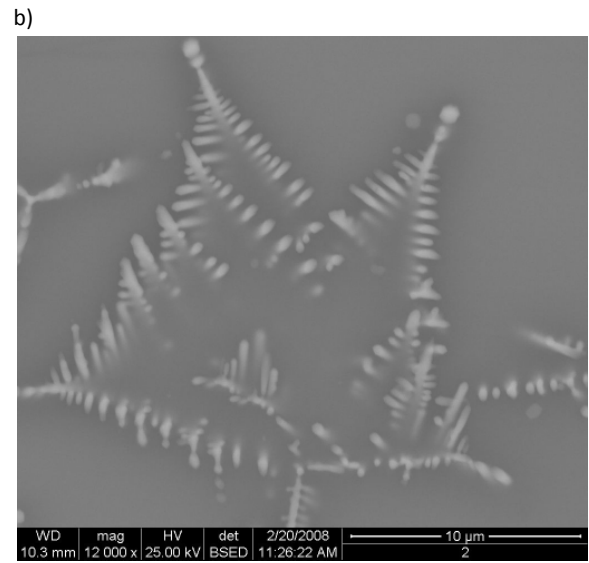
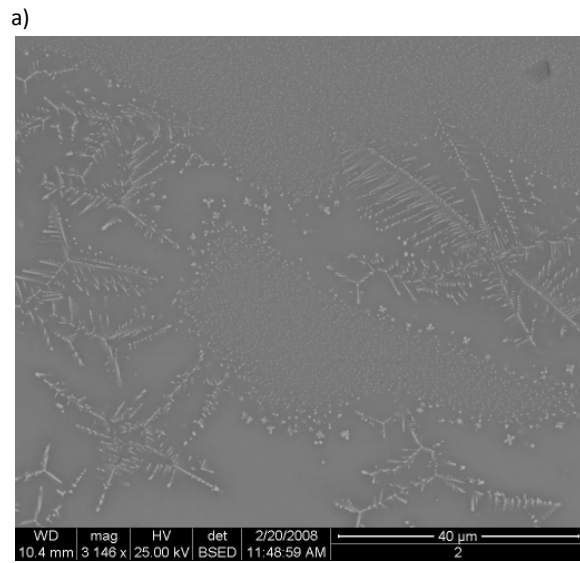
Sicuramente la realizzazione di vetri contenenti rame metallico o cuprite è una delle lavorazioni più complesse nell'ambito della produzione vitrea, in quanto assumono un ruolo fondamentale le condizioni ossido riduttive presenti nell'atmosfera del forno.

Come riportato da Freestone 1987, vari possono essere i metodi seguiti per ottenere atmosfere particolarmente riducenti: si possono infatti utilizzare forni in cui le condizioni ossido riduttive sono controllabili, ma questo metodo era difficilmente percorribile nell'antichità. Un altro procedimento era introdurre nel fuso vetroso il rame direttamente nello stato di ossidazione desiderato, cercando poi di mantenere costanti le condizioni ossido-riduttive del fuso vetroso, o, infine, si poteva utilizzare un riducente interno, intimamente amalgamato con il fuso vetroso. Freestone 1987, come possibili agenti riducenti propone carbone e metalli come piombo, antimonio e ferro, a cui Shugar, 2000, aggiunge lo stagno. Nei campioni arancioni, rossi e marroni oggetto del presente studio sono riscontrabili tenori relativamente elevati di SnO_2 (vedi Appendice 2) e inoltre, tramite osservazioni SEM, sono stati riscontrati anche numerosi inclusi costituiti principalmente da stagno (Figura 6 c-g). La presenza di tale elemento suggerisce come materia prima per l'apporto di rame nelle tessere l'utilizzo di limatura di bronzo. Inoltre, sulla base del rapporto di rame e stagno presente nelle tessere arancioni e rosse/marroni, si può fare un'ulteriore importante considerazione. Shugar, 2000, afferma che perché lo stagno sia aggiunto involontariamente con il rame, in quanto entrambi contenuti nel bronzo, la percentuale di SnO_2 deve essere compresa tra il 5 e il 30% di quella del CuO contenuta nel vetro. Considerando i tenori di rame e di stagno delle tessere del Sacello padovano, si può facilmente notare che nelle tessere arancioni la percentuale di stagno è sempre compresa nell'intervallo indicato da Shugar, 2000, mentre la maggior parte delle tessere rosse (RO2, RO3, RO5, RO7) e marroni (M1, M3, M4, M5, M7) presentano tenori di SnO_2 maggiori del 30% rispetto al CuO . È quindi probabile che per la produzione delle tessere in cui si voleva ottenere la precipitazione del rame metallico non si agiva tanto sulle condizioni atmosferiche della fornace, ma piuttosto si introducevano nel fuso silicatico elevati tenori di stagno metallico, che agiva quindi come agente riducente. A testimonianza delle forti condizioni riducenti presenti negli impasti vitrei durante la produzione dei vetri rossi e marroni vi è il riscontro di gocce di rame metallico associate a solfuro di rame (probabile calcocite, Cu_2S), visibili in Figura 6h, che sono state individuate nei campioni RO 2-4-6-7 e nei campioni M1-2-4.

Particolarmente importante nei vetri opacizzati tramite l'impiego di rame è anche il quantitativo di piombo presente nel vetro. In Freestone, 1987, è riportato che il piombo ha più di uno scopo nel vetro, infatti la sua presenza permette una più veloce crescita delle particelle di rame nella matrice vetrosa (effetto fluidificante), riduce la tendenza del vetro alla devetrificazione, migliora l'aspetto del vetro, aumentandone la brillantezza e migliorandone la lavorabilità.

In tutti i campioni arancioni, rossi e marroni analizzati il tenore di rame è notevole (nelle tessere arancioni si arriva al 27 peso% in PbO), anche se in realtà in alcuni campioni il fenomeno della devetrificazione è consistente. Ad esempio, nella tessera AV6 è stato possibile riscontrare, tramite osservazioni SEM/BSE (Figura 6d) la presenza di numerosissime inclusioni costituite da wollastonite, che, come già visto (Paragrafo 5.2.4), indicano un intervallo di temperatura di lavorazione del vetro compreso tra i 900 e i 1100°C.

Nei campioni AV1 e AV5 che presentano vetro a bande di colore arancione e rosso (Appendice 1) è stato possibile identificare la presenza di cuprite nelle zone arancioni e di rame metallico nelle zone rosse. Ciò permette di ipotizzare che tali campioni siano stati realizzati mescolando vetro prodotto con due tecnologie diverse tra loro e solo in seguito miscelati per ottenere tessere musive con colorazioni intermedie tra quelle rosse e arancioni.



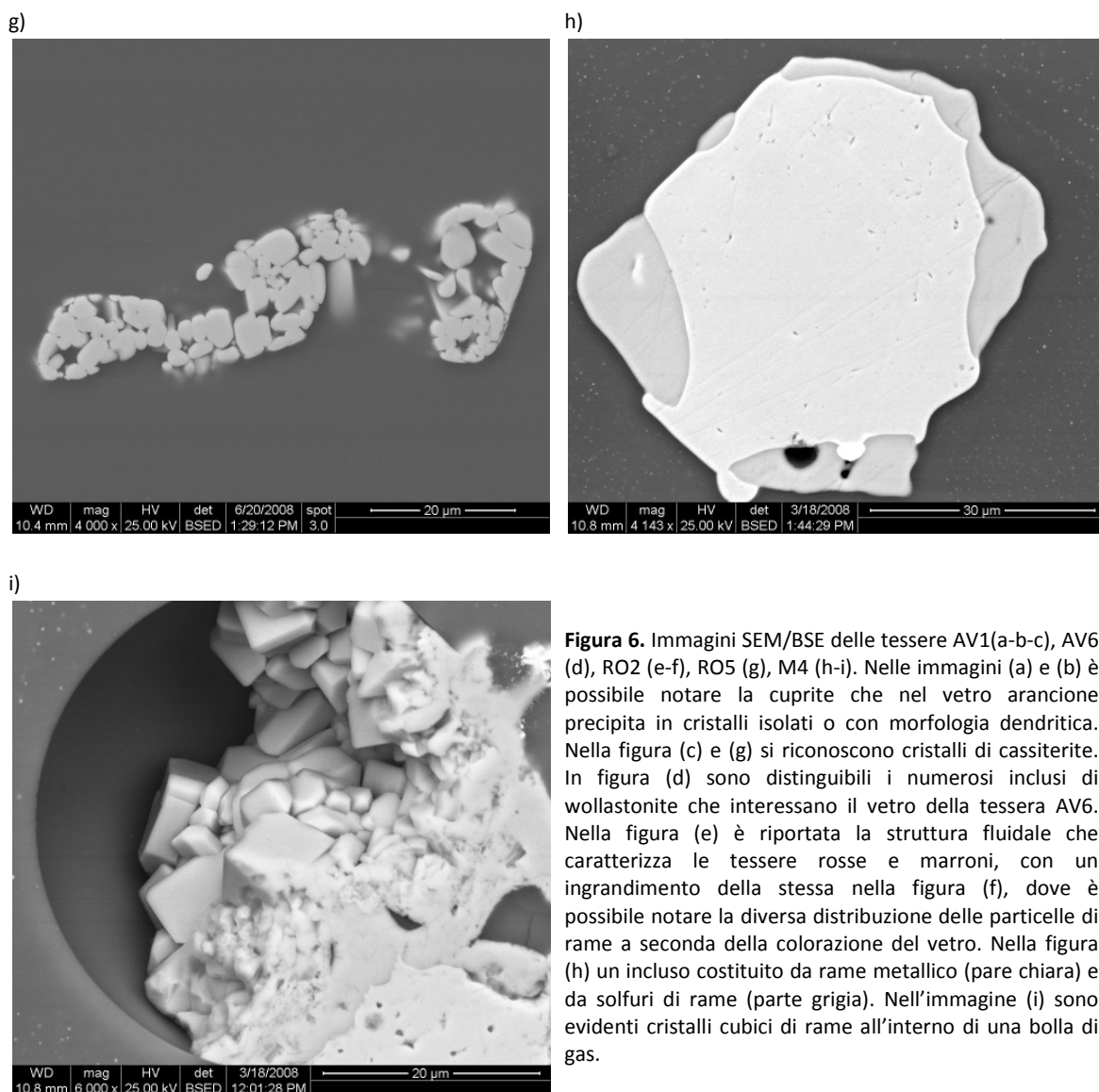


Figura 6. Immagini SEM/BSE delle tessere AV1(a-b-c), AV6 (d), RO2 (e-f), RO5 (g), M4 (h-i). Nelle immagini (a) e (b) è possibile notare la cuprite che nel vetro arancione precipita in cristalli isolati o con morfologia dendritica. Nella figura (c) e (g) si riconoscono cristalli di cassiterite. In figura (d) sono distinguibili i numerosi inclusi di wollastonite che interessano il vetro della tessera AV6. Nella figura (e) è riportata la struttura fluidale che caratterizza le tessere rosse e marroni, con un ingrandimento della stessa nella figura (f), dove è possibile notare la diversa distribuzione delle particelle di rame a seconda della colorazione del vetro. Nella figura (h) un incluso costituito da rame metallico (parte chiara) e da solfuri di rame (parte grigia). Nell'immagine (i) sono evidenti cristalli cubici di rame all'interno di una bolla di gas.

5.2.6 Clinopirosseno

In un campione di colore arancione sono stati individuati numerosissimi inclusi (Figura 7) anche di grandi dimensioni (fino a 150-200 μ m) con una composizione chimica riconducibile a quella di un clinopirosseno. Le analisi in microsonda elettronica (Tabella 1) sono state realizzate con le condizioni analitiche riportate nel Capitolo 2. Poiché il clinopirosseno è una fase silicatica il cui studio cristallografico è stato oggetto di indagini molto approfondite, aventi per obiettivo la parametrizzazione delle condizioni termodinamiche di formazione, si è ritenuto che il ritrovamento di tale fase di neoformazione possa essere occasione per una accurata determinazione archeometrica. Per chiarire la natura degli inclusi individuati nel campione AV4 è stato estratto un cristallo dalla matrice vetrosa che è stato studiato in diffrazione a cristallo singolo (XRSCD) e con analisi EMPA, in collaborazione col dott. F. Nestola del Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova (Tonietto *et al.*, sottomesso).

I parametri di cella e i parametri cristallografici ottenuti dal raffinamento strutturale sono riportati in Tabella 2 unitamente al partizionamento cationico ottenuto sulla base delle analisi EMPA condotte sullo stesso cristallo. Il clinopirosseno in analisi è descrivibile come una soluzione solida ideale di tipo diopside Di ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - egrina Ae ($\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$) con una composizione

vicina a $\text{Di}_{80}\text{Ae}_{20}$. Tuttavia, come riportato in Tabella 2, il cristallo è caratterizzato da alcuni elementi non propri di campioni naturali la cui somma (Cu, Ti, Zn, Mn, K, Al, Sn) raggiunge lo 0,097 a.p.f.u. (basata sui 6 ossigeni). Allo scopo di verificare se queste "impurità" possano significativamente influenzare le proprietà del campione in analisi, è stato effettuato il raffinamento strutturale e un'accurata indagine cristallografica.

Il sito M2 è maggiormente occupato dal Ca e Na, tuttavia sono presenti, in percentuale limitate, anche Mn e K. Per quanto riguarda il Mn, è ben riconosciuto che tale elemento può essere localizzato nel sito M2 nei clinopirosseni come mostrato da Domeneghetti *et al.*, (2005) e Nestola *et al.*, (2007b). Il grosso ione K può essere incorporato nei clinopirosseni naturali e sintetici nei siti M2, ma solo come conseguenza di condizioni di alta pressione durante la formazione (e.g. Bindi *et al.*, 2003; Bindi *et al.*, 2006).

Per il campione in analisi, tuttavia, tali condizioni non possono essere considerate, suggerendo come, anche a basse pressioni di formazione, ma a temperature molto elevate, il K può essere ospitato nel clinopirosseno, ma solo in quantità limitate. Comunque, date le limitate quantità con cui Mn e K sono presenti nel clinopirosseno, non possono avere alcuna influenza sulla geometria dei parametri nei siti M2, in quanto il loro contenuto è inferiore all' 1% come è evidente dal valore della distanza media tra M2-O in comparazione con la serie diopside-egirina (McCarthy *et al.*, 2008; Thompson *et al.*, 2008).

Nel sito M1, le impurità raggiungono solo lo 0,027 a.p.f.u., (Ti e Zn: 0,012 a.p.f.u.; Cu: 0,015 a.p.f.u.). il rame è un elemento che non è mai stato individuato in clinopirosseni naturali. È chiaro come il clinopirosseno analizzato possa ospitare una significativa quantità di Cu a causa dell'elevata concentrazione di tale elemento nella matrice vetrosa, dove può raggiungere anche il 7,5 peso% in CuO. La distanza media M1-O è pari a 2,70 Å, valore comparabile con una composizione del tipo $\text{Di}_{80}\text{Ae}_{20}$, pertanto la presenza degli elementi minori (Ti, Zn, Cu) non è tale da modificare significativamente la geometria del sito M1.

Particolarmente interessante è la sostituzione isovalente $\text{Si}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$ accompagnata da una sostituzione $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ ampiamente nota (Tabella 2). Mentre è ben conosciuto come l'Al rappresenti il più comune sostituto per il Si nei siti tetraedrici dei silicati, non esistono dati per ciò che riguarda la presenza di Sn localizzato nei tetraedri che formano la struttura dei clinopirosseni. Sulla base della minimizzazione tra composizione chimica e dati strutturali, è evidente che tutto lo Sn occupa il sito tetraedrico.

L'analisi cristallografica ha confermato l'appartenenza del clinopirosseno alla serie diopside-egirina ($\text{Di}_{80}\text{Ae}_{20}$). Sulla base delle conoscenze termodinamiche di tale serie, poiché la curva di "solvus" è nota dalla letteratura (Yagi, 1966, riportata in Figura 8) si può stabilire che la temperatura di formazione del cristallo in analisi è prossima a 1250 °C. Questo dato è sostenuto inoltre dallo studio condotto da Carlson (1898), inerente ai clinopirosseni della serie Di-Ae, nel quale si sostiene che l'effetto del PbO quale fondente (presente in tenori prossimi al 30 peso% in PbO nel vetro della tessera musiva che ospita la fase cristallina in analisi) non influenza le condizioni termodinamiche proposte da Yagi (1966).

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl
Cpx 1	2.15(19)	0.1(07)	20.96(38)	51.75(48)	14.29(13)	0.81(04)	<0.18	<0.11	<0.11
	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	PbO	V ₂ O ₃
	0.20(03)	0.28(10)	6.38(23)	0.37(03)	0.16(03)	2.41(39)	<0.07	0.09(06)	0.04(06)

Tabella 1. Analisi chimica espressa in % in peso con relative deviazioni standard del clinopirosseno indagato. I valori si riferiscono ad una media di 6 punti analisi.

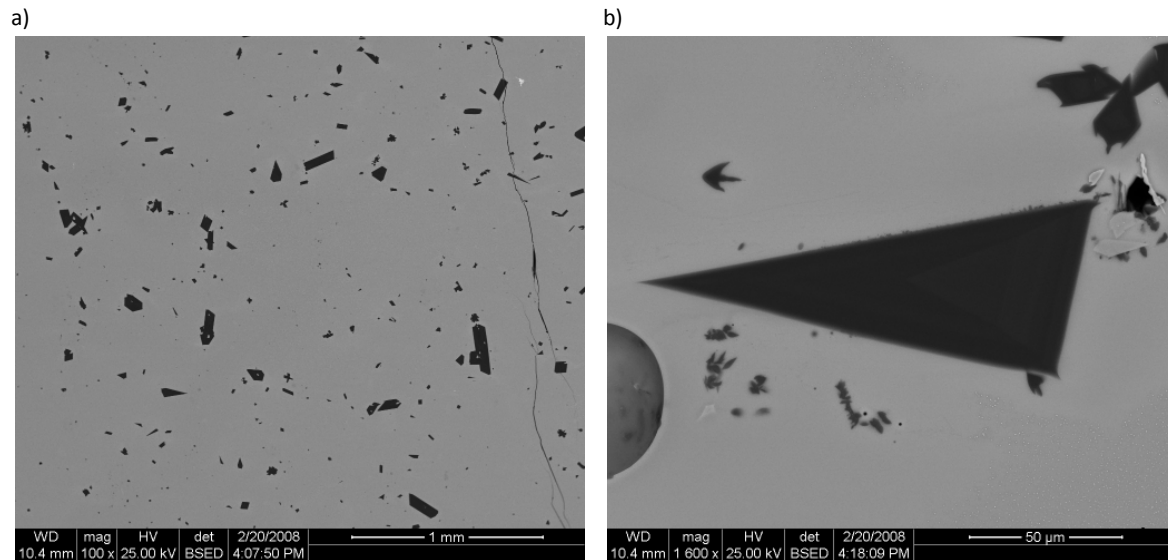


Figura 7. Immagini SEM/BSE della tessera AV4 (a-b). Nell'immagine (a) è possibile distinguere i numerosi inclusi di clinopirosseno individuati (in nero), mentre in grigio è individuabile la matrice vetrosa. In figura (b) particolare di un incluso di clinopirosseno con a destra inclusioni grigie caratterizzate da alti tenori di stagno.

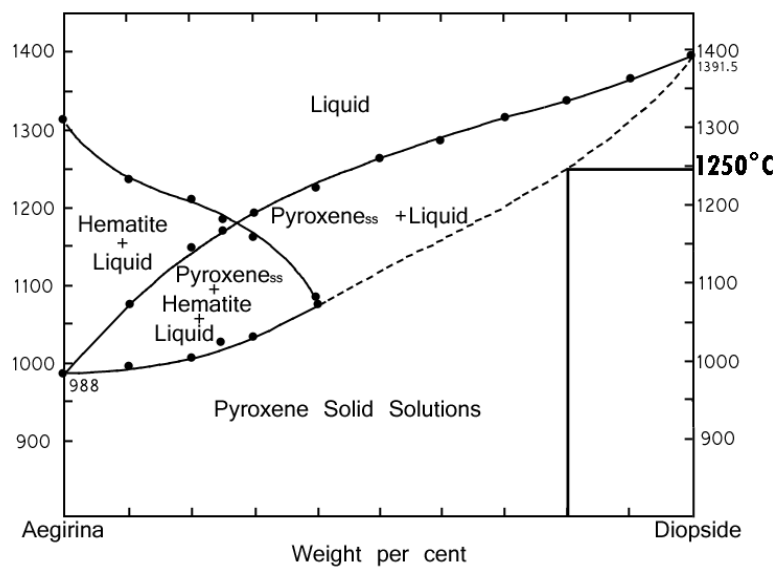


Figura 8 Diagramma di equilibrio per il sistema egerina-diopside (Yagi, 1966, modificato). È possibile notare una temperatura di sub-solidus pari a circa 1250°C per un cristallo con composizione Di₈₀Ae₂₀.

Costanti reticolari e dati del affinamento strutturale			Occupanze dei siti a seguito del affinamento strutturale del cristallo		
a (Å)	9.744(1)		M2	Ca	0.819(4)
b (Å)	8.923(1)			Na	0.172(3)
c (Å)	5.2679(6)			Mn	0.006(2)
β (°)	106.20(1)			K	0.003(1)
V (Å ³)	440.23				
Sp. gr.	C2/c		M1	Mg	0.765(3)
Z	4			Fe³⁺	0.210(3)
R_{4σ}	0.035			Cu	0.015(1)
R_{int}	0.059			Ti	0.006(1)
Goof	0.986			Zn	0.006(1)
Un. refl.ns	1138		T	Si	1.933(4)
Parameters	66			Al	0.037(2)
2θ_{max} (°)	86			Sn	0.024(2)
Coordinate atomiche e parametri termici			Distanze di legame, volume del poliedro e distorsioni		
M2	x	0	M2	O2×2	2.360(2)
	y	0.30180(7)		O1×2	2.378(2)
	z	0		O3×2	2.546(2)
	U_{eq}	0.0110(1)		O3×2	2.738(2)
			<M2-O>	2.50(16)	
M1	x	0	M1	V_{M2} (Å ³)	25.98(3)
	y	0.90549(7)		O2×2	2.032(2)
	z	0		O1×2	2.058(2)
	U_{eq}	0.0052(1)		O1×2	2.126(2)
T	x	0.28702(6)	T	<M1-O>	2.07(4)
	y	0.09276(6)		V_{M1} (Å ³)	11.75(2)
	z	0.2300(1)		O2A	1.591(2)
	U_{eq}	0.0068(1)		O1A	1.613(2)
O1	x	0.1149(2)	O3A	1.664(1)	
	y	0.0857(2)	O3A	1.684(2)	
	z	0.1413(3)	<T-O>	1.638(4)	
	U_{eq}	0.0084(2)	V_T (Å ³)	2.237(5)	
O2	x	0.3608(2)			
	y	0.2508(2)			
	z	0.3162(3)			
	U_{eq}	0.0100(3)			
O3	x	0.3507(2)			
	y	0.0164(2)			
	z	-0.0026(3)			
	U_{eq}	0.0089(3)			

Tabella 2. Dati relativi alla struttura cristallina, alle coordinate atomiche, alle distanze di legame, ai volume dei poliedri e all'occupazione dei siti del campione studiato.

5.2.7 Bolle

Le bolle di gas intrappolate nel fuso vetroso costituiscono senza dubbio il mezzo opacizzante più economico che si può riscontrare nelle tessere musive del Sacello di Padova.

Esattamente come gli opacizzanti solidi, anch'esse inducono una forte variazione dell'indice di diffrazione (gas/vetro), causando pertanto rilevanti effetti di diffusione, riflessione e rifrazione della luce in analogia alla funzione degli opacizzanti.

Le bolle si possono formare durante la fase iniziale di fusione, durante la decomposizione dei componenti del fuso vetroso, o per azione volontaria, mescolando con forza il fuso e intrappolando così aria all'interno del vetro (Shelby, 1997). Le bolle generalmente catturano i gas all'interno del forno, conservandone l'atmosfera, e per questo potrebbero essere utilizzate per lo studio delle condizioni presenti durante la lavorazione del vetro. È anche importante sottolineare che, generalmente, a causa della tensione superficiale del vetro, la bolla tende ad assumere una forma sferica (Shelby, 1997) o una forma affusolata in funzione della lavorazione subita dal vetro in fase viscosa.

Le bolle sono riscontrabili in quasi tutte le categorie cromatiche ed è difficile stabilire dei parametri per determinare se la loro formazione è volontaria oppure se sia dovuta alla decomposizione di qualche componente presente nella miscela di materie prime da fondere.

Sicuramente, nel caso in cui le bolle siano identificabili in associazione con opacizzanti di tipo primario come ad esempio idrossiapatite, (Figura 9a), queste sono dovute alla decomposizione di fasi termicamente instabili, mentre se sono disperse uniformemente (Figura 9b) possono essere attribuite all'azione volontaria di chi ha realizzato il vetro. Le due categorie cromatiche interessate in maggior modo dalla presenza di bolle sono il verde chiaro e il nocciola scuro. In entrambi i casi l'opacizzante principale riscontrato è l'idrossiapatite, materiale organico destinato a subire una forte decomposizione con rilascio di vari gas durante le fasi di riscaldamento del fuso silicatico, necessarie per la produzione del vetro. Si ricorda che, oltre ai costituenti volatili dell'apatite, le ossa sono costituite da non meno del 30% in peso di materiale proteico (collagene).

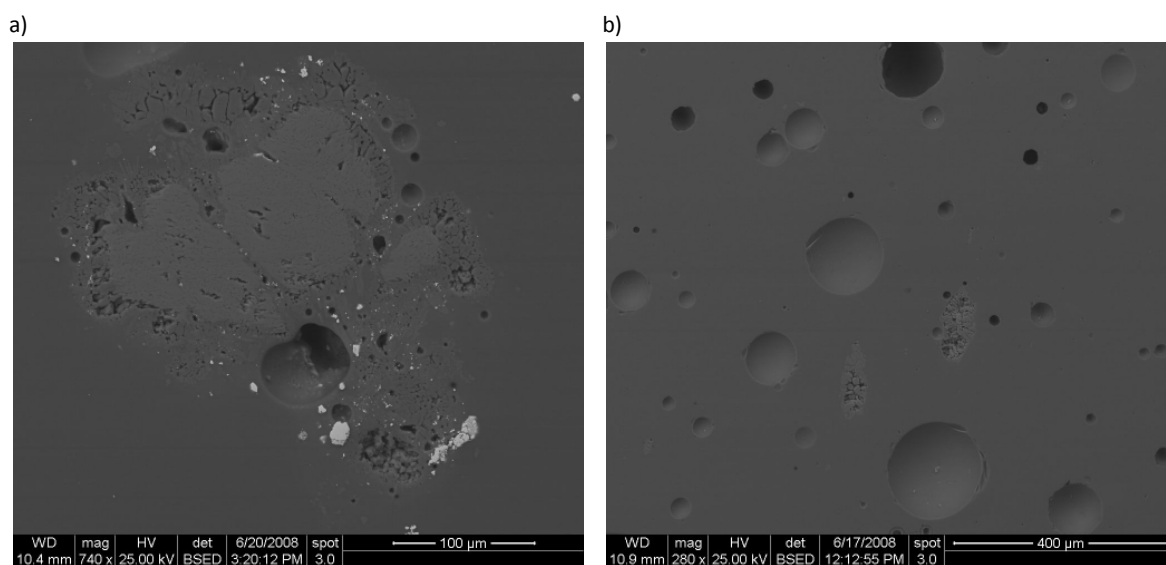


Figura 9. Immagini SEM/BSE della tessera NS5 (a) e NS2. Nell'immagine a è possibile distinguere un'inclusione di idrossiapatite circondata da piccole bolle sferiche causate dalla decomposizione dei componenti dell'opacizzante. Nella figura b visione generale della superficie della tessera NS2 interessata dalla presenza di numerose bolle sferiche anche di elevate dimensioni (circa 200 μm).

5.3 Conclusioni

Alla luce delle indagini condotte sulle 111 tessere colorate provenienti dal Sacello padovano utilizzando vari metodi analitici, a seconda delle esigenze che di volta in volta si sono presentate, è stato possibile distinguere sette tipologie di opacizzanti.

Particolare importanza per la caratterizzazione del vetro, e quindi per l'inquadramento storico dei materiali impiegati per la produzione delle tessere musive, riveste il periodo di utilizzo di ciascun tipo di opacizzante impiegato. Da dati di bibliografia è infatti noto che opacizzanti a base di antimonio sono utilizzati in Italia non oltre il IV secolo d.C., mentre dalle analisi realizzate sui campioni di S. Giustina è possibile estendere l'uso degli antimoniati (sia di calcio che di piombo) fino al VI secolo d.C., anche se già compare l'impiego di cassiterite, il cui utilizzo è noto a partire dal V secolo d.C.

L'importante risultato ottenuto da questa indagine evidenzia l'utilizzo di tecnologie opacizzanti tipiche dell'età romana anche durante la realizzazione delle tessere paleocristiane qui in analisi, spostandone pertanto il limite temporale ad un'età più tarda. Tale presenza, congiunta all'uso della più "moderna" opacizzazione con composti a stagno, sembra verosimilmente poco imputabile al solo effetto del riciclo. L'esteso uso di antimoniati nei vetri di vario colore del ciclo musivo, infatti, richiederebbe la rifusione di ingenti quantità non di normale vetro, ma bensì di tessere più antiche, con rilevanti problemi di reperibilità.

Le indagini realizzate sul mosaico padovano danno quindi una chiara visione di quello che può essere considerato a tutti gli effetti un periodo di transizione tra l'età romana e quella medievale. Gli opacizzanti di impiego più antico, così come probabilmente tutte le materie prime necessarie per la produzione del vetro, non vengono a mancare in maniera netta, ma si assiste piuttosto ad un cambiamento graduale che vede una fase di sperimentazione intermedia, necessaria per capire quali dei nuovi materiali utilizzati sia davvero adatto all'utilizzo che se ne intende fare.

L'analisi complessiva del panorama degli opacizzanti utilizzati fornisce inoltre una datazione indiretta del ciclo musivo indicando, in pieno accordo con le fonti, il periodo di transizione tecnologica che si sviluppa nel VI secolo d.C.

Lo studio delle inclusioni cristalline, inoltre, permette di ottenere importanti informazioni sulle pirotecnologie necessarie per la produzione del vetro. Innanzitutto, grazie al chimismo e al riconoscimento delle fasi cristalline in analisi si può risalire alla loro temperatura di formazione e, quindi, al regime termico del forno fusorio e/o alla durata e alle condizioni del processo di lavorazione a caldo. I dati acquisiti attestano temperature minime di cristallizzazione comprese tra i 900 e i 1250°C, intervallo compatibile con le possibilità tecnologiche dell'epoca.

Le fasi di neoformazione (e.g. rame metallico o cuprite), permettono di conoscere le condizioni ossido-riduttive imposte dai mastri vetrai.

Bibliografia

- Ahmed A., Ashour G.M., 1981, *Glass Technology*, **22**, 24-33.
- Arletti R., Ciarallo A., Quartieri S., Sabatino G., Vezzalini G., 2006, *Archaeometric analyses of game counters from Pompeii*, in Maggetti M., Messiga B. (eds.), *Geomaterials in Cultural Heritage*, Geological Society, London, Special Publication, 257, 175-186.
- Bimson M., Freestone I.C., 1983, *J. Glass Stud.*, **25**, 55-65.
- Bindi L., Safonov O.G., Yapaskurt V.O., Perchuk L.L., Menchetti S., 2003, *Am. Mineral.* **88**, 464-468.
- Bindi L., Downs R.T., Harlow G.E., Safonov O.G., Litvin Y.A., Perchuk L.L., Uchida H., Menchetti S., 2006, *Am. Mineral.* **91**, 802-808.
- Bingham P.A., Jackson C.M., 2008, *J. Archaeol. Sci.* **35**, 302-309.
- Brill R.H., 1976, *Scientific studies of the panel materials*, in Ibrahim L., Scraton R., Brill R. (a cura di), *Kenchreai: eastern port of Corinth: results of investigation by the University of Chicago and Indiana University for the American school of Classical Studies at Athens*, vol. 2, *The panels of opus sectile in glass*, Brill E. J., Leiden, 227-255.
- Brill R.H., Cahill N.D., 1988, *J. Glass Stud.*, **30**, 16-27.
- Burn N., Mazerolle L., Pernot M., 1991, *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 1418-1420.
- Butler K.H., Bergin M.J., Hannaford V.M.B., 1950, *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 117-122.
- Cable M., Smedley J.W., 1987, *The replication of an opaque red glass from Nimrud*, in Bimson M., Freestone I., (a cura di), *Early vitreous materials*, British Museum Occasional Paper, **56**, British Museum, London, 151-164.
- Carlson W.D., 1989, *Am. Mineral.*, **74**, 325-332.
- Costigliola P., Baldi G., Cipriani, Pecchioni E., Buccianti A., 2000, *J. Cult. Herit.*, **1**, 287-299.
- Domeneghetti M.C., Zema M., Tazzoli V., 2005, *Am. Mineral.* **90**, 1816-1823.
- Fiori C., Vandini M., Mazzotti V., 2004, *I colori del vetro antico – Vetro musivo Bizantino*, Il prato (Ed.), Saonara (Padova).
- Freestone I., 1987, *Composition and microstructure of early opaque red glass*, in Bimson M., Freestone I., (a cura di), *Early vitreous materials*, British Museum Occasional Paper, **56**, British Museum, London, 151-164.
- Freestone I.C., Bimson M., Buckton D., 1990, *Compositional categories of Byzantine glass tesserae*, in *Annales du 11e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du verre*, Bâle, 29 août-3 septembre 1988, IAHV, Amsterdam, 271-281.
- Greiff S., Schuster J., 2008, *J. Cult. Herit.* **9**, e27-e32.
- Henderson J., 1986, *J. Archaeol. Sci.*, **4**, 267-291.
- Henderson J., 2000, *The Science and Archeology of Materials. An Investigation of Inorganic Materials*, Routledge, London.
- Lahlil S., Biron I., Galois L., Morin G., 2008, *Appl. Phys. A*, **92**, 109-116.
- Mason R.B., Tite M.S., 1997, *Archaeometry*, **39**, 41-58.
- Mass J.L., Stone R.E., Wypyski M.T., 1988, *The mineralogical and metallurgical origins of Roman opaque coloured glass*, in McCray P. (Ed.), *The Prehistory and History of Glassmaking Technology. Ceramics and Civilization*, vol. **8**, 121-144.
- Mass J.L., Wypyski M.T., Stone R.E., 2002, *Archeometry* **44**, 1, 67-82.
- McCarthy A.C., Downs R.T., Thompson R.M., Redhammer G.J., 2008, *Am. Mineral.* **93**, 1829-1837.
- Mirti P., Davit P., Gulmini M., 2002, *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**, 221-229.
- Moretti C., Salerno C.S., Tommasini Ferroni S., 2004, *Ricette vetrarie muranesi. Gasparo Brunore e il manoscritto di Danzica*, Nardini Editore, Firenze.
- Nakai I., Numako C., Hosono H., Yamasaki K., 1999, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3, 689-695.
- Nestola F., Longo M., McCannon C., Boffa Ballaran T., 2007 b, *Am. Mineral.*, **92**, 1242-1245.
- Newton R., Davison S., 1999, *Conservation of Glass*, Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford.

- Pernicka E., Rehren T., Schmitt-Strecker S., 1998, *Late Uruk silver production by cupellation at Habuba Kabira, Syria*, in *Metallurgica Antiqua, Der Anschnitt*, **8** eds. Rehren T., Hauptmann, Muhly J., Bochum, Germany, 123-134.
- Santagostino Barbone A., Gliozzo E., D'Acapito F., Memmi Turbanti I., Turchiano M., Volpe G., 2008, *Archaeometry*, **50**, 451-473.
- Sayre E.V., Smith R.W., 1974, *Analytical studies of ancient Egyptian glass*, in *Recent advances in science and technology of materials*, plenum Press, New York, Cairo Solid State Conference, **2**, 47-70.
- Shannon R.D., 1976, *Acta Cryst. A* **32**, 751-767.
- Shelby J.E., 1997, *Introduction to glass science and technology*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 25-47.
- Sheldrick G.M., 1997, *SHELX, programs for Crystal Structure Analysis*, Gottingen, Germany.
- Shortland A.J., 2002, *Archaeometry*, **44**, 4, 517-530.
- Shugar A., 2000, *Archaeometry*, **42**, 375-384.
- Stapleton C.P., Freestone I.C., Bowman S.G.E., *J. Archaeol. Sci.*, **26**, 913-921.
- Stoe, Cie, 1999, *Crystal optimisation for numerical absorption correction*, Stoe and Cie GMBH, Darmstadt, Germany.
- Tite M., Pradell T., Shortland A., 2008, *Archaeometry*, **50**, 67-84.
- Thompson R.M., Downs R.T., 2008, *Am. Mineral.* **93**, 177-186.
- Tonietto S., 2006, *Il mosaico paleocristiano di S. Giustina (Pd). Studio archeometrico delle tessere vitree*, Tesi di laurea in Scienze e Tecnologie per i Beni Archeologici e Artistici, relatore prof. G. Molin, Anno Accademico 2005-2006, Facoltà di Scienze MM.FF.NN., di Lettere e Filosofia, di Ingegneria, Università di Padova.
- Tonietto S., Nestola F., Redhammer G.J., Silvestri A., Molin G., Bruno M., sottomesso, *Applied Physics A*, Materials Science & Processing
- Uboldi M., Verità M., 2003a, *J. Glass Stud.*, **45**, 115-137.
- Uboldi M., Verità M., 2003b, *Italia del nord: composizione chimica e processi produttivi del vetro tra Tarda Antichità e Medioevo*, in Fiorillo R., Peduto P., (a cura di), *III Congresso Nazionale di Archeologia Medievale*, Castello di Salerno, Complesso di S.Sofia, Salerno 2-5 ottobre, All'insegna del Giglio (Ed.), Firenze, 641-648.
- Verità M., 1986, *La tecnologia vetraria veneziana e i contenuti dell'opera*, in a cura di R. Barovier Mentasti, M. Verità, A. Tucci, *Il ricettario Darduin, un codice vetrario del seicento trascritto e commentato*, Venezia, Arsenale Editrice, 25-34.
- Verità M., 2000a, *Tecniche di fabbricazione dei materiali musivi vitrei, Indagini chimiche e mineralogiche*, in Borsook E., Giuffredi Superbi F., Pagliarulo G., a cura di, *Medieval mosaics, light, color, materials*, Silvana Editoriale, Cinisello Balsamo, 47-64.
- Verità M., 2000b, *Technology and deterioration of vitreous mosaic tesserae*, *Reviews in Conservation*, The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, number **1**, 65-76.
- Weil W.A., 1959, *Coloured glasses*, The society of Glass Technology, Sheffield, 121-131, 420-432.
- Wilson A.J.H., 1995, *International Tables for Crystallography*, Volume C, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht.
- Yagi K., *Am. Mineral.*, 1966, 976-1000.

6. Il colore delle tessere musive

Introduzione

Il colore nelle tessere musive vitree è senza dubbio uno degli aspetti determinanti nella realizzazione di un'opera musiva, in quanto è proprio alle diverse tonalità e sfumature di vetro che è affidato il compito di realizzare le innumerevoli gradazioni di colore che caratterizzano l'immagine riprodotta in un mosaico. L'impossibilità da parte del mosaicista di mescolare i colori si traduce quindi nella necessità di avere tessere con più tonalità di colore possibili, da accostare nel modo più opportuno, per ottenere un effetto molto simile a quello che cercavano i pittori del movimento impressionista del puntinismo. Infatti, come nel quadro, anche nel mosaico ciascun colore è influenzato dai colori adiacenti e quindi essi vengono accostati lasciando che la fusione o il mescolamento avvenga direttamente nella retina dell'osservatore.

Il colore può essere impartito al vetro in tre modi (Weyl, 1951; Newton *et al.*, 1999):

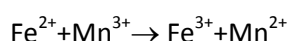
1. Per aggiunta di piccole quantità di ossidi di metalli di transizione (Co, Cu, Fe, Mn), caratterizzati dalla presenza di orbitali 3d incompleti. Se in un vetro si introducono tali ioni si avranno delle bande di assorbimento più o meno estese nel campo del visibile per cui i vetri corrispondenti appariranno colorati (del colore corrispondente alla radiazione visibile complementare a quella assorbita). I colori dipendono dallo stato di ossidazione e dal numero di coordinazione dello ione considerato, che pertanto può essere definito agente colorante o ione cromoforo.
2. Per la presenza di dispersioni colloidali contenenti gli atomi di alcuni metalli, come Cu o Au (ottenendo essenzialmente tonalità rosso-arancio-giallo). Tali elementi dispersi nel vetro possono essere ridotti allo stato metallico attraverso l'azione riducente di specifici agenti (ad esempio altri elementi allo stato metallico come stagno).
3. Per aggiunta di pigmenti di dimensioni comprese tra qualche μm ed alcuni mm in sospensione nella massa vitrea, che agiscono anche da agenti opacizzanti (ad esempio l'antimoniato di piombo). Il grado di opacità dipende dalla concentrazione delle particelle presenti, dalla differenza tra il loro indice di rifrazione e quello del vetro e dalle loro dimensioni.

La colorazione dei vetri è influenzata da parecchi fattori. Un particolare ruolo giocano le condizioni ossido-riduttive in cui è stata realizzata la fusione, e ciò può essere ascrivibile all'atmosfera del forno ma anche all'addizione di specifici reagenti nella massa fusa.

Queste variabili non sono sempre controllabili e rendono difficile l'ottenimento di certi colori. E' molto probabile quindi che una parte dei reperti vitrei antichi sia stata colorata casualmente piuttosto che per un opportuno dosaggio di materie prime e controllo delle condizioni di fusione e che ciò abbia permesso la sperimentazione continua e l'arricchimento dei ricettari degli atelier. Generalmente i colori sono tanto più intensi quanto più elevata è la concentrazione degli agenti coloranti presenti nella composizione del vetro-base. L'azione colorante, però, non è uguale per tutti gli elementi: ad esempio il Co colora in blu con un'intensità oltre 20 volte superiore rispetto a quella prodotta dal rame e 10 volte rispetto a quella del ferro. Inoltre impiegando contemporaneamente diversi elementi si possono ottenere i più svariati toni di colore. Bisogna poi tener presente che elementi a valenza variabile possono dare colorazioni completamente

differenti a seconda dello stato di ossidazione in cui si trovano: un esempio di ciò è rappresentato dal ferro, che è una delle impurità più comuni contenute nelle materie prime del vetro. Il Fe^{2+} colora in blu, il Fe^{3+} in giallo, mentre miscele di Fe^{2+} e Fe^{3+} danno luogo a varie tonalità di verde-azzurro. Per ovviare agli effetti di colorazioni indesiderate impartite al vetro dalla presenza di “inquinanti”, soprattutto nel caso dei vetri trasparenti, si ricorre all’impiego di sostanze cosiddette “decoloranti”, il cui intervento si esplica nell’estinzione del colore per via chimica o per via fisica.

Il processo di decolorazione chimica, tenuto conto che la colorazione comunemente da eliminare è quella verde-azzurro del complesso ferroso-ferrico, consiste nell’ossidare completamente il Fe durante la fusione, controllando, se possibile, l’atmosfera del forno e aggiungendo quantità di composti ossidanti sufficienti a trasformare l’ossido ferroso in ferrico. Con questo scopo sono comunemente utilizzati nitrati o composti di arsenico ed antimonio che ossidano il ferro allo stato 3+ permettendo al vetro di assumere un colore giallo. Altro ossidante impiegato con funzione decolorante è il manganese; esso ossida il Fe^{2+} e si riduce a Mn^{2+} incolore secondo la seguente reazione di ossido-riduzione:



(che è spostata a destra perché Fe^{3+} e Mn^{2+} sono più stabili del Fe^{2+} e Mn^{3+}). Trattandosi di una reazione di equilibrio, però, parte del manganese rimarrà sotto forma di Mn^{3+} . Tale ione impartisce al vetro una colorazione rosa-violetto, che, essendo complementare al giallo del Fe^{3+} , sopprime la colorazione gialla per compensazione fisica. Il risultato sarà una diminuzione uniforme della trasmissione luminosa del vetro in tutto lo spettro visibile e quindi un aumento della tonalità grigia. E’ proprio per questa sua doppia azione di decolorazione chimico-fisica, che il manganese, chiamato anche “sapone dei vetrai”, è stato largamente utilizzato per lunghi periodi della storia vetraria.

In questo capitolo particolare attenzione è stata posta all’identificazione degli agenti coloranti e decoloranti presenti nelle tessere musive vitree di S. Prodocimo, sia mediante analisi in microsonda elettronica (EMPA) per definirne la tipologia, sia mediante analisi in assorbimento di raggi X (XAS), per identificare gli stati di ossidazione del rame e analisi in risonanza elettronica paramagnetica (EPR) per risalire agli stati di ossidazione di ferro e manganese. Le analisi XAS sono state condotte presso la beamline GILDA dell’European Radiation Facility (ESRF) di Grenoble, in collaborazione con il dott. F. D’Acapito, mentre le analisi EPR sono state condotte presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell’Università di Padova, in collaborazione con la prof.ssa M. Brustolon e il dott. A. Zoleo.

Il colore delle tessere musive è stato inoltre parametrizzato attraverso indagini riflettometriche non distruttive con definizione delle coordinate cromatiche, avvalendosi della collaborazione del prof. G. Cortellazzo del Dipartimento di Ingegneria dell’Informazione dell’Università di Padova.

6.1 *Materiali e metodi*

- Spettroscopia EMPA

L’identificazione degli ioni cromofori e/o decoloranti in tutte le tessere musive padovane selezionate nel corso del presente studio è stata effettuata mediante analisi in spettroscopia EMPA, condotte presso il “Laboratorio CNR, Istituto di Geoscienze, sede di Padova” con le condizioni analitiche riportate nel Capitolo 3 per le tessere trasparenti e nel capitolo 4 per quelle

colorate. Su ogni tessera sono stati effettuati 8 punti analisi "random" di cui sono stati calcolati i valori medi e le relative deviazioni standard (i risultati sono riportati nell'Appendice 2 e 3).

I conteggi sono stati convertiti in percentuale in peso di ossidi usando il programma di correzione PAP (CAMECA).

- Spettroscopia XANES e EXAFS

Per il riconoscimento dello stato di ossidazione del rame nelle categorie cromatiche caratterizzate dalla presenza di tale elemento cromoforo (arancione opaco, rosso opaco, marrone, verde giallo, verde prato, verde scuro, acquamarina, turchese, celeste, blu, blu opaco, blu scuro, azzurro, celeste) su 13 tessere musive sono state condotte, presso la Gilda beamline dei laboratori ESRF di Grenoble, analisi spettroscopiche in assorbimento di raggi X alla soglia K del rame.

Le analisi sono state realizzate nella regione XANES (X ray absorption near edge structure) dello spettro di assorbimento dei raggi X, che include la parte dello spettro con il picco di assorbimento principale, dovuto alla ionizzazione di un elettrone di core (1s) verso una banda di energia delocalizzata o alla sua completa espulsione dall'atomo del campione in analisi. L'espulsione di un elettrone, a sua volta, causa fenomeni di scattering multipli tra gli atomi vicini e le interferenze tra le onde degli elettroni causano perturbazioni nel picco di assorbimento. Nella parte XANES di uno spettro queste perturbazioni sono dovute a eventi di scattering multiplo e la loro analisi può dare importanti informazioni relative alla struttura (geometria del sito, angoli di legame, distanza dei primi e secondi vicini) del materiale che si sta studiando.

Durante l'esecuzione delle analisi sono stati raccolti anche spettri EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) che comprendono l'area successiva al picco principale di assorbimento. In questa zona dello spettro è visibile il lento decrescere dell'intensità dell'assorbimento. Le increspature visibili sullo spettro sono dovute ad un singolo processo di scattering tra l'onda di un elettrone emesso e gli atomi vicini. Le ondulazioni sono il risultato di interferenze costruttive e distruttive tra le onde degli elettroni, mentre la loro frequenza è correlata alle distanze interatomiche tra gli atomi. L'ampiezza delle ondulazioni è direttamente correlata al numero dei primi vicini che partecipano allo scattering.

Il monocromatore utilizzato durante le analisi è un cristallo di Si 3.1.1; per limitare l'effetto delle armoniche sono stati utilizzati un paio di specchi di Pd con incidenza pari a $\theta=3,3$ mrad e $E_{\text{cutoff}}=18\text{keV}$. L'energia è stata calibrata attribuendo il valore $E_{\text{edge}}=8979$ eV (Bearden *et al.*, 1967) al primo punto di inflessione dello spettro di assorbimento di un foglio metallico di Cu. La procedura è stata ripetuta prima dell'acquisizione dello spettro di ciascun campione per controllare la stabilità dell'energia del fascio. La raccolta dei dati è avvenuta a temperatura ambiente in fluorescenza, usando un detector a 13 elementi *High Purity* al Ge.

Per minimizzare l'effetto del rumore per ogni campione sono stati raccolti in fluorescenza due o quattro spettri, a seconda che la concentrazione del rame precedentemente misurato tramite EMPA, fosse superiore o inferiore allo 0,5% in CuO.

Gli spettri XAS sono stati estratti seguendo la procedura standard descritta da Lee *et al.*, 1981. Il programma Athena è stato utilizzato per sottrarre un background lineare alla zona *pre-edge* e una approssimazione *spline* alla regione *post-edge* degli spettri in analisi (Ravel *et al.*, 2005). Le analisi quantitative sono state basate su calcoli *ab-initio* delle funzioni della fase di *back-scattering* e di ampiezza usando il codice FEFF6 (Ankudinov *et al.*, 1998). Le analisi quantitative sono state condotte utilizzando come riferimenti le strutture cristallografiche note del Cu metallico (Gruppo spaziale Fm3m, costante reticolare $a=3,6150\text{\AA}$; vedi Wychoff, 1965) e della

cuprite Cu_2O (Gruppo spaziale $\text{Pn}3\text{n}$, costante reticolare $a=4,2696\text{\AA}$; vedi Wychoff, 1965). I potenziali sono stati calcolati attraverso l'approssimazione Muffin Tin e usando l'approssimazione Hedin-Lunqvist per la parte di scambio (Ankudinov *et al.*, 1989). In particolare la prima *shell-path* Cu-Cu per il metallo e Cu-O e Cu-Cu (rispettivamente prima e seconda *shell-path*) per la cuprite sono state utilizzate per modellare le fasi corrispondenti. I dati sono stati convertiti nella trasformata di Fourier nell'intervallo $k=[3,00-12,00]\text{\AA}^{-1}$ usando un peso k^2 e una funzione *window* di Hanning. Le operazioni di *fit* sono state realizzate utilizzando il programma Artemis in spazio R (Ravel *et al.*, 2005).

- Spettroscopia EPR

Per individuare la percentuale di Fe^{2+} e di Mn^{3+} nei campioni trasparenti incolori o debolmente colorati di verde e, in questo modo, chiarire la funzione del manganese quale decolorante, sono state eseguite analisi EPR realizzate a temperatura ambiente con uno spettrometro Bruker Elexsys equipaggiato con risonatore dielettrico. La potenza delle microonde utilizzate è pari a 2 mW, mentre l'ampiezza di modulazione è di 1,0 G. Dalle tessere selezionate per questa tipologia di analisi sono state staccate schegge di dimensioni di 1 mm^2 circa, senza la necessità di ulteriori trattamenti. Questa tecnica, basata sullo studio delle transizioni indotte da un campo elettromagnetico oscillante sugli stati di spin elettronico di un sistema situato in campo magnetico statico, è particolarmente sensibile all'individuazione di ioni paramagnetici, quali appunto il Fe^{3+} e il Mn^{2+} .

Per raggiungere valutazioni di tipo quantitativo è stata realizzata una correlazione tra i dati ottenuti sperimentalmente analizzando i campioni e alcuni vetri standard appositamente realizzati presso i laboratori del Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova con composizione chimica simile a quella dei vetri in studio. Come standard sono stati quindi impiegati 5 vetri sintetizzati con quantitativi noti di Fe^{3+} (rispettivamente pari allo 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% in peso) e 4 con quantitativi noti di Mn^{2+} (pari allo 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% in peso). Per tutti i campioni la composizione di base prevede il 9% in peso di CaO e il 20% in peso di Na_2O , mentre il tenore di SiO_2 varia dal 70,5% al 68,5% in peso a seconda del quantitativo di Fe o Mn.

La quantificazione EPR degli ioni Fe^{3+} e Mn^{2+} trae spunto dal metodo proposto da Azzoni *et al.*, 2005, dove il segnale EPR della tessera musiva era assunto semplicemente come somma degli spettri EPR dovuti ai singoli ioni paramagnetici presenti. Nel lavoro citato sono stati realizzati una serie di standard vetrosi contenenti i singoli ioni paramagnetici a concentrazione crescente. Così, lo spettro di una tessera contenente sia Fe^{3+} che Mn^{2+} come ioni paramagnetici veniva riprodotto combinando linearmente uno spettro standard di Fe^{3+} e uno spettro standard di Mn^{2+} . Sulla base della combinazione di spettri standard che meglio riproduceva lo spettro della tessera in esame, le percentuali di Fe^{3+} e Mn^{2+} sono state determinate come $w \cdot P$, dove P era la percentuale di ione dello standard usato e w il suo peso nella combinazione lineare.

Seguendo il metodo descritto, si sono acquisiti gli spettri EPR dei cinque standard di Fe^{3+} e dei quattro standard di Mn^{2+} . In un primo tempo si è tentato di riprodurre gli spettri delle tessere musive (che contengono tutte solo Mn^{2+} e Fe^{3+} come ioni paramagnetici rilevanti) come combinazione pesata degli spettri degli standard, ma ci si è resi conto che tale metodo presenta una limitazione principale: al crescere della concentrazione di ioni paramagnetici, le righe spettrali si allargano (per effetto dell'interazione spin-spin). Per talune concentrazioni intermedie fra quelle degli standard la larghezza di riga non riesce ad essere ben riprodotta dalla semplice combinazione degli stessi: ad esempio, il segnale di Fe^{3+} di una tessera musiva appare

troppo allargato per lo standard di Fe^{3+} 1,0% e troppo stretto per quello 1,5%. Si è quindi modificato il metodo, effettuando un'interpolazione fra gli spettri degli standard e ottenendo dei coefficienti che consentono di riprodurre in modo continuo l'aumento di larghezza di riga degli spettri fra la concentrazione 0,5% e la concentrazione 2,5%. Si è poi messo a punto un programma (con la piattaforma MatLab) che combina con una procedura di best fit in modo pesato degli spettri standard di Fe^{3+} e Mn^{2+} , secondo la formula:

$$S_{\text{tes}} = w_{\text{Fe}} * S(P_{\text{Fe}}) + w_{\text{Mn}} * S(P_{\text{Mn}})$$

Dove $S(P_x)$ è lo spettro standard dello ione X ($X=\text{Fe}, \text{Mn}$) la cui percentuale P_x meglio riproduce la larghezza di riga e w_x è il "peso" dello spettro. La percentuale di X nella tessera è data da $w_x * P_x$. In tal modo si sono potuti riprodurre in modo pressoché perfetto tutti gli spettri delle tessere musive, tranne alcuni casi in cui il segnale EPR è disturbato dalla presenza di ossidi o segnali anomali.

A dispetto della bontà dei fitting, la quantificazione EPR è comunque gravata da un errore stimabile intorno al 20% per effetto delle numerose variabili sperimentali che influenzano l'intensità del segnale EPR. Infatti, anche se i diversi spettri EPR sono stati acquisiti nelle medesime condizioni, le naturali fluttuazioni dei parametri sperimentali determinano errori di precisione importanti anche fra una misura e la successiva. Le percentuali determinate con il metodo summenzionato vanno quindi intese come affette da un errore relativo di tale entità.

- Analisi colorimetriche

La determinazione oggettiva del colore delle tessere opache è stata effettuata mediante analisi colorimetrica condotta in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università di Padova (Prof. G. Cortelazzo e collaboratori) e il Laboratorio LUXOR del CNR-INFN (Prof. L. Poletto e collaboratori). Tali indagini hanno permesso di acquisire immagini spettrali di tutti i campioni selezionati del ciclo padovano, in modo da ottenere gli spettri di riflessione delle tessere e le relative coordinate CIELAB da porre in relazione ai risultati delle indagini chimiche e spettroscopiche.

L'acquisizione di spettri di riflessione, dai quali opportunamente sono stati ricavati i relativi spettri di assorbimento, ha il grande vantaggio di permettere una fedele riproduzione del colore del campione in analisi in quanto la misurazione avviene in modo indipendente dal tipo di illuminazione e dalla strumentazione utilizzata. Dagli spettri di assorbimento dei singoli campioni è stato poi calcolato uno spettro di assorbimento medio per ciascuna categoria cromatica, dato che i risultati ottenuti sui singoli campioni sono confrontabili. Ciò ha anche permesso di validare la suddivisione per colore realizzata su base visiva con l'aiuto della scala colorimetrica NCS.

Dagli spettri di riflessione sono state ricavate le coordinate cromatiche L^* , a^* , e b^* che identificano il colore di ciascuna tessera. Nello specifico L^* definisce la brillantezza o luminosità, a^* indica l'intervallo cromatico compreso tra rosso e verde (valori a^* positivi appariranno rossastri, valori a^* negativi saranno verdastri), b^* indica l'intervallo tra giallo e blu (valori b^* positivi appariranno giallastri, valori b^* negativi bluastri). Tutti i colori della stessa brillantezza si trovano su un piano e la brillantezza varia verticalmente (Oleari, 1998).

La coordinata L (luminosità) va, per convenzione, da 0 (luminosità nulla) a 100 (luminosità massima, è un bianco scelto come riferimento). Le coordinate a^* e b^* possono variare ognuna da meno a più infinito, ma per $L = 0$ e $L = 100$, a^* e b^* possono assumere solo il valore 0.

Per l'acquisizione delle immagini spettrali è stata utilizzata la camera multi spettrale ImSpector V10 SPECIM, costituita da una lente obiettivo che mette a fuoco l'immagine da acquisire sul piano della fenditura orizzontale di input dello spettrografo. Lo spettrografo, ruotato di 90° , è

montato su di un supporto, in modo da avere la fenditura verticale e quindi effettuare l'acquisizione dei dati orizzontalmente. La luce entra nello spettrografo ed è diffusa da un elemento disperdente e in seguito focalizzata sul piano del detector 2D. L'asse orizzontale di questo è l'asse spaziale dell'oggetto in analisi, mentre quello verticale è l'asse spettrale. La luce, proveniente dallo stesso punto del campione in analisi ma con differenti lunghezze d'onda, è focalizzata sul sensore sulla stessa colonna (in quanto presenta la medesima posizione spaziale) ma in righe diverse (perché presenta diverse posizioni spettrali). Un'immagine spettrale 2D può essere ricostruita utilizzando una serie di immagini monocromatiche di una regione 2D del campione, ottenute scansionandolo in direzioni perpendicolari rispetto alla fenditura dello spettrografo. Per ottenere un'immagine 2D completa dell'oggetto in analisi lo spettrografo è stato montato su uno stage rotante.

La scelta delle lampade da utilizzare per l'illuminazione del campione durante l'acquisizione è fondamentale per ottenere spettri di riflettanza uniformi nell'intero range delle lunghezze d'onda del visibile.

Nel presente studio l'illuminazione dei campioni è avvenuta mediante due lampade: una a ioduri metallici che copre un range di lunghezze d'onda da 420 a 500 nm e una ad incandescenza utilizzata per le lunghezze d'onda da 500 a 800 nm.

Una volta effettuata l'acquisizione dell'intera immagine 2D delle tessere organizzate in una matrice, questa è stata ricostruita tramite un software sviluppato internamente al Laboratorio LUXOR e adattato alle esigenze delle analisi condotte sulle tessere musive. A partire dall'immagine 2D è stato possibile isolare le zone da cui ricavare gli spettri di riflettanza e le relative coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$.

Per ciascun campione è stata scelta l'area più ampia possibile in modo da avere una misura del colore del vetro di tutta la tessera musiva in analisi. Nel caso in cui il colore non fosse omogeneo e il detector non fosse in grado di risolvere le eventuali bande di diverso colore presenti nei campioni (la risoluzione del detector è di circa 1 mm), si è deciso di procedere con una misura dell'intera superficie della tessera, ottenendo così un valore medio del colore della tessera.

6.2 *Risultati e discussione dei dati*

I principali elementi cromofori individuati nelle tessere vitree del Sacello di San Prosdocimo sono ferro, manganese, rame e cobalto.

Nelle tessere colorate la presenza di tali elementi è sistematica, sia per le trasparenti che per le opache; bassi tenori di ferro e manganese sono comunque individuabili anche nelle tessere incolori a causa delle impurità presenti nelle materie prime. Viene di seguito riportata per ciascun elemento una breve descrizione dell'effetto cromoforo a cui segue la discussione dei risultati ottenuti dalle varie tecniche analitiche utilizzate nel presente studio. Un paragrafo finale è dedicato alle misure su ferro e manganese condotte sui vetri trasparenti incolori tramite indagini EPR.

6.2.1 *Ferro*

Il ferro è un elemento riscontrabile nella maggioranza dei vetri antichi in quanto la sua presenza è spesso dovuta ad impurità che inquinano la sabbia utilizzata come materia prima. Lo ione ferro, se presente nella sua forma ridotta (Fe^{2+}), causa una colorazione blu del vetro, mentre una colorazione gialla è determinata dalla forma ossidata (Fe^{3+}). I due stati di ossidazione sono

spesso presenti contemporaneamente producendo vetri di varie sfumature di blu-verde (Newton *et al.*, 1999).

In tutte le tessere padovane le analisi chimiche hanno messo in evidenza la presenza di tenori di ferro che vanno da un minimo dello 0,3% fino al 4% circa in FeO (Appendice 2 e 3).

Nelle categorie cromatiche giallo trasparente (GTR) e verde chiaro (VCH), di cui sono state analizzate 5 e 6 tessere rispettivamente, l'unico elemento cromoforo riscontrabile è il ferro.

Nelle tessere GTR il tenore di FeO varia dallo 0,77 al 2,15% e l'intensità della colorazione gialla del vetro di tali campioni è probabilmente attribuibile alla presenza di ferro trivalente.

Nelle tessere appartenenti alla categoria cromatica del verde chiaro (VCH) il tenore di FeO varia dallo 0,4 allo 0,94%. La colorazione di tali campioni permette di avanzare l'ipotesi che in tali vetri il ferro si trovi parzialmente nello stato di ossidazione 2+ e parzialmente nello stato di ossidazione 3+, determinando la colorazione verde caratteristica di tale categoria cromatica.

La semitrasparenza di queste tessere ha impedito la realizzazione di analisi di tipo colorimetrico, in quanto esse sono state effettuate solo in riflessione su tessere opache. Ciò non ha permesso di avere la conferma degli effettivi stati di ossidazione del ferro nel vetro delle tessere, che sono pertanto stati ipotizzati a partire dalla colorazione dei campioni analizzati.

6.2.2 Manganese

Il manganese, responsabile della colorazione porpora e rosa dei vetri, è conosciuto come ione cromoforo fin dall'antichità. Si ha testimonianza di reperti vitrei colorati grazie all'utilizzo di manganese durante tutta la storia di produzione del vetro a partire dall'Età del Bronzo (Tite *et al.*, 2008), durante l'epoca romana (Arletti *et al.*, 2006), paleocristiana (Verità *et al.*, 2002), bizantina (Freestone *et al.*, 1990) e medievale (Mirti *et al.*, 2002).

Le categorie cromatiche delle tessere di Padova a cui si può attribuire l'azione del manganese quale colorante sono tre: le tessere porpora (PR) che presentano un'intensa colorazione viola, le tessere nocciola scuro (NS) e le tessere nocciola chiaro (NC) entrambe caratterizzate da tonalità di rosa più o meno intense, probabilmente utilizzate per la realizzazione degli incarnati.

Il tenore di manganese è stato determinato tramite EMPA (Appendice 3). Esso è pari a 2,00% circa nelle tessere porpora, a 1,8% circa nelle tessere nocciola scuro e a 1,3% circa nelle tessere nocciola chiaro. Come già evidenziato da Freestone *et al.*, 1999 perché il manganese determini una colorazione rosa o viola deve essere presente nel vetro con una concentrazione superiore all'1%.

La diversa tonalità di colorazione che il vetro assume nelle tre categorie cromatiche qui prese in considerazione è da attribuire alla diversa concentrazione di manganese nel vetro. Le tessere caratterizzate da colorazione più intensa (PR) sono infatti quelle che ospitano i maggiori tenori di manganese, i quali diminuiscono progressivamente mano a mano che il colore dei campioni diventa più chiaro.

Dati di letteratura indicano come il manganese dovrebbe trovarsi nello stato di ossidazione 3+ per impartire una colorazione viola o rosa al vetro (Freestone *et al.*, 1990, Verità *et al.*, 2002). Le analisi colorimetriche effettuate sulle tessere porpora, nocciola scuro e nocciola chiaro non hanno però evidenziato la presenza di Mn³⁺, in quanto gli spettri di assorbimento non sono caratterizzati dalla tipica banda asimmetrica centrata a 490 nm che permette di individuare tale ione cromoforo (Bamford, 1977). Ciò permette di ipotizzare che il manganese si trovi nelle tessere padovane non come Mn³⁺ ma in uno stato di ossidazione diverso ma tale comunque da

impartire la colorazione viola o rosa ai campioni in analisi (non comunque come Mn^{2+} che è notoriamente non cromoforo).

6.2.3 Rame

Il rame è un elemento comunemente utilizzato per la colorazione del vetro (Newton *et al.*, 1999). Tale cromoforo se presente come rame metallico o cuprite impartisce una colorazione rossa o arancione mentre, se presente come ione Cu^{2+} , impartisce una colorazione verde o blu (Newton *et al.*, 1999, Shortland *et al.*, 2006a, Gliozzo *et al.*, 2009).

Le analisi chimiche ottenute tramite EMPA (Appendice 3) hanno messo in evidenza la presenza di rame in 13 categorie cromatiche di tessere. Nei campioni arancioni (AV), rossi opachi (RO) e marroni (M) la presenza di rame è relativamente elevata (mediamente superiore all'1,5% in peso in CuO, raggiungendo anche l'11,5% in peso nei campioni arancioni), ed è stata confermata anche dalle analisi diffrattometriche (vedi Paragrafo 5.3.5 e Appendice 5) che hanno messo in evidenza la presenza di cuprite (tessere arancioni) e di rame allo stato metallico (tessere rosse e marroni). Nei campioni acquamarina (AQ), turchese (TU), verde prato (VP), verde giallo (VG), verde scuro (VS) e celeste (CE) il tenore di rame riscontrato è sempre superiore allo 0,5% in peso in CuO mentre nei campioni azzurro (AZ), blu (B), blu opaco (BO), blu scuro (BS) il rame presente è generalmente inferiore allo 0,5% in peso in CuO.

Le analisi XAS condotte su 13 tessere musive (una per ciascuna categoria cromatica contenente rame) hanno permesso di identificare i vari stati di ossidazione con cui il rame è presente nei campioni e di quantificarne le relative percentuali.

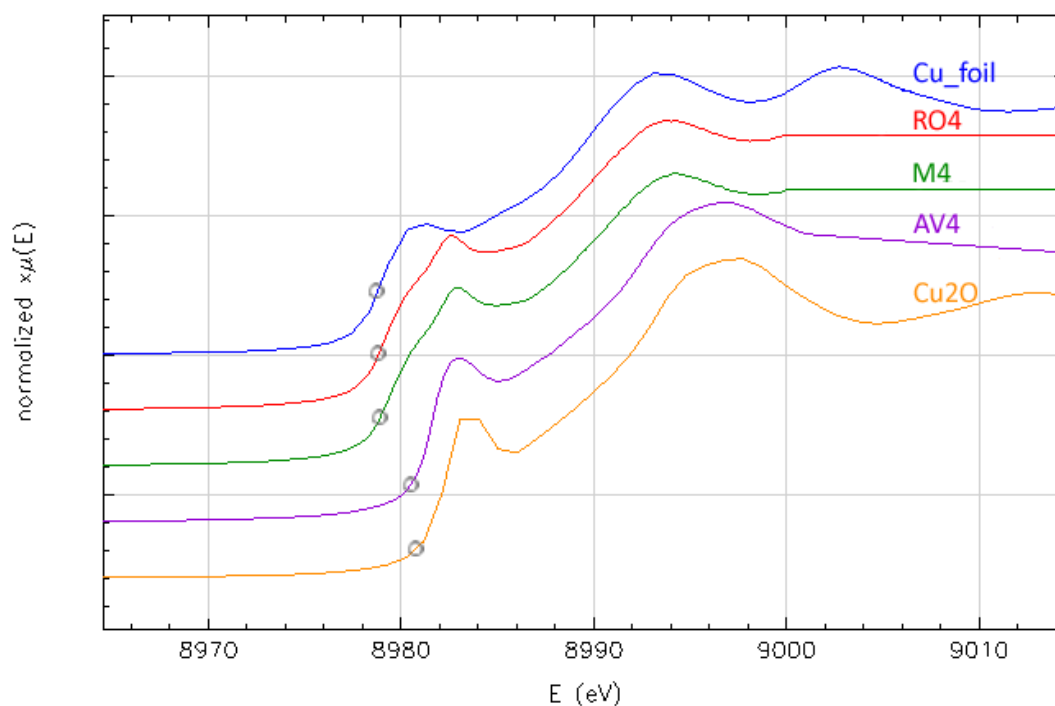


Figura 1. Confronto tra gli spettri XANES dei composti utilizzati come standard (Cu_foil e Cu_2O) e dei campioni RO4 (rosso), M4 (marrone) e AV4 (arancione). I cerchi indicano la posizione del picco.

1. Campioni arancioni, rossi e marroni.

Gli spettri XANES del campione RO4 (rosso opaco) e del campione M4 (marrone opaco) e del campione AV4 (arancione), sono riportati in Figura 1, dove si può notare la posizione del picco, definito come il primo punto di inflessione del coefficiente di assorbimento, che è segnata con un cerchio.

Il campione AV4 presenta il picco a 8982 eV, mentre i campioni M4 e RO4 a 8979 eV.

Gli spettri di riferimento riportati sono quelli del Cu_2O e del Cu metallico che presentano il picco rispettivamente a 8981 eV e 8979 eV. Dato che la posizione di tale picco riflette lo stato di ossidazione dello ione in analisi, è possibile concludere che nei campioni RO4 e M4 il rame si trova in parte allo stato metallico, mentre per quanto riguarda il campione AV4 è possibile avanzare l'ipotesi che il rame sia presente nella tessera musiva parzialmente come cuprite. In entrambi i casi si nota la presenza di una certa percentuale di rame ossidato presente in forma amorfa molto probabilmente legato al reticolo vetroso.

I dati XAS sono stati quantitativamente analizzati come descritto sopra e i risultati sono riportati nelle Figure 2 e 3.

Dagli spettri riportati in Figura 2 si nota come il campione M4 presenti una soglia a 9659 eV, che si può attribuire alla presenza di zinco.

Questo dato, unito a quello della microsonda che evidenzia per il campione M4 un tenore di ZnO pari a 0,69 peso% (Appendice 3) conferma l'utilizzo di scarti provenienti dalla lavorazione metallurgica per l'approvvigionamento del rame necessario alla produzione del vetro. Inoltre la presenza di zinco solo in alcuni campioni permette di avanzare l'ipotesi dell'impiego di materie prime provenienti da diverse fonti. Parametri strutturali come il numero di vicini, lunghezza di legame e i fattori Debye-Waller (DWF) sono stati raffinati per ciascuna shell di coordinazione. Nei campioni RO4 e M4 i valori di DWF sono stati fissati in modo da stabilizzare la procedura di fit.

Il campione AV 4 presenta in trasformata di Fourier due picchi ben definiti, uno collocato a 1,4Å e uno a 2,7Å (Figura 3). Il primo picco coincide con il primo picco della cuprite ed è riconducibile al segnale del legame Cu-O, mentre il secondo corrisponde alla shell Cu-Cu della cuprite stessa.

L'intensità dei picchi individuati nel campione AV4, legata al numero di vicini presenti attorno al Cu, e quella dei picchi presenti nello spettro della Cu_2O utilizzato come riferimento, conferma l'ipotesi che solamente parte del rame individuato nel campione AV4 sia presente come cuprite. Il primo picco, dovuto al contributo del legame Cu-O si presenta molto più intenso rispetto a quello dello spettro di riferimento della cuprite e ciò è dovuto ad un ulteriore contributo di legame rame-ossigeno. Pertanto il segnale deriva solo in parte dalla cuprite cristallina individuata tramite analisi XRD (vedi Capitolo 5) mentre, come indicato dall'analisi EMPA, il rimanente è legato al reticolo vetroso e viene così a rafforzare l'intensità del segnale dovuto al legame Cu-O.

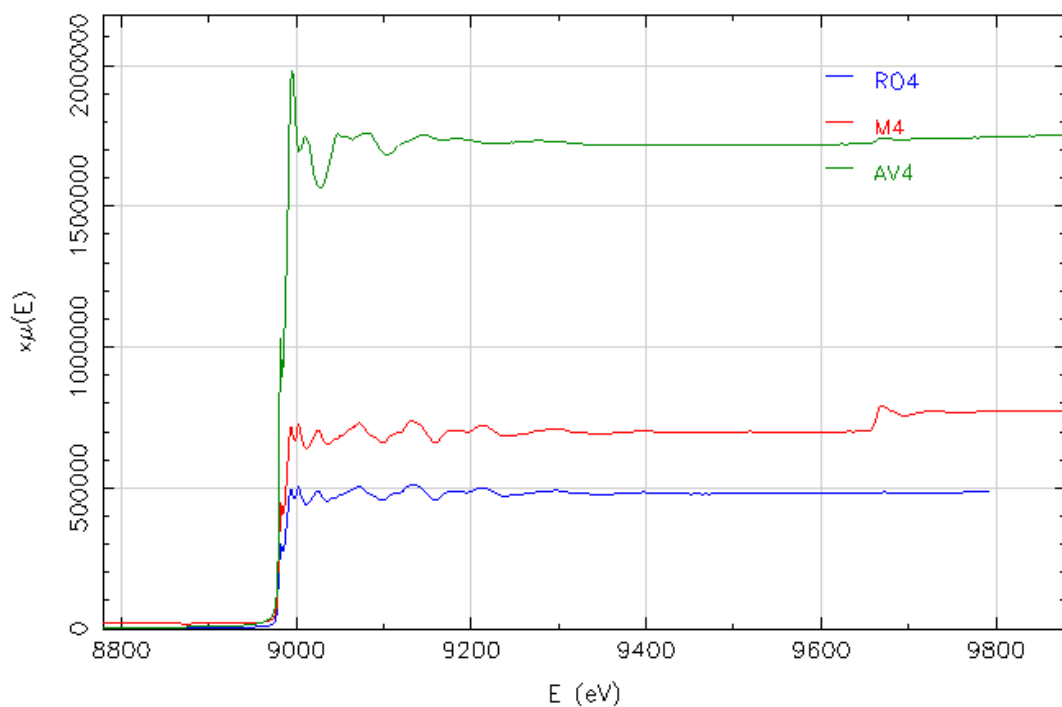


Figura 2. Confronto tra gli spettri EXAFS dei campioni RO4 (rosso), M4 (marrone) e AV4 (arancione).

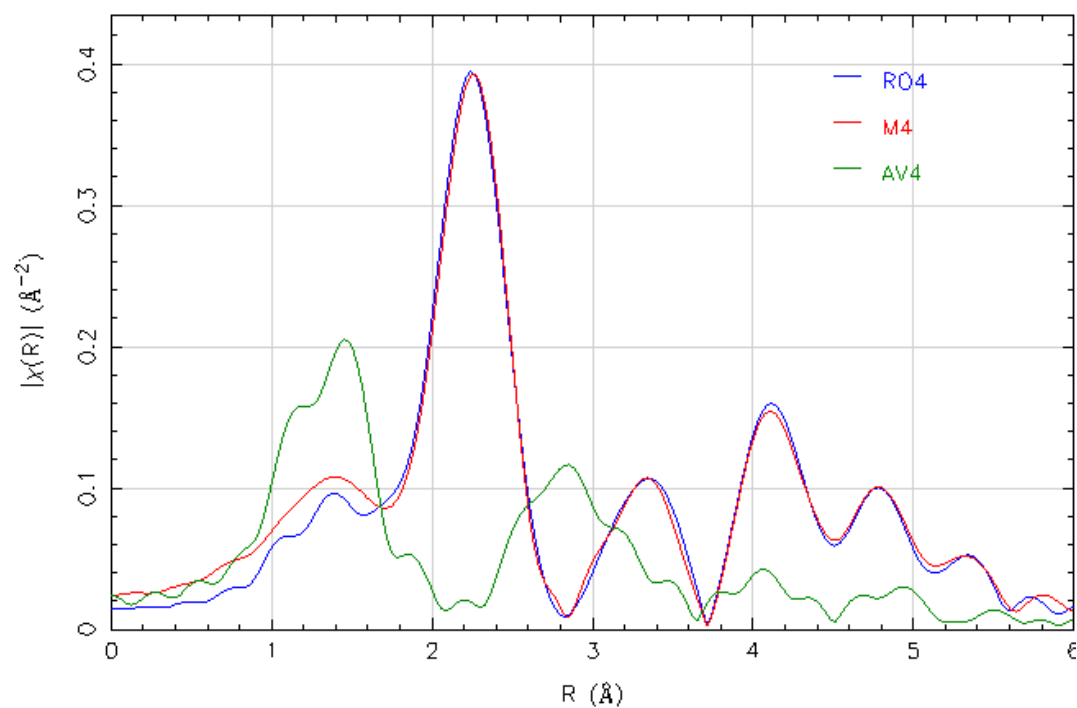


Figura 3. Trasformate di Fourier dei dati XAS dei campioni RO4, M4 e AV4. Tutte le trasformate di Fourier sono state calcolate nell'intervallo $k=[3,00-12,00] \text{ \AA}^{-1}$ usando un peso k^2 e una funzione window di Hanning.

La percentuale di Cu^{1+} in fase amorfa presente nel campione, in base al numero di coordinazione individuato, è possibile ipotizzare sia circa del 60%.

I campioni RO4 e M4 presentano, in trasformata di Fourier, una spalla a 1,4 Å attribuibile ad una fase ossidata e un picco principale a 2,2 Å. Il primo picco cade nel range del legame del primo picco Cu-O della Cu_2O , mentre il secondo corrisponde al range della prima shell Cu-Cu del rame metallico. La distanza di legame Cu-Cu è pari a 2,54 Å, in accordo con la distanza interatomica del Cu metallico. Dal numero di coordinazione ottenuto dalle analisi EXAFS è possibile stabilire che in entrambi i campioni sia presente una frazione di rame ossidato pari a circa il 30%.

Tale dato è stato confermato in maniera del tutto indipendente anche dal fitting lineare combinato dei dati XANES realizzato utilizzando come riferimento lo spettro del campione BS4 in cui il rame è presente esclusivamente come Cu^{1+} , lo spettro di un campione di un vetro silicatico Cu-Pb fornito dalla dott.ssa Laura Cartechini del CNR-ISMN di Perugia contenente Cu^{2+} e lo spettro di un campione di Cu metallico. Il dato XANES ha evidenziato la presenza nei campioni RO4 e M4 di circa il 70% di rame presente come Cu metallico e del 30% di rame in stato di ossidazione 1+. La presenza di Cu^{1+} conferma le condizioni altamente riducenti che devono essere state create nel forno durante il processo di realizzazione del vetro e che hanno inoltre permesso la precipitazione del rame metallico.

2. Campioni turchesi, acquamarina, blu e verdi.

Gli spettri XANES dei campioni TU4 (turchese), AQ5 (acquamarina), VG1 (verde giallo), VP4 (verde prato), VS4 (verde scuro), AZ6 (azzurro), CE4 (celeste), B4 (blu), BO4 (blu opaco) e BS4 (blu scuro) sono riportati nella Figura 4 e 5 dove il picco di risonanza del rame si trova a 8982 eV ed è indicato dalla linea grigia.

Tutti gli spettri, ed in particolare quelli caratterizzati da una colorazione blu molto intensa (B4, BO4 e BS4), presentano una risonanza nella parte dello spettro in cui il coefficiente di assorbimento aumenta con il picco massimo posizionato a 8982 eV. Ciò indica che il rame si trovi, almeno parzialmente, in uno stato di ossidazione 1+ (Gliozzo *et al.*, 2009 e riferimenti all'interno) ma che non si può in questo contesto distinguere dall'eventuale presenza di Cu^{2+} , effettivo ione cromoforo nel vetro.

Gli spettri EXAFS sono stati "fittati" come descritto precedentemente e gli spettri ottenuti sono riportati in Figura 6 e 7. In tutti i casi è possibile notare che un'unica oscillazione decresce rapidamente ad alti valori di k. Ciò è indice della presenza una sola distanza di legame e che il vicino del rame è un elemento leggero, con tutta probabilità ossigeno.

La presenza solo nei campioni AQ e TU della soglia dello zinco posta a 9659 eV, unitamente al dato EMPA che ha evidenziato la presenza di un tenore di ZnO pari rispettivamente allo 0,15 peso% e allo 0,18 peso% permette di confermare l'origine metallurgica del rame utilizzato come cromoforo in tali tessere e al contempo supporta l'ipotesi della presenza di diverse fonti per il reperimento delle materie prime per la realizzazione delle varie colorazioni del vetro.

Le trasformate di Fourier dei singoli spettri sono riportate in Figura 8 e 9 ed è possibile notare come sia presente un solo picco, confermando l'interpretazione qualitativa degli spettri EXAFS.

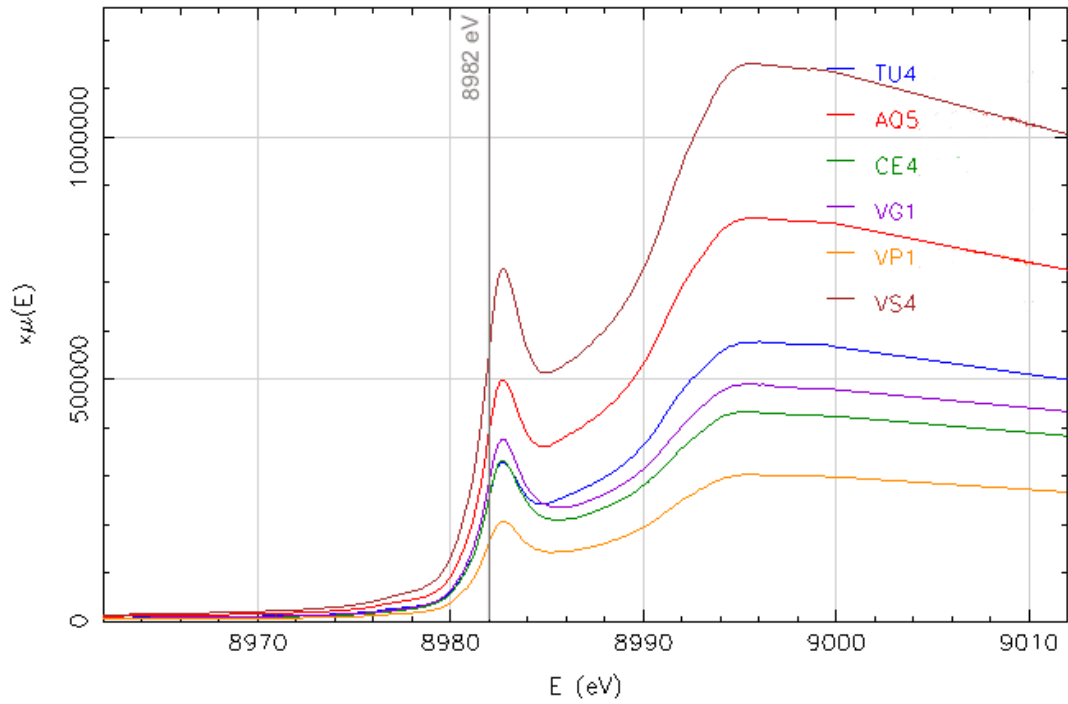


Figura 4. Confronto tra gli spettri XANES dei campioni TU4 (turchese), AQ5 (acquamarina), CE4 (celeste), VG1 (verde giallo), VP1 (verde prato) e VS4 (verde scuro).

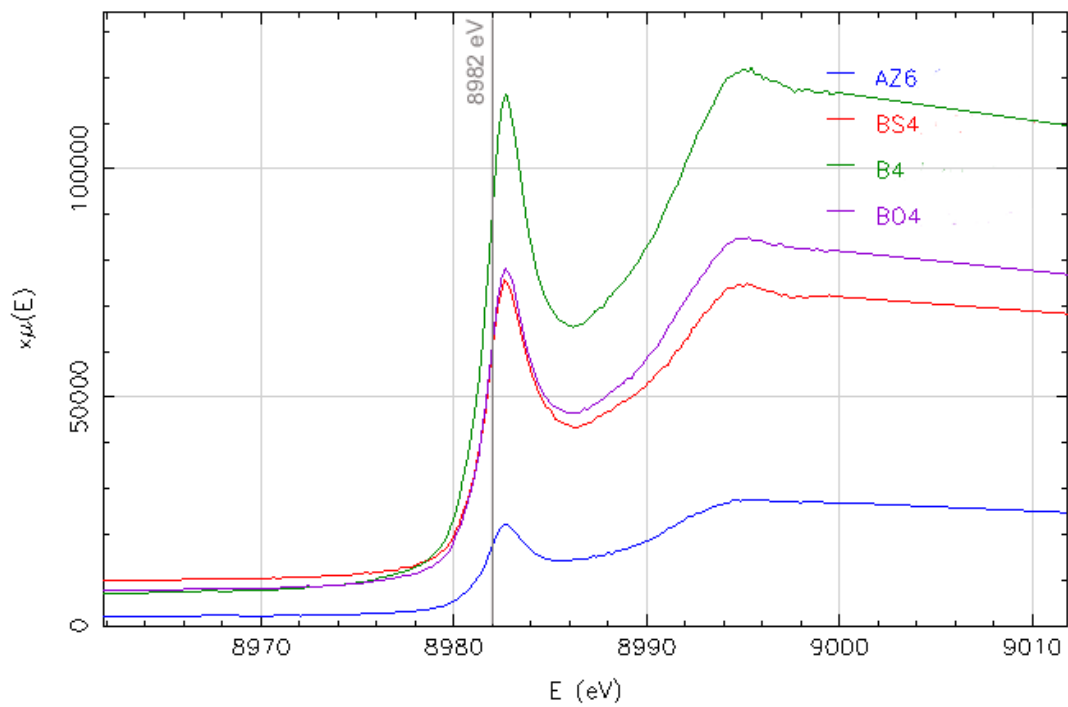


Figura 5. Confronto tra gli spettri XANES dei campioni AZ6 (azzurro), BS4 (blu scuro), B4 (blu) e BO4 (blu opaco).

Per ciascuna shell di coordinazione sono stati raffinati i parametri strutturali quali numero di vicini, lunghezze di legame e DWF. Tutti i campioni mostrano il rame in coordinazione con l'ossigeno, confermando la presenza del Cu sotto forma di ossido. In particolare il metallo è disperso nel vetro, probabilmente legato ai tetraedri Si-O del reticolo vetroso, e non sono distinguibili fasi cristalline.

Inoltre è importante sottolineare che i campioni che presentano il picco in soglia di assorbimento del rame più intensa sono quelli che contengono un numero di vicini pari a 2 e sono strettamente correlabili al Cu^{1+} presente nello standard.

Utilizzando quindi come riferimento lo spettro XANES di tali campioni e quello del citato campione di vetro silicatico Cu-Pb fornito dalla dott.ssa Laura Cartechini del CNR-ISMN di Perugia, contenente esclusivamente Cu^{2+} , è stato possibile realizzare un fitting lineare con gli spettri degli altri campioni, interessati dalla presenza di rame presente in parte come Cu^{1+} e in parte come Cu^{2+} . Tale operazione ha permesso di quantificare la percentuale di Cu^{2+} e di Cu^{1+} presente nei campioni in analisi pari rispettivamente allo $53\pm 5\%$ e $46\pm 5\%$ nel campione TU4, allo $56\pm 5\%$ e al $44\pm 5\%$, nel campione AQ5, al $26\pm 5\%$ e al $74\pm 5\%$ nel campione CE4 confermando, anche sulla base dell'intensità del colore delle tessere, che è direttamente proporzionale al contenuto di Cu^{2+} , che quest'ultimo è l'effettivo ione cromoforo.

Per il campione AZ6, dove la percentuale di Cu totale è molto bassa, e la maggior parte del rame si trova come ione Cu^{1+} (74,2%), non cromoforo, si conferma l'ipotesi che la colorazione sia dovuta alla presenza di cobalto, evidenziato anche dalle analisi spettroscopiche (vedi paragrafo 6.2.5).

I campioni verdi devono il loro colore a percentuali di Cu^{2+} pari al 26,7% per il campione VG4, al 34,4% per il campione VP4 e al 40,4% per il campione VS4, che determinano la tipica colorazione blu del vetro, a cui si somma il contributo cromatico degli antimoniati di piombo che, grazie alla loro pigmentazione gialla, conferiscono una colorazione percepita dall'occhio umano come verde. È interessante notare che a tonalità più scure di verde corrispondono percentuali maggiori di Cu^{2+} disperse nel vetro.

Le analisi colorimetriche condotte in riflessione sui campioni opachi e realizzate presso il Laboratorio LUXOR del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università di Padova hanno permesso di confermare la presenza di rame sia allo stato metallico nei campioni rossi e marroni, sia come Cu^{2+} nei campioni verde prato, verde giallo, verde scuro, acquamarina e turchese. Per quanto riguarda le tessere rosse opache, la media ottenuta dagli spettri di assorbimento raccolti sui singoli campioni ha permesso di identificare un'ampia spalla che copre un intervallo di lunghezze d'onda che va dai 400 nm ai 500 nm circa (Figura 10a). Questa può essere attribuita alla presenza di ferro con stato di ossidazione 3+, come già individuato da Bacci *et al.* 2007, a cui si somma l'effetto del rame metallico colloidale che determina un picco di assorbimento a 560 nm (Bacci *et al.*, 2007). Lo spettro della categoria cromatica rosso opaco è confrontabile con quello dei campioni marroni. I campioni turchese (Figura 10b) presentano un'unica ampia banda di assorbimento a partire dai 600 nm che prosegue fino ad oltre gli 850 nm. Questa è facilmente attribuibile alla presenza di Cu^{2+} (Bamford, 1977, Bacci *et al.*, 2007) caratterizzato da un assorbimento nell'intervallo di lunghezze d'onda compreso tra i 700 e i 900 nm. Lo spettro della categoria cromatica del turchese è confrontabile con quello dei campioni acquamarina e celeste.

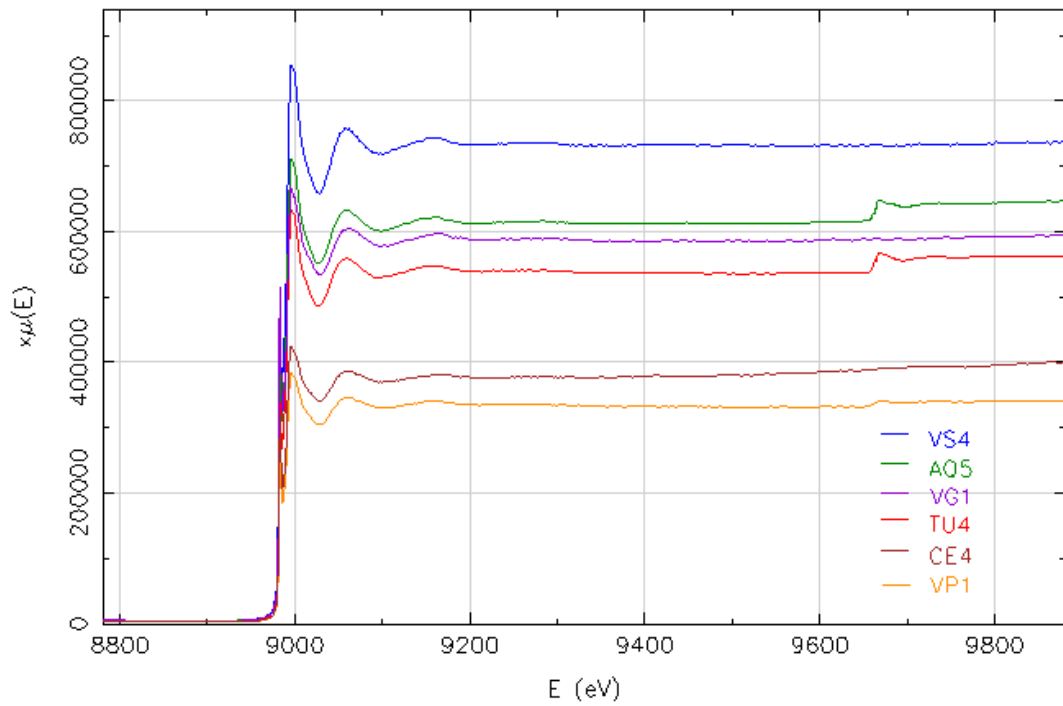


Figura 6. Confronto tra gli spettri EXAFS dei campioni VS4 (verde scuro), AQ5 (acquamarina), VG1 (verde giallo), TU4 (turchese), CE4 (celeste) e VP1 (verde prato).

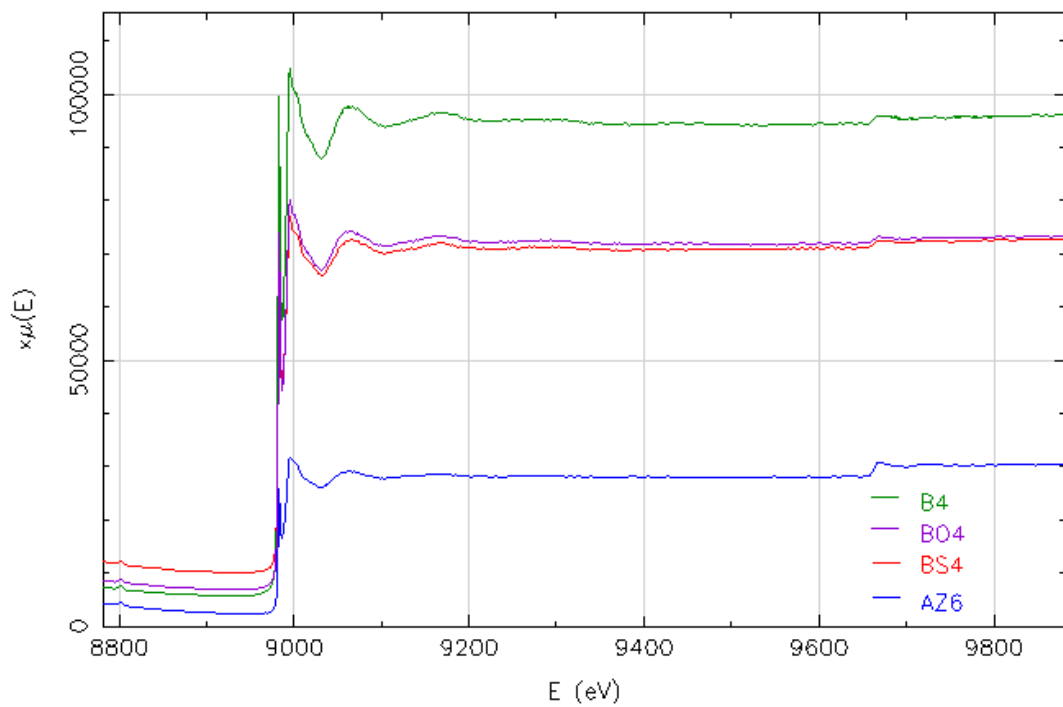


Figura 7. Confronto tra gli spettri EXAFS dei campioni B4 (blu), BO4 (blu opaco), BS4 (blu scuro) e AZ6 (azzurro).

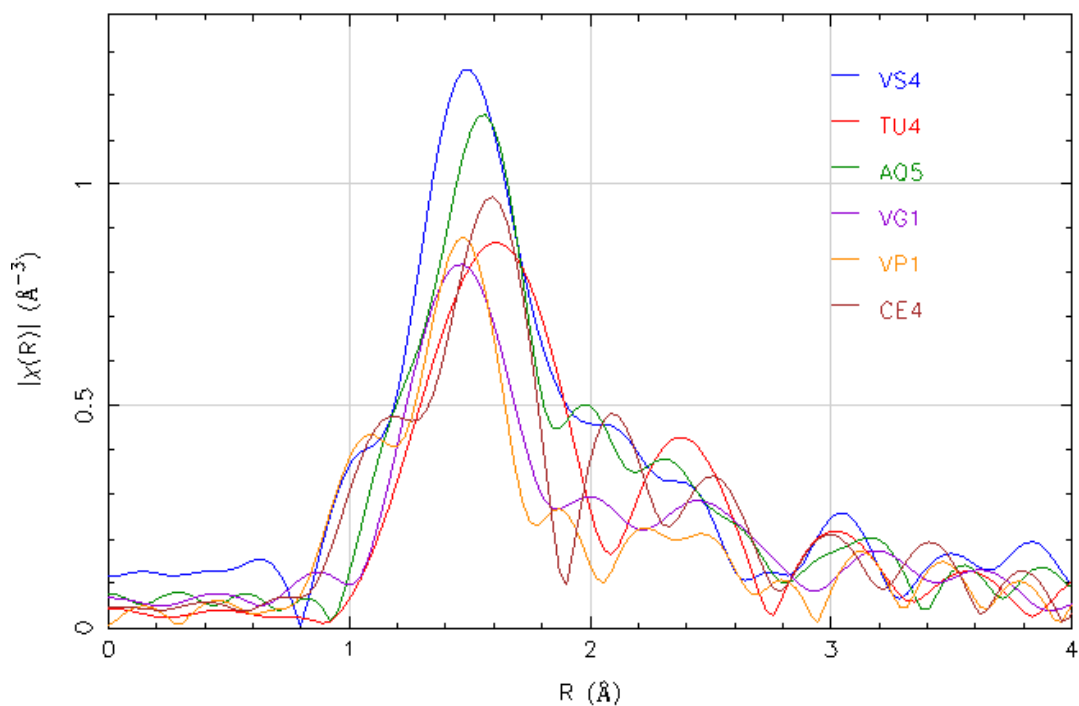


Figura 8. Trasformate di Fourier dei dati XAS dei campioni VS4 (verde scuro), TU4 (turchese), AQ5 (acquamarina), VG1 (verde giallo), VP1 (verde prato) e CE4 (celeste). Tutte le trasformate di Fourier sono state calcolate nell'intervallo $k=[3,00-12,00] \text{ \AA}^{-1}$ usando un peso k^2 e una funzione window di Hanning.

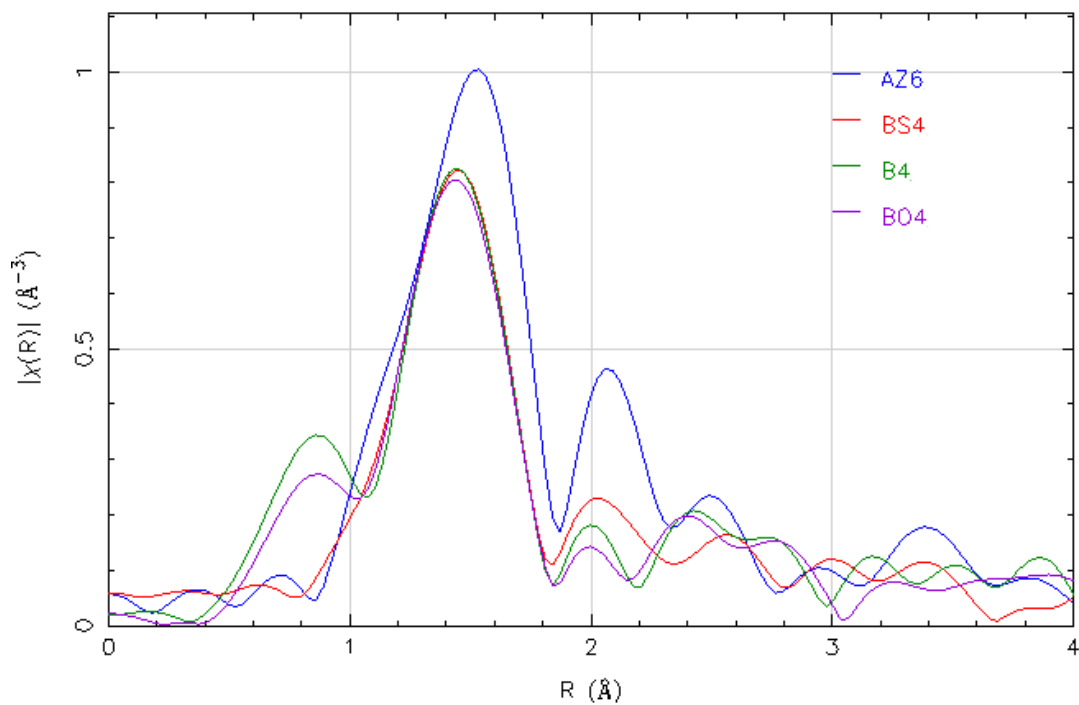
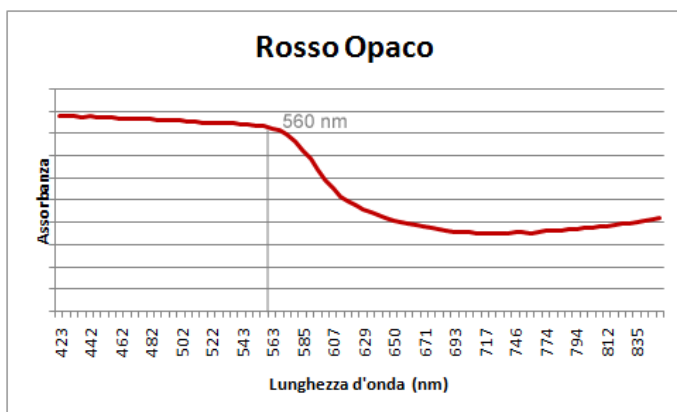
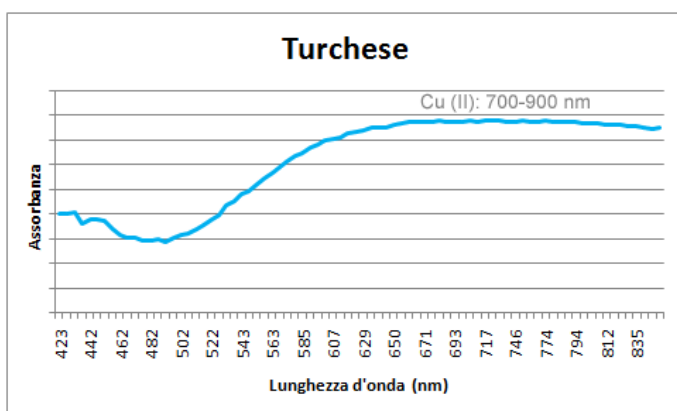


Figura 9. Trasformate di Fourier dei dati XAS dei campioni AZ6 (azzurro), BS4 (blu scuro), B4 (blu) e BO4 (blu opaco). Tutte le trasformate di Fourier sono state calcolate nell'intervallo $k=[3,00-12,00] \text{ \AA}^{-1}$ usando un peso k^2 e una funzione window di Hanning.

a)



b)



c)

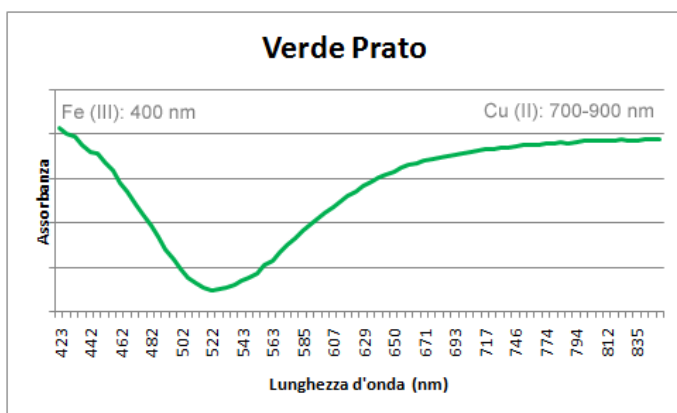


Figura 10. Rapporto tra assorbanza e lunghezza d'onda ottenuto dalle analisi colorimetriche. Le curve riportano la media degli spettri di assorbimento dei campioni rosso opaco (a) (confrontabile con lo spettro dei campioni marrone), turchese (b) (confrontabile con lo spettro dei campioni acquamarina e celeste), e verde prato (c) (confrontabile con lo spettro dei campioni verde giallo e verde scuro).

La categoria cromatica del verde prato presenta (Figura 10c) uno spettro caratterizzato da due diverse zone in cui avviene un assorbimento. La prima è centrata attorno ai 400 nm ed è attribuibile alla presenza di Fe^{3+} (Bacci *et al.*, 2007), mentre la seconda, che parte da 600 nm circa e prosegue oltre agli 850 nm, è attribuibile, come per i campioni turchese, alla presenza di Cu^{2+} . Lo spettro dei campioni verde prato è confrontabile con quello delle categorie cromatiche verde giallo e verde scuro. Nel caso dei campioni verdi quindi la colorazione può essere attribuita alla somma del contributo cromatico degli ioni Cu^{2+} (turchese) e quello degli ioni Fe^{3+} (giallo) che dall'occhio umano viene percepita come verde.

6.2.4 Cobalto

Il cobalto è per eccellenza il colorante utilizzato per la realizzazione di vetri blu. Il coefficiente di assorbimento dello ione Co^{2+} è maggiore rispetto a quello dello ione Cu^{2+} (Mirti *et al.*, 2002, Gliozzo *et al.*, 2009): 200 ppm di Co sono pertanto già sufficienti per produrre un vetro con una colorazione blu molto intensa. La provenienza, l'approvvigionamento (Gratuze *et al.*, 1996, Henderson, 2003, Shortland *et al.*, 2006) e il trattamento (Noll, 1981, Warachim *et al.*, 1985, Rehren, 2001, Tite *et al.*, 2003) del cobalto sono stati a lungo oggetto di studio, soprattutto per quanto riguarda i vetri blu provenienti dal vicino e medio Oriente della tarda Età del Bronzo.

Tra le tessere provenienti da Padova quattro sono le categorie cromatiche che devono la loro colorazione alla presenza di cobalto.

Le analisi EMPA hanno evidenziato la presenza di Co nei campioni blu (B), blu opaco (BO) e blu scuro (BS) con tenori compresi tra lo 0,4 e lo 0,23% in peso in CoO, confermando l'alto potere colorante di tale elemento.

Nei campioni azzurri (AZ), la presenza di cobalto è stata invece riscontrata solo grazie alle analisi colorimetriche condotte sui campioni che hanno messo in evidenza la presenza di tre bande di assorbimento tipiche dello ione Co^{2+} . Dalle analisi condotte in microsonda, infatti, il cobalto, presente in un quantitativo al di sotto della soglia di rivelabilità dello strumento, non era stato misurato. Lo spettro dei campioni appartenenti alla categoria cromatica dell'azzurro è confrontabile con quelli dei campioni blu, blu opaco e blu scuro (Figura 11) e presenta 3 picchi collocati a 540 nm, 600 nm, e 665 nm, che permettono il chiaro riconoscimento della presenza dello ione Co^{2+} nel vetro.

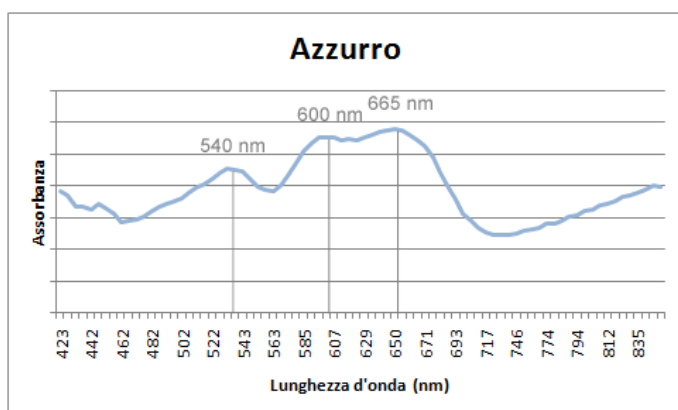


Figura 11. Rapporto tra assorbanza e lunghezza d'onda ottenuto dalle analisi colorimetriche dei campioni azzurro confrontabile con lo spettro dei campioni blu, blu opaco e blu scuro. Sono riportate le lunghezze d'onda riferite agli assorbimenti del cobalto (Co^{2+}).

Inoltre è possibile affermare che i campioni azzurri, blu, blu opachi e blu scuro devono la loro colorazione esclusivamente alla presenza di CoO, in quanto le analisi XAS alla soglia K del rame effettuate su tali campioni hanno messo in evidenza come tale elemento sia riscontrabile in queste tessere solo come ione Cu^{1+} , pertanto non cromoforo.

6.2.5 Indagine EPR sui contenuti ionici di ferro e manganese delle tessere trasparenti incolori.

Le tessere trasparenti incolori sono tutte caratterizzate dalla presenza di ferro come principale ione cromoforo, con valori compresi tra 0,35 e 2,49 peso% in FeO, che, a seconda del suo stato di ossidazione, può impartire al vetro colorazioni diverse. Inoltre sono stati riscontrati tenori di manganese compresi tra lo 0,04 e il 2,45 peso% in MnO, che, introdotto nel vetro come decolorante, ossida il ferro e compensa per via fisica la colorazione gialla del Fe^{3+} residuo, rendendo il vetro incolore (vedi Introduzione).

Le analisi EPR hanno permesso di quantificare l'effettivo tenore di Fe^{3+} e di Mn^{2+} presente nei campioni in analisi, permettendo di ottenere, per differenza dal quantitativo totale misurato tramite EMPA, anche le percentuali di Fe^{2+} e di Mn^{3+} (Tabella 1). È necessario sottolineare che il manganese qui indicato come Mn^{3+} è calcolato sottraendo dal Mn totale, misurato mediante analisi EMPA, il Mn^{2+} ottenuto dalle misure EPR.

Nella Tabella 1 i campioni trasparenti incolori sono riportati in campo bianco, mentre quelli caratterizzati da vetro debolmente colorato sono riportati in campo verde.

Le tessere in cui le analisi EPR hanno evidenziato un quantitativo di Fe^{3+} e di Mn^{2+} superiore al contenuto totale di tali elementi misurati tramite EMPA, le percentuali di Fe^{2+} e di Mn^{3+} in tabella sono state per comodità riportate come pari a zero e segnate in rosso. È importante sottolineare che l'approssimazione della metodologia EPR, pari al 20%, giustifica tale scelta.

I risultati ottenuti dalle analisi EPR sono stati trattati tramite analisi statistiche di cluster eseguite con la procedura descritta nel Capitolo 3, che hanno permesso di ottenere la suddivisione dei campioni in tre gruppi, riportati nella Tabella 1.

È possibile notare che il gruppo A è composto generalmente da campioni che presentano quantitativi pari allo 0,45% circa di Fe^{3+} in peso e allo 0,45% circa di Mn^{2+} in peso mentre il Fe^{2+} e il Mn^{3+} sono presenti con percentuali pari a circa allo 0,05%. Il gruppo B è costituito da campioni con percentuali di Fe e di Mn equamente distribuite tra gli stati di ossidazione identificati. Sono infatti riscontrabili tenori di ferro pari rispettivamente allo 0,15% e allo 0,20% in Fe^{3+} e Fe^{2+} e di manganese pari rispettivamente allo 0,10% e allo 0,12% in Mn^{2+} e Mn^{3+} . Il gruppo C è costituito da campioni che presentano quantitativi di Fe^{3+} pari allo 0,77%, di Fe^{2+} valori pari allo $0,40 \pm 0,39\%$, di Mn^{2+} tenori pari all'1,4% e di Mn^{3+} pari allo 0,14%.

Tale suddivisione si accorda abbastanza bene anche con la classificazione proposta per gli stessi campioni nel Capitolo 3. Infatti i gruppi A e B contengono generalmente i campioni già indicati come afferenti ai gruppi 1 e 3, rispettivamente realizzati con vetro di riciclo dell'epoca romana e vetro medievale, mentre il gruppo C è prevalentemente costituito dai vetri HIMT già afferenti al gruppo 2.

Nella Figura 12 sono riportati gli spettri EPR di tre campioni (TRV5, AUI4 e AUV7) appartenenti a ciascuno dei tre gruppi individuati. In nero è riportato lo spettro ottenuto sperimentalmente, mentre in rosso lo spettro risultante dalla procedura di "fitting" eseguita come indicato nel Paragrafo 6.1.

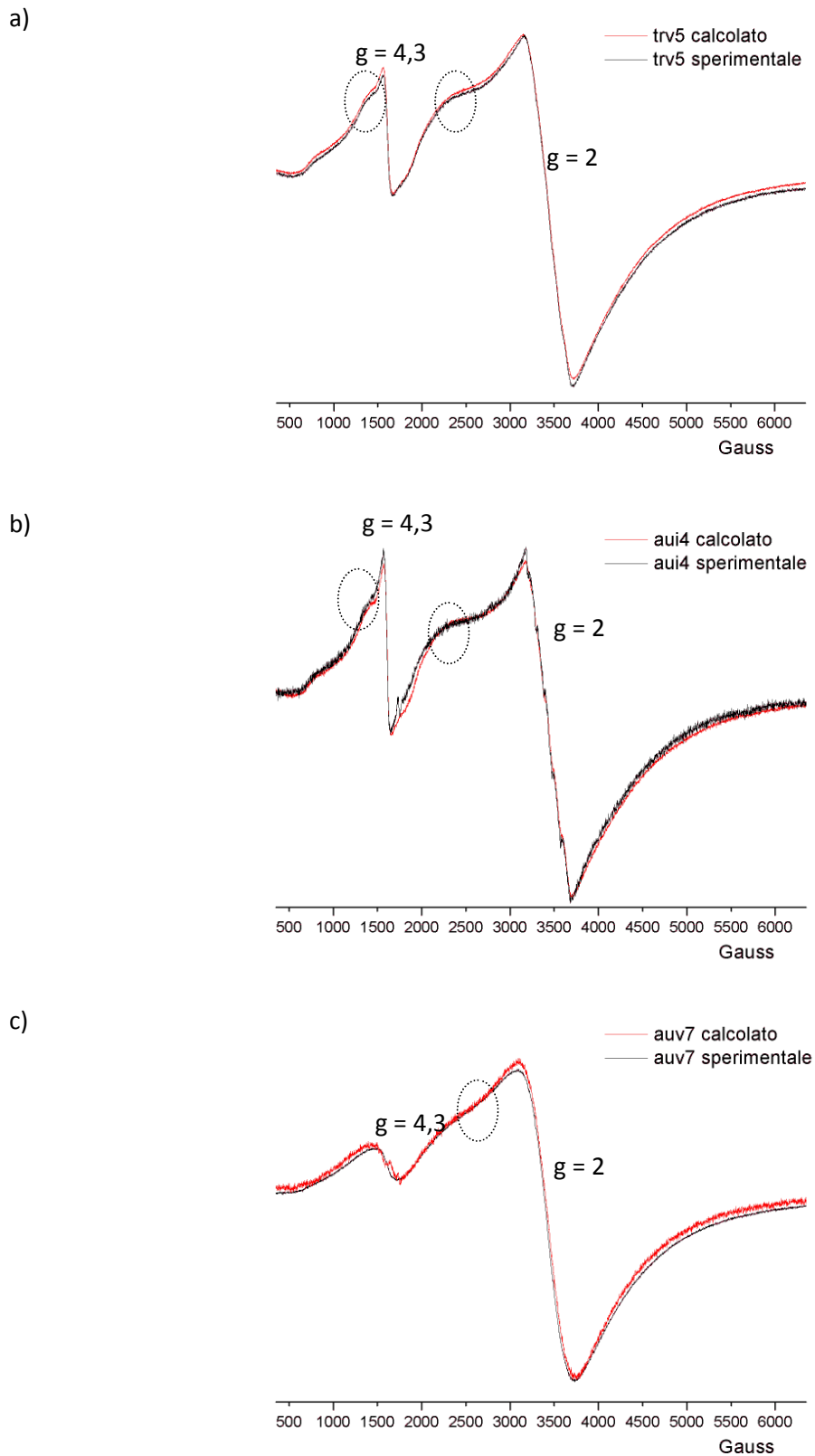


Figura 12. Spettri EPR dei campioni TRV5, AUI4 e AUV7. In nero è riportato il segnale sperimentale, mentre in rosso il segnale calcolato mediante procedura di "fitting". Sono segnate nell'areale punteggiato le zone dello spettro interessate da "spalle" dovute alla presenza di Mn^{2+} .

	Fe tot	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn tot	Mn ²⁺	Mn ³⁺
GRUPPO A						
CAR1	0,46	0,36	0,10	0,91	0,76	0,15
CAR2	0,37	0,30	0,07	0,54	0,46	0,08
CAR3	0,45	0,54	0,00	0,28	0,25	0,03
CAR5	0,52	0,42	0,10	0,55	0,42	0,13
CAR6	0,49	0,51	0,00	0,91	0,87	0,04
CAR8	0,56	0,70	0,00	0,56	0,56	0,00
CAR11	0,48	0,70	0,00	0,53	0,46	0,07
CAR12	0,59	0,48	0,12	1,03	0,85	0,18
CAR13	1,05	0,61	0,45	1,27	1,01	0,26
CAR16	0,40	0,44	0,00	0,81	0,77	0,04
CAR17	0,36	0,31	0,06	0,73	0,74	0,00
CAR18	0,27	0,25	0,02	0,19	0,19	0,00
CAR20	0,25	0,25	0,04	0,37	0,37	0,00
CAR21	0,38	0,44	0,00	0,19	0,19	0,00
CAR22	0,32	0,37	0,00	0,25	0,25	0,00
CAR23	0,36	0,32	0,05	0,76	0,70	0,06
CAR24	0,32	0,39	0,00	0,31	0,25	0,06
CAR25	0,32	0,31	0,02	0,54	0,46	0,08
CAR26	0,47	0,40	0,03	0,41	0,33	0,08
CAR27	1,07	0,79	0,28	1,33	1,08	0,25
CAR28	0,31	0,34	0,00	0,2	0,19	0,01
CAR30	0,34	0,38	0,00	0,28	0,25	0,03
CAR31	0,40	0,48	0,00	0,88	0,84	0,04
CAR32	0,31	0,31	0,00	0,25	0,23	0,02
CAR34	0,27	0,29	0,00	0,21	0,19	0,02
CAR33	0,61	0,59	0,02	1,06	0,81	0,25
CAR36	0,33	0,39	0,00	0,3	0,28	0,02
CAR37	0,31	0,27	0,04	0,98	0,93	0,05
TRV1	0,41	0,38	0,04	0,33	0,31	0,02
TRV2	0,59	0,60	0,00	0,87	0,87	0,00
TRV3	0,42	0,48	0,00	0,62	0,28	0,34
TRV4	0,53	0,51	0,02	0,9	0,84	0,06
TRV5	0,60	0,45	0,16	0,64	0,58	0,06
TRV7	0,45	0,39	0,07	0,09	0,14	0,00
TRV8	0,76	0,49	0,28	0,06	0,02	0,04
TRI1	0,42	0,49	0,00	0,02	0,01	0,01
TRI3	0,29	0,41	0,00	0,23	0,28	0,00
TRI2	0,38	0,44	0,00	0,29	0,28	0,01
TRI7	0,42	0,34	0,09	0,26	0,21	0,05
TRI6	0,42	0,45	0,00	0,15	0,17	0,00
TRI8	0,31	0,39	0,00	0,12	0,09	0,03
TRI9	0,30	0,25	0,06	0,12	0,12	0,00
AUV9	0,81	0,66	0,15	0,78	0,70	0,08
media		0,43	0,05		0,45	0,06
dev.st.		0,13	0,09		0,30	0,08
GRUPPO B						
CAR15	0,37	0,06	0,31	0,51	0,19	0,32
TRI5	0,31	0,10	0,22	0,17	0,05	0,12
TRI10	0,31	0,21	0,10	0,29	0,19	0,10

AUI1	0,34	0,11	0,23	0,1	0,03	0,07
AUI2	0,31	0,13	0,19	0,11	0,06	0,05
	Fe tot	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn tot	Mn ²⁺	Mn ³⁺
AUI3	0,41	0,10	0,31	0,21	0,07	0,14
AUI4	0,41	0,14	0,28	0,3	0,16	0,14
AUI5	0,31	0,19	0,12	0,15	0,11	0,04
AUI6	0,49	0,18	0,31	0,63	0,33	0,30
AUI7	0,36	0,24	0,12	0,02	0,00	0,02
AUI8	0,33	0,13	0,21	0,13	0,06	0,07
AUI10	0,37	0,13	0,25	0,12	0,11	0,01
media		0,14	0,22		0,11	0,12
dev.st.		0,05	0,08		0,09	0,10
GRUPPO C						
CAR7	0,80	0,63	0,18	1,75	1,73	0,02
CAR9	1,55	0,63	0,92	1,49	1,08	0,41
CAR10	0,93	0,84	0,09	1,65	1,67	0,00
CAR14	0,59	0,69	0,00	1,16	1,12	0,04
CAR19	0,81	0,84	0,00	1,6	1,49	0,11
CAR35	1,63	0,84	0,79	1,75	1,73	0,02
CAR40	0,41	0,46	0,00	1,15	1,41	0,00
TRV6	0,73	0,79	0,00	1,28	1,19	0,09
AUV1	0,97	0,86	0,11	1,80	1,81	0,00
AUV2	1,93	1,29	0,64	1,83	1,88	0,00
AUV4	1,34	0,63	0,71	1,35	0,87	0,48
AUV7	1,38	0,86	0,52	1,75	1,61	0,14
AUV8	1,57	1,03	0,54	1,36	1,21	0,15
AUV10	1,50	0,40	1,11	1,27	0,74	0,53
media		0,77	0,40		1,40	0,14
dev.st.		0,23	0,39		0,37	0,19

Tabella 1. Risultati delle quantificazioni EPR riportate in percentuale in peso di Fe³⁺ e Mn²⁺. I quantitativi di Fe²⁺ e Mn³⁺ sono calcolati dalle analisi EMPA. I risultati sono riportati suddivisi nei tre gruppi individuati tramite la realizzazione di analisi statistiche di cluster. I campi verdi si riferiscono a campioni debolmente colorati di verde, mentre i campioni riportati in campo bianco risultano incolore. I numeri in rosso si riferiscono a valori approssimati entro l'errore sperimentale di tale tecnica analitica. Sono riportati come Fe²⁺ e Mn²⁺ anche i tenori di ferro e di manganese misurati tramite EMPA.

In generale l'intensità del segnale EPR di una specie paramagnetica cresce all'aumentare della concentrazione dello ione e all'allargarsi della riga. Il Mn²⁺ dà origine a un sestetto di righe a g=2, dovute all'accoppiamento dello spin elettronico con lo spin nucleare del manganese come visibile nel campione AUI4 (Figura 1b). Se però lo ione Mn²⁺ è presente con alte concentrazioni, come nei campioni TRV5 e AUV7, le righe del sestetto si allargano molto, fino a sovrapporsi in un'unica riga (Figura 1 a-c). La presenza del Mn²⁺ è visibile anche dall'evidenza di "spalle" che interessano il segnale EPR nelle zone dello spettro segnate con l'areale punteggiato.

La riga che si può notare nei 3 campioni posta a g=4,3 è dovuta alla presenza di Fe³⁺ in coordinazione tetraedrica con due ossigeni di tipo Fe-O-Si e due Fe-O-Na oppure di un tetraedro di tipo Fe-O-Si distorto in una geometria C2v, indistinguibili per l'EPR in onda continua. Generalmente la configurazione del picco a g=4,3 decresce in intensità e si allarga secondo l'ascissa all'aumentare della concentrazione di Fe³⁺ nel campione (Figura 1 a-b-c). Il campione AUV7 (Figura 1c), infatti, che presenta il tenore più elevato di Fe³⁺, pari a 0,86 peso%, tra gli

spettri qui riportati, presenta un picco a $g=4,3$ poco pronunciato ma molto più ampio rispetto a quello del campione AUI4 (Figura 1b) che presenta percentuali di Fe^{3+} pari a 0,14 peso%.

6.3 *La parametrizzazione del colore*

Le indagini colorimetriche, attualmente condotte sulle tessere opache padovane, hanno permesso di ricavarne le coordinate CIELAB secondo la metodologia descritta nel Paragrafo 6.1. I parametri $L^*a^*b^*$ permettono di “quantificare” il colore di ciascun campione e di individuare intervalli colorimetrici per ciascuna tipologia di tessere.

Vengono di seguito riportati i valori delle coordinate $L^*a^*b^*$ di ciascuna categoria cromatica della campionatura padovana, con lo scopo di definire gli intervalli colorimetrici che caratterizzano ogni tipologia di tessere.

- **Tessere Bianco Opaco**

La categoria cromatica del bianco opaco (BIOP) presenta una variazione delle coordinate a^* e b^* minima (Figura 13) che va, rispettivamente, da -3,52 a -6,35 e da 4,06 a 9,91. Maggiore è la separazione che avviene sull'asse della coordinata L^* dove l'intervallo raggiunge le 16 unità. Il campione meno luminoso ha infatti un valore di 69,21 mentre quello più luminoso ha un valore di 86,85. Le variazioni relative alla coordinata L^* sono da attribuire alla diversa concentrazione degli inclusi opacizzanti presenti nelle tessere (antimoniati di calcio) di colore bianco individuati mediante le osservazioni SEM, in concentrazioni particolarmente basse nella tessera BIOP1 rispetto alla tessera BIOP4.

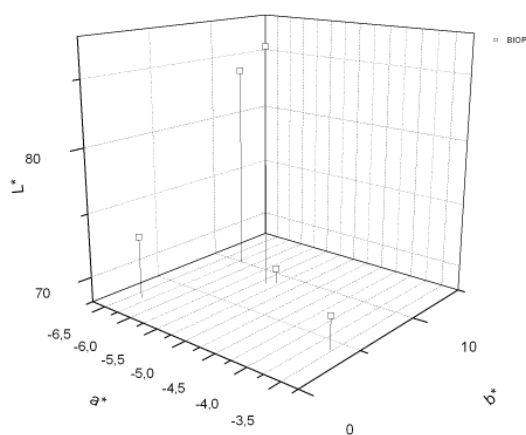
- **Tessere Giallo Opaco**

Le tessere giallo opache (GSO) hanno una distribuzione nello spazio CIEL $^*a^*b^*$ maggiore rispetto a quelle bianche opache (Figura 14). Soprattutto due campioni si distanziano dal gruppo principale, in quanto presentano valori di b^* nettamente inferiori (16,3 e 20,8) rispetto agli altri, che si collocano nell'intervallo che va da 46,8 a 53,3. Questo si può ricondurre alla diversa tipologia degli inclusi presenti nei campioni giallo scuro opaco, inclusi che, in questo caso, hanno la doppia funzione di opacizzante e di colorante. Nelle diverse tessere si possono infatti distinguere antimonio di piombo (nei campioni con b^* più elevato) o antimonio di piombo e stagno (nei campioni con b^* più basso) che evidentemente contribuiscono in modo leggermente diverso alla colorazione della tessera. I valori della coordinata a^* sono compresi tra -5,42 e 3,46, mentre quelli della coordinata L^* sono compresi tra 50,32 e 72,39.

- **Tessere Arancione**

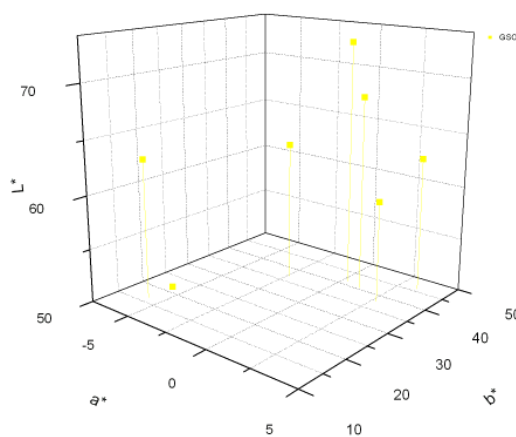
I campioni arancione (AV), Figura 15, si collocano in un intervallo di b^* che va da 36,72 a 45,31 ad esclusione di una delle tessere, che si discosta dallo spazio individuato dagli altri campioni per avvicinarsi di più al gruppo delle tessere rosse opache (RO), a causa di un valore molto basso della coordinata b^* pari a 22,28. I valori delle coordinate a^* e L^* , sono invece confrontabili per tutte le tessere e sono compresi, rispettivamente, tra 17,18 e 26,32 e tra 49,14 e 57,55.

Queste differenze nelle coordinate colorimetriche possono essere spiegate in relazione al chimismo e alla tipologia degli inclusi presenti nelle tessere analizzate.



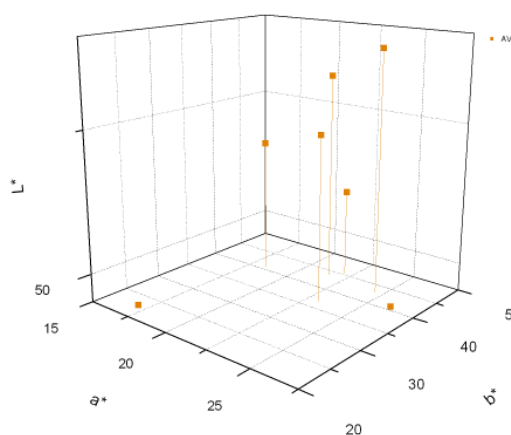
	L*	a*	b*
BIOP 1	69,21	-5,29	8,80
BIOP 2	70,51	-3,52	4,06
BIOP 3	72,94	-6,35	2,14
BIOP 4	86,85	-5,39	8,33
BIOP 5	84,31	-6,18	9,91

Figura 13. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni bianco opaco (BIOP). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni



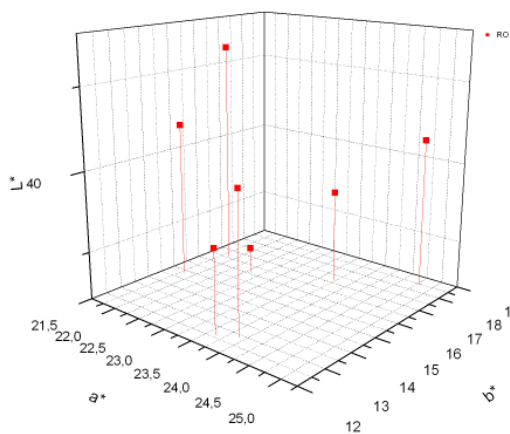
	L*	a*	b*
GSO 1	50,32	-5,60	20,84
GSO 2	62,66	3,46	45,92
GSO 3	63,14	-2,35	36,88
GSO 4	68,23	1,21	40,37
GSO 5	59,49	2,76	37,77
GSO 6	63,11	-5,82	16,40
GSO 7	72,89	0,28	41,29

Figura 14. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni giallo opaco (GSO). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni.



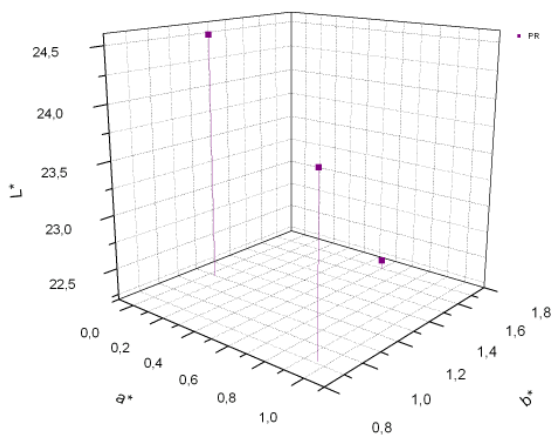
	L*	a*	b*
AV 1	49,14	26,31	39,95
AV 2	52,14	22,08	45,31
AV 3	57,55	24,60	42,97
AV 4	49,10	17,18	22,28
AV 5	53,79	18,42	40,59
AV 6	56,37	21,55	43,74
AV 7	54,83	23,12	36,72

Figura 15. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni arancione (AV). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni.



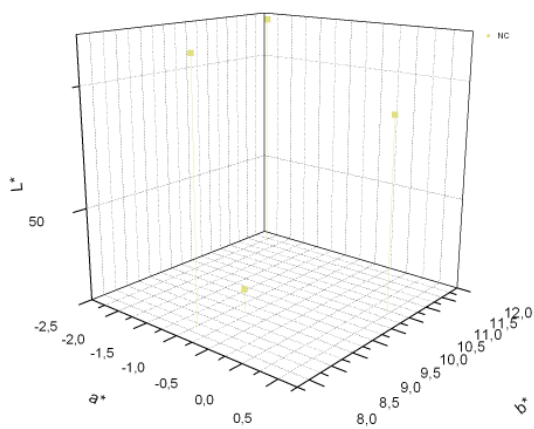
	L*	a*	b*
RO 1	40,61	23,91	12,87
RO 2	33,69	22,58	16,08
RO 3	37,13	23,62	12,60
RO 4	41,41	24,80	18,40
RO 5	46,27	21,87	16,57
RO 6	41,86	21,82	14,82
RO 7	37,82	23,71	17,19

Figura 16. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni rosso opaco (RO). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni.



	L*	a*	b*
PR 1	24,53	0,04	1,20
PR 4	23,77	0,96	0,91
PR 5	22,29	0,60	1,69

Figura 17. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni porpora (PR). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni.



	L*	a*	b*
NC 1	56,84	-2,19	11,63
NC 2	46,92	-0,86	9,05
NC 4	54,17	0,49	10,40
NC 5	56,68	-0,96	8,14

Figura 18. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni nocciola chiaro (NC). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni.

Le tessere arancioni sono solo in parte confrontabili tra loro: se da un lato tutte le tessere devono la loro colorazione alla presenza di cuprite sotto forma di particelle precipitate in modo diffuso nella matrice vetrosa, dall'altro le varie tessere si differenziano in funzione degli altri inclusi. Ad esempio la presenza di inclusi di clinopirosenici di alta temperatura, precipitati nel fuso vetroso, individuati in una delle tessere analizzate causano l'espansione della nuvola di punti dei campioni AV nello spazio CIELAB.

- **Tessere Rosso Opaco**

Le tessere della categoria cromatica del rosso opaco (RO) sono strettamente confrontabili tra loro (Figura 16): presentano valori di L^* compresi in un intervallo che va da 33,69 a 46,26, di a^* in un intervallo da 21,81 a 24,80 e di b^* in un intervallo da 12,60 a 22,57. Tali campioni infatti presentano forti analogie tra loro da un punto di vista chimico (Appendice 3), e tessiturale, avendo per agente pigmentante e opacizzante il rame metallico.

- **Tessere Porpora**

Le tessere della categoria cromatica del viola (PR) provenienti dalla campionatura padovana sono molto simili tra loro (Figura 17). D'altronde, anche dal punto di vista compositivo, tutti i campioni presentano MnO in concentrazioni pari circa al 2,0% quale elemento cromoforo e assenza di fasi opacizzanti. Questa categoria cromatica è caratterizzata da valori di a^* compresi tra 0,04 e 0,60, di b^* compresi tra 0,91 e 1,69 e di L^* compresi tra 22,29 e 24,53.

- **Tessere Nocciola Chiaro e Nocciola Scuro**

Le tessere nocciola chiaro (NC, Figura 18) e nocciola scuro (NS, Figura 19) sono caratterizzate da variazioni abbastanza considerevoli, soprattutto della coordinata colorimetrica relativa alla luminosità. Infatti, per entrambe le categorie cromatiche, i valori di a^* e b^* variano in un intervallo relativamente ristretto (rispettivamente da -2,19 a 4,30 e da 3,06 a 12,33) mentre le differenze maggiori si notano considerando la coordinata L^* , che può assumere valori che vanno da 27,92 a 56,84. È interessante notare che i valori di luminosità più alta sono attribuiti alle tessere nocciola chiaro, caratterizzate dalla presenza di concentrazioni di MnO meno elevati. Il manganese è infatti il cromoforo responsabile della colorazione delle tessere NC e NS, presente in percentuali pari a circa all'1,3% in MnO nelle tessere NC e all'1,9% nelle tessere NS. Si può quindi dedurre che i diversi tenori di MnO presenti nelle tessere determinino un diverso contributo colorimetrico relativo alla luminosità del colore e non alla sua tonalità. A supporto di questa ipotesi si può anche notare come nella Figura 16, le tessere viola (PR), con concentrazioni di MnO leggermente superiori rispetto ai campioni NC e NS, presentano una variazione minima dei valori delle coordinate a^* e b^* , ma con valori di L^* leggermente inferiori.

- **Tessere Marrone**

Le tessere marrone (M) non formano un gruppo ben individuabile nello spazio CIELAB (Figura 20). Questo è dovuto all'aspetto macroscopico di questa categoria di campioni. Le tessere sono infatti caratterizzate dalla presenza di numerose bande di colore scuro che non è possibile isolare nella fase di analisi del colore in quanto hanno dimensioni inferiori rispetto alla risoluzione del detector utilizzato che è pari a circa 1 mm. La percentuale di bande scure, presenti nelle singole tessere, influisce perciò sul risultato

finale dell'analisi colorimetrica in quanto essa è realizzata sull'intera superficie del campione e ne rappresenta quindi una media. Tale categoria cromatica presenta valori della coordinata a^* compresi tra 6,68 e 20,53, della coordinata b^* compresi tra 5,90 e 13,27 e della coordinata L^* compresi tra 25,51 e 38,59.

- **Tessere Verde Giallo**

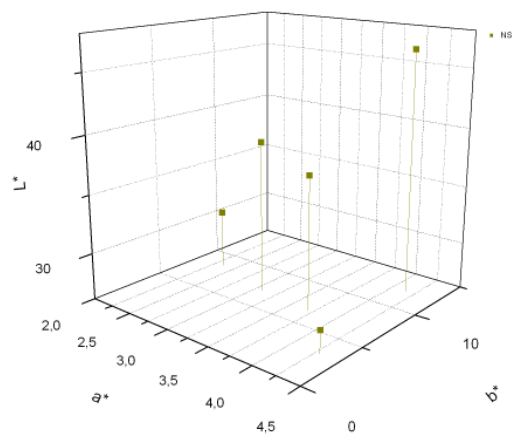
I campioni della categoria cromatica del verde giallo (VG) sono caratterizzati da variazioni relativamente contenute per quanto riguarda la coordinata colorimetrica a^* (i valori sono compresi tra -13,2 e -3,8), mentre variazioni più considerevoli riguardano la coordinata L^* , con un intervallo di valori che va da 47,4 a 62,9 e b^* con valori compresi tra 7,8 e 23,9 (Figura 21). E' possibile notare come il campione meno luminoso (L^* con valore più basso) sia anche quello con il valore di b^* inferiore e quindi con un tono di giallo minore rispetto agli altri campioni. Le tessere della categoria verde giallo devono la loro colorazione e la loro opacità alla presenza di antimonio di piombo il quale presenta tracce di stagno nei campioni VG2 e VG4, che sono, come nel caso dei campioni GSO, quelli caratterizzati da valori di b^* minori. Si può quindi ipotizzare che l'antimonio di piombo con tracce di stagno sia caratterizzato da un minor potere colorante nel campo del giallo e la sua presenza determini quindi un colore del vetro meno luminoso e con toni spostati verso la regione del blu.

- **Tessere Verde Chiaro, Verde Prato e Verde Scuro**

Le tessere della categoria verde chiaro (VCH, Figura 22), verde prato (VP, Figura 23) e verde scuro (VS, Figura 24) si dispongono nello spazio CIELAB in gruppi abbastanza definiti. Le coordinate colorimetriche infatti presentano valori distribuiti in intervalli relativamente piccoli: per i campioni VCH a^* è compresa tra -9,6 e -5,9, b^* tra 6,4 e 8,2, L^* tra 42,5 e 53,3; per i campioni VP a^* è compresa tra -21,7 e -23,7, b^* tra 12,4 e 21,0, L^* tra 52,3 e 57,9; per i campioni VS a^* è compresa tra 10,5 e 20,0, b^* tra 0,8 e 4,7, L^* tra 31,9 e 39,7. Anche da un punto di vista chimico-cristallografico, si può notare una identità di composizione e di tipologia di inclusi tra le tessere appartenenti a ciascuna categoria cromatica, in quanto tutte le tessere VCH devono la loro colorazione alla presenza di ferro quale cromoforo e l'opacità alla presenza di inclusi di idrossiapatite e bolle, mentre i campioni VP e VS devono la loro colorazione e la loro opacità alla presenza di antimonio di piombo e di Cu^{2+} quale cromoforo.

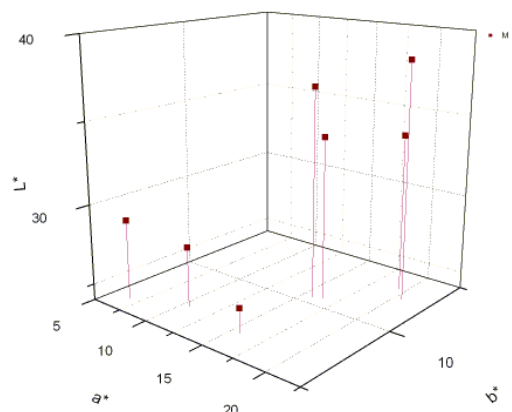
- **Tessere Acquamarina e Turchese**

I gruppi individuati nello spazio CIELAB dai campioni acquamarina (AQ, Figura 25) e turchese (TU, Figura 26) sono ben definiti e strettamente confrontabili tra loro. I campioni AQ presentano valori di a^* compresi tra -17,68 e -10,81, di b^* compresi tra -9,23 e -5,30 e di L^* compresi tra 35,44 e 39,07, mentre i campioni TU sono caratterizzati da valori di a^* compresi tra -15,58 e -8,58, di b^* compresi tra -10,14 e -8,25 e di L^* compresi tra 28,07 e 53,09. Una leggera distinzione può essere fatta considerando la coordinata cromatica a^* , che assume valori leggermente inferiori nelle tessere AQ. Entrambe queste categorie cromatiche devono la loro colorazione alla presenza dello ione cromoforo Cu^{2+} che si rinviene in percentuali leggermente inferiori nelle tessere AQ (0,7% in CuO) rispetto alle tessere TU (1,2% in CuO).



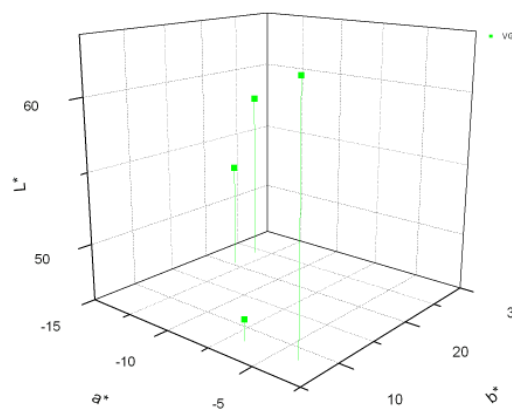
	L*	a*	b*
NS 1	27,92	4,30	3,06
NS 2	46,63	4,16	12,33
NS 3	31,07	2,35	8,34
NS 4	37,39	3,71	6,60
NS 5	39,03	3,08	6,99

Figura 19. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni nocciola scuro (NS). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni.



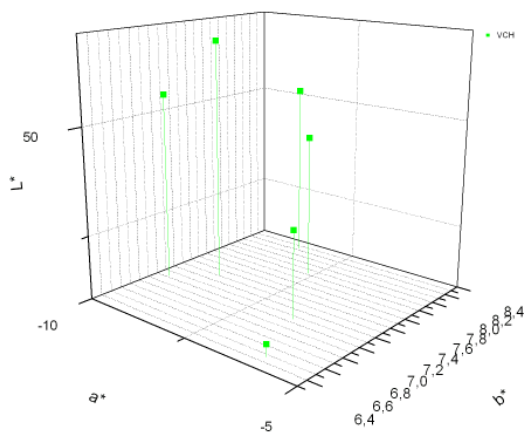
	L*	a*	b*
M 1	25,51	15,68	6,48
M 2	27,71	10,52	6,88
M 3	38,59	20,53	12,54
M 4	34,08	16,44	10,66
M 5	36,96	15,76	10,53
M 6	33,83	19,50	13,27
M 7	29,00	6,68	5,90

Figura 20. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni marrone (M). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni.



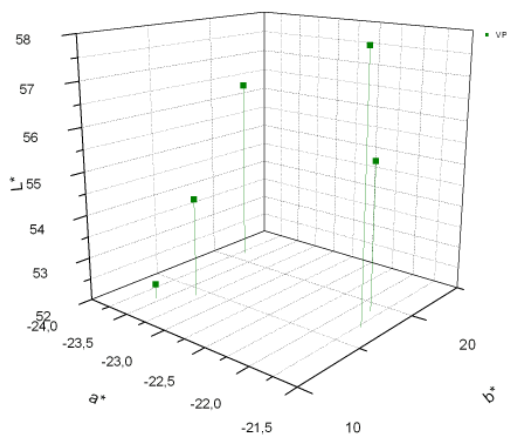
	L*	a*	b*
VG 1	53,45	-13,10	20,48
VG 2	47,46	-6,71	7,86
VG 3	58,19	-13,27	23,99
VG 4	62,92	-3,88	8,23

Figura 21. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni verde giallo (VG). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni.



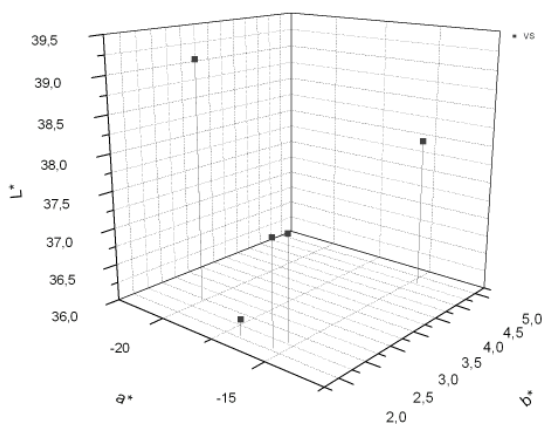
	L*	a*	b*
VCH 2	42,55	-5,98	6,47
VCH 3	50,89	-9,70	7,02
VCH 4	50,38	-8,66	8,23
VCH 5	53,34	-8,95	7,31
VCH 6	46,07	-6,54	7,05
VCH 7	48,81	-7,64	7,82

Figura 22. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni verde chiaro (VCH). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni.



	L*	a*	b*
VP 1	55,44	-21,83	18,95
VP 2	52,34	-23,55	12,46
VP 3	57,97	-21,71	16,99
VP 4	56,38	-23,70	21,00
VP 5	54,30	-23,31	14,24

Figura 23. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni verde prato (VP). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni.



	L*	a*	b*
VS 1	39,21	-20,01	2,44
VS 3	36,22	-16,88	2,04
VS 4	37,38	-15,42	2,05
VS 5	38,03	-14,72	4,79

Figura 24. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni verde scuro (VS). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni.

E' perciò possibile ipotizzare che il tenore in rame della tessera influisca sulla tonalità del colore del vetro, aumentando o diminuendo il valore di a^* e quindi collocando il campione in analisi più spostato verso la regione del verde o del rosso rispettivamente. Gli opacizzanti presenti in entrambe le categorie cromatiche sono stannati di calcio.

- **Tessere Blu, Blu Scuro e Blu Opaco**

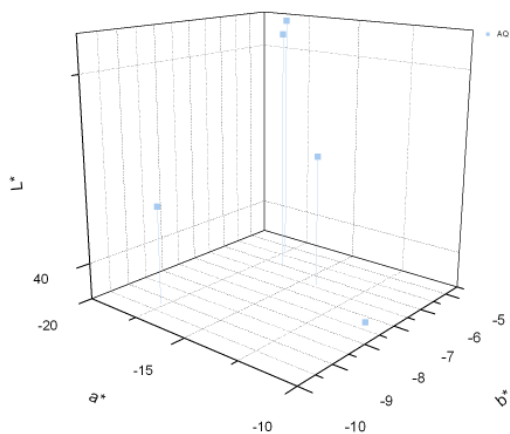
I campioni blu (B, Figura 27), blu scuro (BS, Figura 28) e blu opaco (BO, Figura 29) formano nello spazio individuato dal grafico CIELAB nuvole di punti ben definite e perfettamente sovrapponibili tra loro. Gli intervalli delle coordinate colorimetriche sono infatti coincidenti per le tre categorie cromatiche: le tessere blu presentano valori di a^* compresi tra -1,93 e 0,65, di b^* compresi tra -15,45 e 2,48 e di L^* compresi tra 25,48 e 35,49; le tessere blu scuro presentano valori di a^* compresi tra -0,79 e 0,76, di b^* compresi tra -6,92 e -1,00 e di L^* compresi tra 21,55 e 35,55; le tessere blu opaco presentano valori di a^* compresi tra -1,47 e 6,44, di b^* compresi tra -24,98 e -9,47 e di L^* compresi tra 30,86 e 38,89. Questo è probabilmente dovuto al fatto che le tessere appartenenti ai tre gruppi sono chimicamente molto simili e in tutte le tre categorie cromatiche il colore è dovuto alla presenza di cobalto, che può determinare colorazioni molto intense anche se presente in percentuali minime. Per quanto riguarda gli opacizzanti, non è possibile in questo caso fare delle distinzioni, in quanto solamente nella categoria cromatica BO si può riscontrare la presenza di antimonio di calcio.

- **Tessere Azzurre**

Le tessere della categoria cromatica dell'azzurro (AZ) individuano nello spazio CIELAB un andamento bimodale (Figura 30). I valori a^* e b^* presentano intervalli ridotti (rispettivamente compresi tra -5,89 e -3,65 e tra -8,57 e -4,19) e anche dal punto di vista chimico e tessiturale le tessere risultano confrontabili tra loro. Il gruppo AZ risulta suddiviso in due sottogruppi se si considera la coordinata L^* . Confrontando i dati colorimetrici con le analisi SEM si può notare che i campioni meno "luminosi" sono quelli che contengono percentuali minori di opacizzanti (antimonio di calcio) che essendo incolore non determinano un cambiamento della tonalità del colore delle tessere ma esclusivamente una diminuzione del valore di L^* .

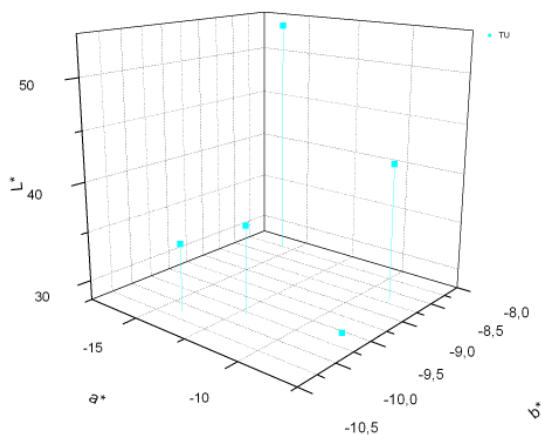
- **Tessere Celeste**

Le tessere della categoria cromatica del celeste (CE, Figura 31) formano nello spazio CIELAB un gruppo ben definito. Tali campioni presentano valori di a^* compresi tra -15,05 e -9,80, di b^* compresi tra -1,14 e -3,61 e di L^* compresi tra 48,08 e 58,85. Tali campioni sono infatti omogenei dal punto di vista chimico e tessiturale. Il colore delle tessere CE è attribuibile alla presenza di rame (in concentrazioni pari all'1,0% in CuO), mentre l'opacità delle tessere è determinata dalla presenza di antimonio di calcio. La coordinata colorimetrica L^* è legata alla concentrazione degli inclusi opacizzanti presenti nelle tessere, individuati, grazie alle indagini SEM, con percentuali minori nelle tessere CE2 e CE4 rispetto agli altri campioni di questa categoria cromatica.



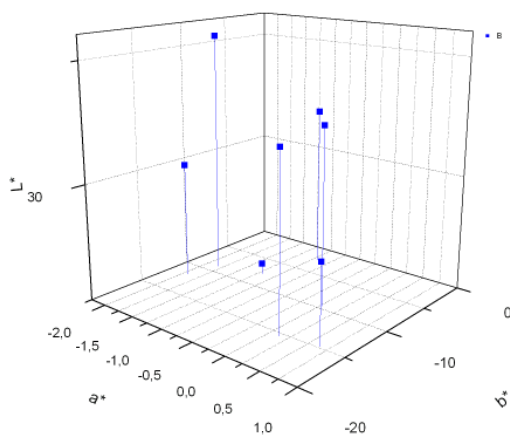
	L*	a*	b*
AQ 1	45,94	-17,53	-5,30
AQ 2	45,71	-16,56	-6,07
AQ 3	39,07	-10,81	-7,32
AQ 5	41,67	-17,68	-9,23
AQ 6	42,66	-14,31	-6,41

Figura 25. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni acquamarina (AQ). A destra sono riportate le coordinate $L^*a^*b^*$ dei singoli campioni.



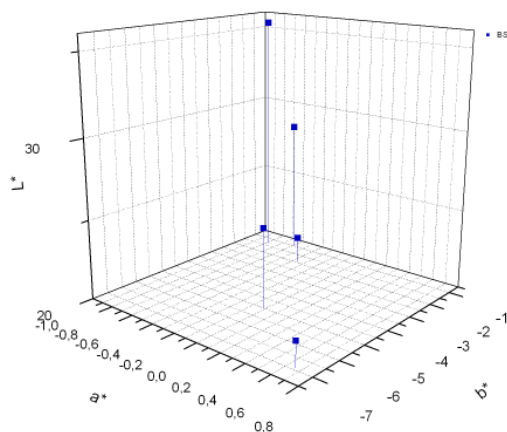
	L*	a*	b*
TU 1	53,09	-15,58	-8,25
TU 2	36,93	-12,12	-9,80
TU 3	28,07	-8,58	-9,54
TU 4	34,86	-14,10	-10,14
TU 5	41,89	-8,85	-8,69

Figura 26. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni turchese (TU). A destra sono riportate le coordinate $L^*a^*b^*$ dei singoli campioni.



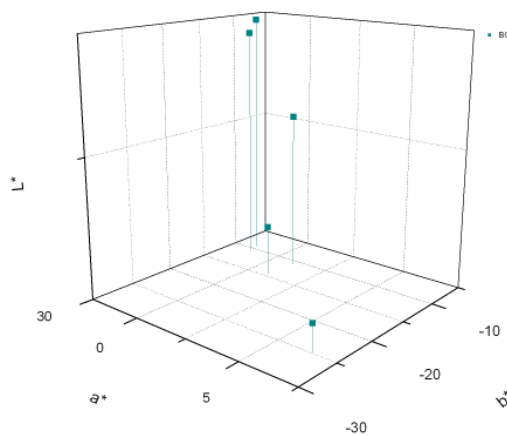
	L*	a*	b*
B 1	32,06	-0,94	-2,48
B 2	30,07	-1,93	-11,82
B 3	25,48	-1,19	-7,77
B 4	28,38	0,65	-14,84
B 5	32,60	0,02	-9,62
B 6	32,44	0,15	-15,45
B 7	35,49	-1,81	-8,97

Figura 27. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni blu (B). A destra sono riportate le coordinate $L^*a^*b^*$ dei singoli campioni.



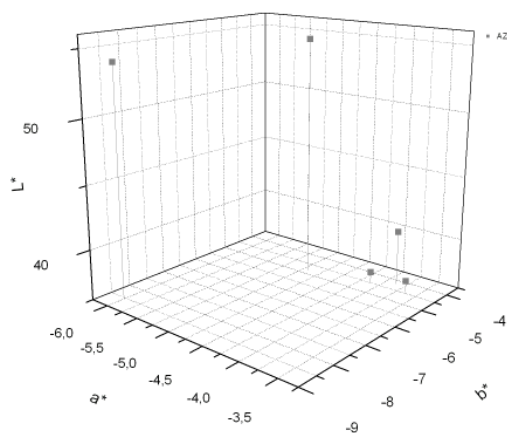
	L*	a*	b*
BS 1	25,05	-0,01	-5,04
BS 2	21,55	0,66	-6,92
BS 3	21,67	-0,36	-1,92
BS 4	28,59	-0,59	-1,00
BS 5	35,55	-0,79	-1,31

Figura 28. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni blu scuro (BS). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni.



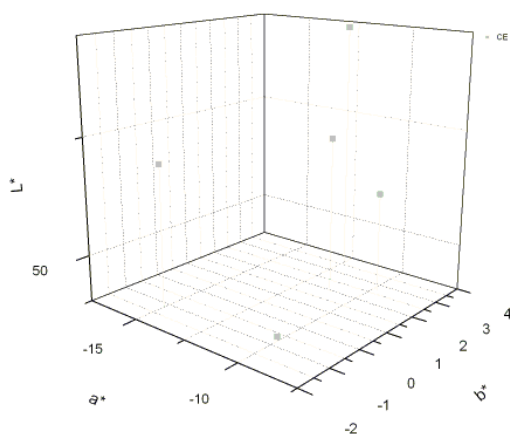
	L*	a*	b*
BO 1	30,96	6,44	-24,88
BO 2	38,47	-1,30	-10,88
BO 3	38,89	-1,47	-9,37
BO 4	31,82	0,95	-14,58
BO 5	35,66	1,05	-10,92

Figura 29. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni blu opaco (BO). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni.



	L*	a*	b*
AZ 1	40,38	-3,86	-4,19
AZ 2	36,92	-3,65	-4,44
AZ 3	36,96	-4,10	-4,53
AZ 5	54,07	-5,99	-8,57
AZ 6	54,96	-4,93	-4,84

Figura 30. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni azzurro (AZ). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni.



	L*	a*	b*
CE 1	58,85	-12,49	3,61
CE 2	54,05	-15,06	-1,14
CE 3	54,62	-11,34	2,08
CE 4	48,08	-10,12	-0,71
CE 5	52,32	-9,80	2,69

Figura 31. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni celeste (CE). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* dei singoli campioni.

Conclusioni

Le indagini condotte sulle tessere colorate provenienti da Padova hanno permesso di identificare gli agenti cromofori presenti nei campioni, individuando la presenza di specifiche fasi cristalline pigmentanti solide e ioni cromofori a vario stato di ossidazione.

Le analisi chimiche e spettroscopiche hanno messo in evidenza come il **ferro** sia lo ione cromoforo delle tessere giallo trasparente (GTR) e i campioni caratterizzati dalle tonalità più chiare di verde (VCH) presente presumibilmente come Fe^{3+} nel primo caso e alla co-presenza di Fe^{2+} e Fe^{3+} nel secondo.

Il **manganese** è il responsabile delle colorazioni rosa e viola delle categorie cromatiche NC, NS e PR, e la diversa intensità delle colorazioni è strettamente collegata al tenore di MnO presente nei campioni, che raggiunge il 2,00 peso% nelle tessere viola, mentre è presente con tenori inferiori a 1,5 peso% nei campioni rosa. Lo stato di ossidazione del manganese riscontrato nelle tessere è diverso dal 2+ e dal 3+, in quanto il primo non è cromoforo e il secondo non è stato riscontrato dalle analisi colorimetriche realizzate sulle tessere.

Il **rame**, a seconda dello stato di ossidazione con cui è presente nelle tessere, determina l'assunzione di tonalità molto diverse del vetro. Se presente come rame metallico causa una colorazione rossa (tessere RO e M), se come cuprite una colorazione arancione (tessere AV) e come ione Cu^{2+} una colorazione turchese (tessere AQ, TU e CE). Nei campioni verdi (VP, VG, VS), dove il rame è stato riscontrato come ione Cu^{2+} , il colore è dovuto all'interazione fisica con l'eventuale Fe^{3+} (giallo) o, qualora presente, con l'antimoniato di piombo. Le analisi XAS condotte sui campioni contenenti rame hanno evidenziato la presenza di quantitativi di Cu^{2+} compresi tra il 26 e il 55% del Cu totale presente nelle tessere acquamarina, turchesi e verdi. I tenori maggiori di Cu^{2+} sono stati riscontrati nei campioni caratterizzati da tonalità più intense, confermando come esso sia l'effettivo ione cromoforo del vetro.

Il **cobalto** è il responsabile della colorazione blu dei campioni AZ, B, BO, BS in cui è presente con concentrazioni generalmente inferiori allo 0,2%.

Le analisi EPR, condotte sui campioni trasparenti, dopo lo sviluppo di un protocollo di standardizzazione, hanno permesso di quantificare i tenori di Fe^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} . Attualmente, non essendo ancora disponibili i risultati delle analisi colorimetriche su queste tessere, non è stato possibile relazionare i contenuti di tali cromofori alla pur debole colorazione di tali vetri.

Le indagini colorimetriche attualmente realizzate sulle 111 tessere opache della campionatura hanno fornito importanti informazioni relative allo stato di ossidazione degli elementi cromofori presenti nelle tessere indagate.

Dagli spettri dei campioni acquisiti in luce riflessa sono state ricavate le coordinate CIELAB del colore delle tessere analizzate, permettendo così di parametrizzare il colore di ciascuna categoria cromatica di vetro musivo del Sacello di San Prosdocimo.

Da una dettagliata analisi delle coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$ e dei dati chimici spettroscopici e diffrattometrici sono state individuate strette correlazioni tra le caratteristiche chimico-fisiche e mineralogiche del materiale e gli effetti cromatici che lo caratterizzano. Le coordinate colorimetriche sono infatti influenzate sia dalla tipologia di opacizzante presente (antimoniato di piombo o antimoniato di piombo e stagno nelle tessere gialle e verdi gialle) che alla sua abbondanza relativa (diverse percentuali di antimoniato di calcio nelle tessere bianco opaco e celesti). Inoltre si è notata una corrispondenza tra le coordinate cromatiche e la concentrazione di ione cromoforo nel vetro delle tessere.

Le indagini colorimetriche assumono un ruolo sempre più significativo nell'ambito dell'archeometria grazie alla non distruttività dell'indagine ed al fatto che, data la maneggevolezza della strumentazione, permettono di condurre misure *in situ*.

È tuttavia da considerare che una mera applicazione al mosaico vitreo, viste le complessità composizionali (colore, opacità, disomogeneità, ecc.) evidenziate in questo lavoro sistematico, è poco significativa se non riferita a standard specifici.

Seppure il lavoro di comparazione sistematica non venga qui totalmente portato a termine, vista la vastità delle problematiche affrontate, è assolutamente rilevante mettere in evidenza come dai risultati acquisiti trasparano nette relazioni colore-composizione-tessitura e ciò è alla base di un razionale utilizzo delle misure colorimetriche sul materiale musivo vitreo.

Bibliografia

- Ankudinov A., Ravel B., Rehr J., Conradson S., 1998, *Phys. Rev.*, **B58**, 7565-7566.
- Arletti R., Ciarallo A., Quartieri S., Sabatino G., Vezzalini G., 2006, *Archaeometric analyses of game counters from Pompeii*, in Maggetti M., Messiga B. (eds.), *Geomaterials in Cultural Heritage*, Geological Society, London, Special Publication, 257, 175-186.
- Bacci M., Corallini A., Orlando A., Picollo M., Radicati B., 2007, *J. Cult. Herit.*, **8**, 235-241.
- Bamford C.R., 1977, *Colour Generation and Control in Glass*, Glass Science and Technology **2**, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Bearden J.A., Burr A.F., 1967, *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 125-142.
- Freestone I.C., Bimson M., Buckton D., 1990, *Compositional categories of Byzantine glass tesserae*, in *Annales du 11e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du verre*, Bâle, 29 août-3 septembre 1988, IAHV, Amsterdam, 271-281.
- Gliozzo E., Santagostino Barbone A., D'Acapito F., Turchiano M., Turbanti Memmi I., Volpe G., 2009, *Archaeometry*, DOI: 10.1111/j.1475-4754.2009.004393.x.
- Gratuze B., Soulier I., Blet M., Vallauri M., 1996, *De l'origine du cobalt: du verre a la ceramique*, *Revue d'Archeometrie*, **20**, 77-94.
- Henderson J., 2003, *Localised production or trade? Advances in the study of cobalt blue and Islamic glasses in the Levant and Europe*, in *Patterns and process: a Festschrift in honor of Dr. E.V. Sayre*, ed. L. van Zelst, Smithsonian Institution Press, Washington DC, 227-245.
- Mirti P., Davit P., Gulmini M., 2002, *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**, 221-229.
- Newton R., Davison S., 1999, *Conservation of Glass*, Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Noll W., 1981, *Brit. Mus. Occas. Pap.*, **19**, 143-154.
- Ravel B., Newville M., 2005, *J. Synchrotron Radiat.*, **12**, 537-541.
- Rheren Th., 201, *Archaeometry*, **43**, 483-489.
- Scarinci G., Toninato T., Locardi B., 1977, *Vetri*, Quaderni di Chimica applicata, Milano.
- Shortland A.J., Eremin K., 2006a, *Archaeometry*, **43**, 581-603.
- Shortland A.J., Tite M.S., Ewart I, 2006, *Archaeometry*, **48**, 153-168.
- Tite M.S., Shortland A.J., 2003, *Archaeometry*, **45**, 285-312.
- Verità M., Profilo B., Vallotto M., 2002, *I mosaici della Basilica dei Santi Cosma e Damiano a Roma: studio analitico delle tessere vitree*, *Rivista della stazione sperimentale del Vetro*, **5**, 13-24.
- Warachim H., Rzechula J., Pielak A. 1985, *Ceram. Int.*, **11**, 103-106.
- Weil W.A., 1951, *Coloured Glass*, Society of Glass Technology, Sheffield.
- Wychoff R.W.G., 1965, *Crystal Structures*, Weyl-Interscience, New York.

7. I mosaici di S. Giustina e dei SS. Felice e Fortunato: due cicli paleocristiani a confronto

Introduzione

Uno scopo fondamentale della ricerca archeometrica è riconoscere la provenienza delle materie prime e cercare di risalire alle tecnologie utilizzate per la realizzazione dell'opera considerata. Tale obiettivo però non può dirsi raggiunto pienamente senza un inquadramento dei campioni analizzati in un contesto storico, culturale ed economico.

Questa occasione, nell'ambito del progetto di ricerca sullo studio del mosaico paleocristiano del Sacello di S. Prosdocimo, è stata offerta dalla Soprintendenza per il patrimonio storico, artistico ed etnoantropologico per le province di Verona, Vicenza e Rovigo e dall'Ufficio Beni Culturali della Diocesi di Vicenza, che hanno concesso l'autorizzazione di campionare 25 tessere dal mosaico del Sacello di Santa Maria Mater Domini, ubicato presso la Basilica dei SS. Felice e Fortunato a Vicenza. Il mosaico, a differenza di quello di Padova, è ancora *in situ* anche se ne sopravvivono purtroppo solo modesti lacerti. In particolare si sono conservati alcune parti di un fregio fitomorfo che circonda l'intero tiburio e la raffigurazione del leone di S. Marco in uno dei pennacchi della cupola.

Il mosaico vicentino è particolarmente importante per contestualizzare quello di S. Giustina, in quanto uniche testimonianze note dell'arte musiva paleocristiana in Veneto. Inoltre caratteristiche comuni riscontrabili nei due sacelli legano strettamente i due cicli musivi. La struttura architettonica che ospita i due mosaici è infatti perfettamente coincidente ed è rappresentata da un sacello a croce greca sormontato da una cupola che poggia su di un tiburio ottagonale. L'abside in entrambi i casi è circolare all'interno ed esagonale all'esterno come nella tradizione ravennate (Previtali, 1979). È anche importante sottolineare che la realizzazione dei due mosaici è avvenuta nello stesso arco temporale (VI secolo) e in due città limitrofe (Padova e Vicenza). Tutti questi aspetti permettono di legare strettamente il ciclo musivo padovano e quello vicentino e trarre possibili considerazioni relative alla provenienza delle materie prime e alle tecnologie utilizzate per la realizzazione del vetro nell'areale veneto durante il VI secolo sulla base di un confronto chimico, mineralogico e tessiturale delle tessere provenienti dalle due campionature.

7.1 Materiali e metodi

La campionatura delle tessere musive provenienti da Vicenza conta 25 campioni, di cui 6 presentano vetro trasparente incolore (1 tessera trasparente incolore, 3 tessere con lamina d'oro, 2 cartelline sciolte) mentre le altre sono state scelte in base a un confronto colorimetrico con le varie categorie cromatiche delle tessere del ciclo padovano.

Lo studio della tessitura delle tessere e delle eventuali fasi opacizzanti è stato condotto tramite spettrometria EDS, con il microscopio elettronico a scansione FEI Quanta 200 FEG ESEM, utilizzando le stesse condizioni analitiche adottate per la campionatura padovana.

La composizione chimica della matrice vetrosa delle tessere è stata ottenuta tramite EMPA in analogia con il protocollo analitico adottato per il mosaico padovano (vedi Capitolo 4).

Su ogni tessera sono stati effettuati 8 punti analisi di cui sono stati calcolati i valori medi e le relative deviazioni standard (i risultati sono riportati nell'Appendice 4).

Sulle tessere opache sono state inoltre realizzate analisi di tipo colorimetrico per ottenere la parametrizzazione del colore tramite l'utilizzo di coordinate CIELAB. La strumentazione utilizzata e le sue caratteristiche sono riportate nel Capitolo 6.

Per il riconoscimento delle fasi cristalline presenti come opacizzanti sono state eseguite analisi diffrattometriche utilizzando un diffrattometro Philips X'Pert PRO a geometria parafocalizzante Bragg-Brentano theta-theta (le caratteristiche dello strumento e le condizioni analitiche utilizzate sono riportate nel Capitolo 5).

Inoltre un incluso cristallino individuato in una tessera arancione è stato caratterizzato mediante un diffrattometro a cristallo singolo di tipo STOE STADI4 con un monocromatore in grafite, radiazione MoK_α usando un rivelatore CCD (Diffrazione Oxford) con range $5 \leq 2\theta \leq 85^\circ$ e 0.3° di ω -scan e tempo di esposizione di 15 s (le condizioni analitiche utilizzate per le misure sono riportate nel Capitolo 5).

Infine su 7 zirconi individuati tramite indagini SEM su 4 tessere della campionatura padovana e 3 tessere della campionatura vicentina sono state condotte analisi in catodoluminescenza (CL) presso il Dipartimento di Scienze della Terra di Milano utilizzando la microsonda elettronica Jeol JXA8200. Le condizioni analitiche impiegate sono state di 5 nA di corrente e 15 KV di voltaggio.

Il chimismo degli zirconi è stato identificato mediante microsonda elettronica CAMECA SX50 equipaggiata con quattro spettrometri in dispersione di lunghezza d'onda (WDS), utilizzando le condizioni analitiche riportate in Tabella 1. I conteggi sono stati convertiti in percentuale in peso di ossidi usando il programma di correzione PAP (CAMECA).

7.2 Risultati e discussione dei dati

7.2.1 La matrice vetrosa

Le analisi condotte sui campioni con vetro trasparente incolore hanno individuato strette analogie tra la campionatura padovana e quella vicentina.

Le tessere con lamina d'oro, le cartelline sciolte e la tessera con vetro trasparente incolore, sono costituite da vetro silico-sodico-calcico, con tenori in SiO_2 pari a $69,76 \pm 1,67$ % in peso, in Na_2O pari a $18,46 \pm 0,58$ % in peso e in CaO pari a $6,76 \pm 0,75$ % in peso.

Elemento rilevato	Emissione	Cristallo monocromatore	nA	kV	Tempo di acquisizione		Standard
					Picco (s)	Fondo (s)	
Si	$K\alpha$	TAP	20	20	30	15	Zirconio
P	$K\alpha$	PET	20	20	30	15	Apatite
Ca	$K\alpha$	PET	100	20	120	60	Apatite
Y	$L\alpha$	PET	100	20	240	120	YPO4
Zr	$L\alpha$	PET	20	20	20	10	Zirconio
Gd	$L\beta$	LIF	100	20	240	120	GdPO4
Dy	$L\beta$	LIF	100	20	240	120	DyPO4
Er	$L\alpha$	LIF	100	20	240	120	ErPO4
Yb	$L\alpha$	LIF	100	20	240	120	YbPO4
Hf	$M\alpha$	TAP	20	20	30	15	Silicato di Hf
Th	$M\alpha$	PET	100	20	480	240	ThO2
U	$M\alpha$	PET	100	20	480	240	UO2

Tabella 1. Condizioni analitiche utilizzate per l'esecuzione delle analisi sugli zirconi in microsonda elettronica.

I dati composizionali ottenuti hanno permesso di trovare significative relazioni con il due principali gruppi composizionali individuati per le tessere trasparenti provenienti da Padova (Capitolo 3).

Nel ciclo padovano sono stati individuati tre gruppi: il Gruppo 1 è composto da tessere prodotte con vetro di riciclo di epoca romana, il Gruppo 2 è costituito da tessere con composizione chimica comparabile al vetro HIMT (Freestone *et al.*, 2003a) diffuso in Europa a partire dal IV secolo; il Gruppo 3 è costituito da tessere con composizione chimica tipica a quella del vetro di produzione medievale. È interessante notare che, seppure a Vicenza non siano state riscontrate analogie con il Gruppo 3 di Padova, è significativo che per entrambi i cicli i rapporti numerici tra le tessere dei Gruppi 1 e 2 siano analoghi, infatti, circa l'80% delle tessere appartiene al gruppo 1 (per i campioni di Vicenza le tessere VI-AU1-2-3, VI-TR1 e la cartellina VI-CAR2) e il 20% al gruppo 2 (per i campioni di Vicenza la cartellina VI-CAR1). Solo tre campioni di S. Giustina appartengono al gruppo 3 e la bassa numerosità costituisce un ulteriore aspetto di comparabilità.

Questo risultato permette di delineare un analogo panorama di tipologie di materiali presenti nei due cicli musivi e supporta l'ipotesi di una realizzazione delle tessere in uno stesso contesto storico-culturale.

Il vetro delle tessere colorate di Vicenza presenta tenori di SiO_2 e di Na_2O compresi rispettivamente tra il 60 e il 70% in peso e il 14 e il 20% in peso. Nel grafico in Figura 1 sono riportati i valori medi di SiO_2 e di Na_2O e le relative deviazioni standard delle categorie cromatiche delle tessere provenienti da Padova e i valori di SiO_2 e di Na_2O misurati sui campioni di Vicenza.

È evidente che i tenori di SiO_2 e di Na_2O delle tessere vicentine ben si accordano con i vetri del ciclo padovano, in quanto si ha una generale sovrapposizione dell'area di interesse se non addirittura una coincidenza tra i contenuti di SiO_2 e di Na_2O tra i campioni appartenenti alla stessa categoria cromatica nelle due campionature, come nel caso delle tessere bianco opaco (BIOP), giallo opaco (GSO), verde giallo (VG) e blu scuro (BS).

Inoltre dal grafico si può anche notare come i campioni arancione (AV) e il campione marrone (M) si discostino dall'andamento generale, presentando tenori di SiO_2 e di Na_2O inferiori rispetto al resto della campionatura. Questa differenza è dovuta alla presenza di alti tenori di PbO (pari all'11,30 peso% per il campione VI-M1, all'14,21 peso% per il campione VI-AV1 e il 27,69 peso% per il campione VI-AV2, vedi Appendice 4), che va a sostituirsi al SiO_2 come formatore del reticolo. Tale caratteristica è riscontrabile anche tra le tessere AV di Padova, con le quali i campioni VI-AV vicentini presentano infatti una stretta correlazione. Anche i campioni marroni di entrambe le campionature sono caratterizzati da alti tenori di PbO, anche se, nella tessera vicentina la concentrazione di PbO è maggiore rispetto a quella riscontrata nei campioni dello stesso colore provenienti da Padova. La più elevata concentrazione di PbO si riflette sul minore quantitativo di SiO_2 che caratterizza la tessera VI-M1 rispetto agli altri campioni marroni.

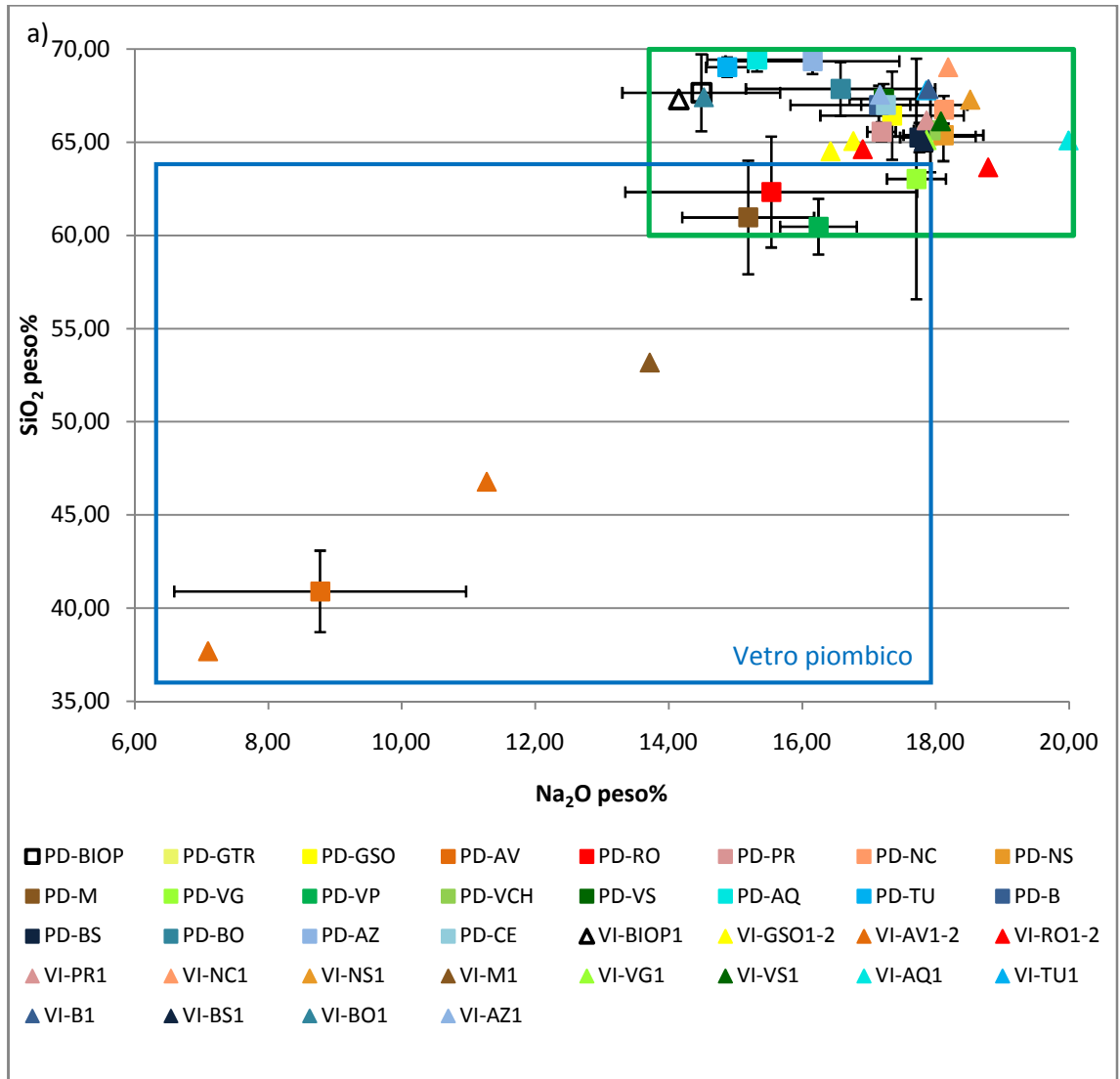
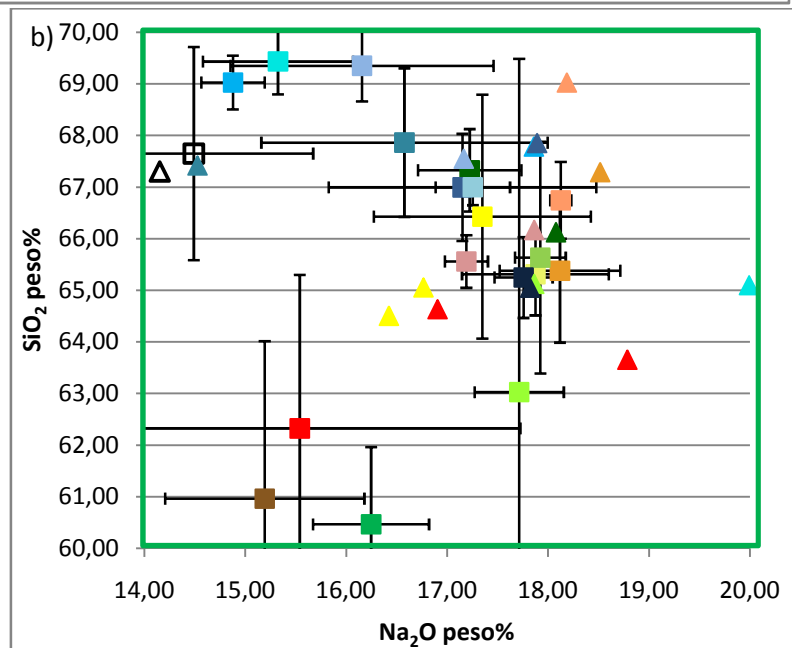


Figura 1. Contenuti medi di Na₂O e SiO₂ delle categorie cromatiche dei campioni colorati provenienti dal Sacello di S. Prodocimo, Padova (quadrato pieno), di cui sono riportate anche le deviazioni standard, e delle tessere del Sacello di S. Maria Mater Domini, Vicenza (triangolo pieno). I colori dei simboli sono convenzionalmente corrispondenti al colore delle tessere musive. È riportata in blu l'area dei vetri piombici individuata per i vetri padovani. Nel grafico (b) è riportato un ingrandimento del particolare compreso nell'area verde del grafico (a).



Il vetro delle tessere colorate è stato classificato, considerando solamente il contributo della matrice vetrosa ed escludendo gli elementi cromofori, secondo il metodo proposto da Fiori *et al.*, 2003, basato sul rapporto tra il contenuto percentuale di PbO e la somma dei contenuti percentuali dei principali formatori, fondenti e modificatori del reticolo vetroso (SiO₂, Na₂O e CaO).

Il vetro è considerato di tipo sodico-calcico se tale rapporto è minore di 0,01, sodico-calcico-piombico se compreso tra 0,01 e 0,1 e piombico se superiore a 0,1.

Applicando tale classificazione alle tessere musive vicentine (Tabella 2) è possibile notare che la maggior parte delle categorie cromatiche (10 complessivamente), presenta vetro di tipo sodico-calcico (porpora, nocciola scuro, blu, blu scuro, blu opaco, azzurro, nocciola chiaro, acquamarina, turchese, rosso opaco), quattro sono costituite da vetro sodico-calcico-piombico (verde scuro, giallo opaco, verde giallo, bianco opaco) e solo due da vetro piombico (arancione, marrone).

Tale classificazione evidenzia alcune differenze tra le due campionature in analisi (per le tessere di Padova vedi Capitolo 4). La campionatura vicentina evidenzia una generale diminuzione dei tenori di PbO presenti nelle tessere. Non rispetta questo andamento solo la categoria del bianco opaco: infatti la tessera VI-BIOP presenta l'1,79 ± 0,15 % in peso di PbO mentre le equivalenti tessere padovane raggiungono mediamente lo 0,39% in peso in PbO.

Il fondente utilizzato per la realizzazione delle tessere è il natron. Infatti, come si può vedere dal grafico riportato in Figura 2, dove le concentrazioni percentuali di MgO sono riportati ai contenuti di K₂O, tutti i campioni afferiscono al campo dei vetri al "natron" individuato da Lilyquist *et al.*, 1995. Alcuni dei campioni (tessere arancione) non rientrano in modo ottimale nell'intervallo di MgO e K₂O individuato dai vetri al natron, ma va comunque considerato che i limiti riportati da Lilyquist *et al.*, 1995 sono peculiari del vetro incolore.

Vetro silico-sodico-calcico		Vetro sodico-calcico-piombico		Vetro piombico	
Padova	Vicenza	Padova	Vicenza	Padova	Vicenza
PR	PR	VS	VS	AV	AV
NS	NS	GSO	GSO	M	M
B	B				
BS	BS		VG	VG	
BO	BO			VP	
AZ	AZ				
BIOP			BIOP		
CE	NC	NC			
GTR	AQ	AQ			
VCH	TU	TU			
	RO			RO	

Tabella 2. Confronto i vetri di Padova e di Vicenza secondo la classificazione proposta da Fiori *et al.*, 2003. In rosso sono riportate le categorie cromatiche presenti solo nella campionatura padovana e in verde le categorie cromatiche che presentano identità composizionale.

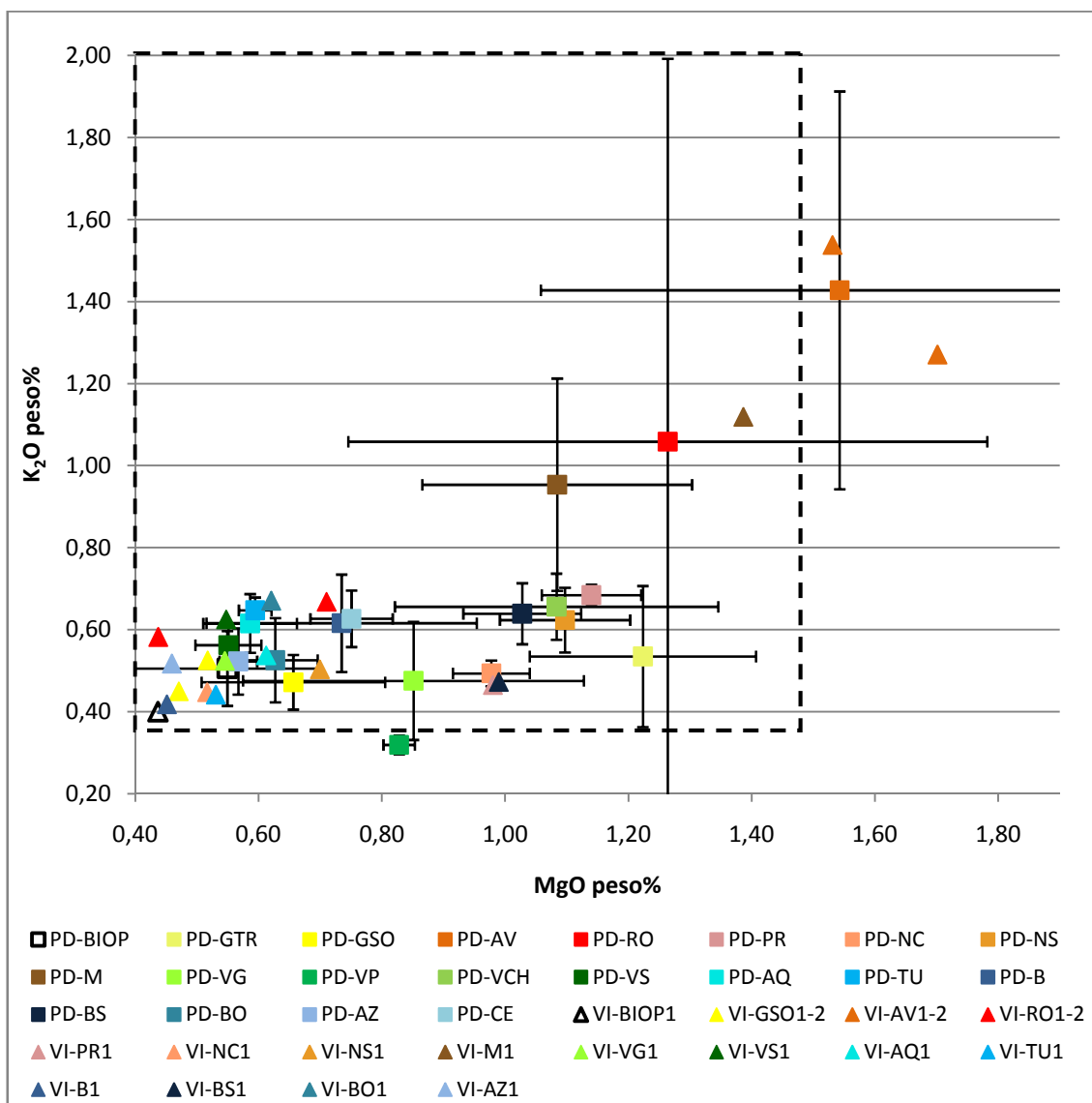


Figura 2. Contenuti medi di MgO e K₂O delle categorie cromatiche dei campioni colorati provenienti dal Sacello di S. Prosdocimo, Padova (quadrato pieno), di cui sono riportate anche le deviazioni standard, e delle tessere del Sacello di S. Maria Mater Domini, Vicenza (triangolo pieno). I colori dei simboli sono convenzionalmente corrispondenti al colore delle tessere musive. Il campo a tratteggio nero delimita il campo composizionale che caratterizza i vetri a natron, Lilyquist *et al.*, 1995.

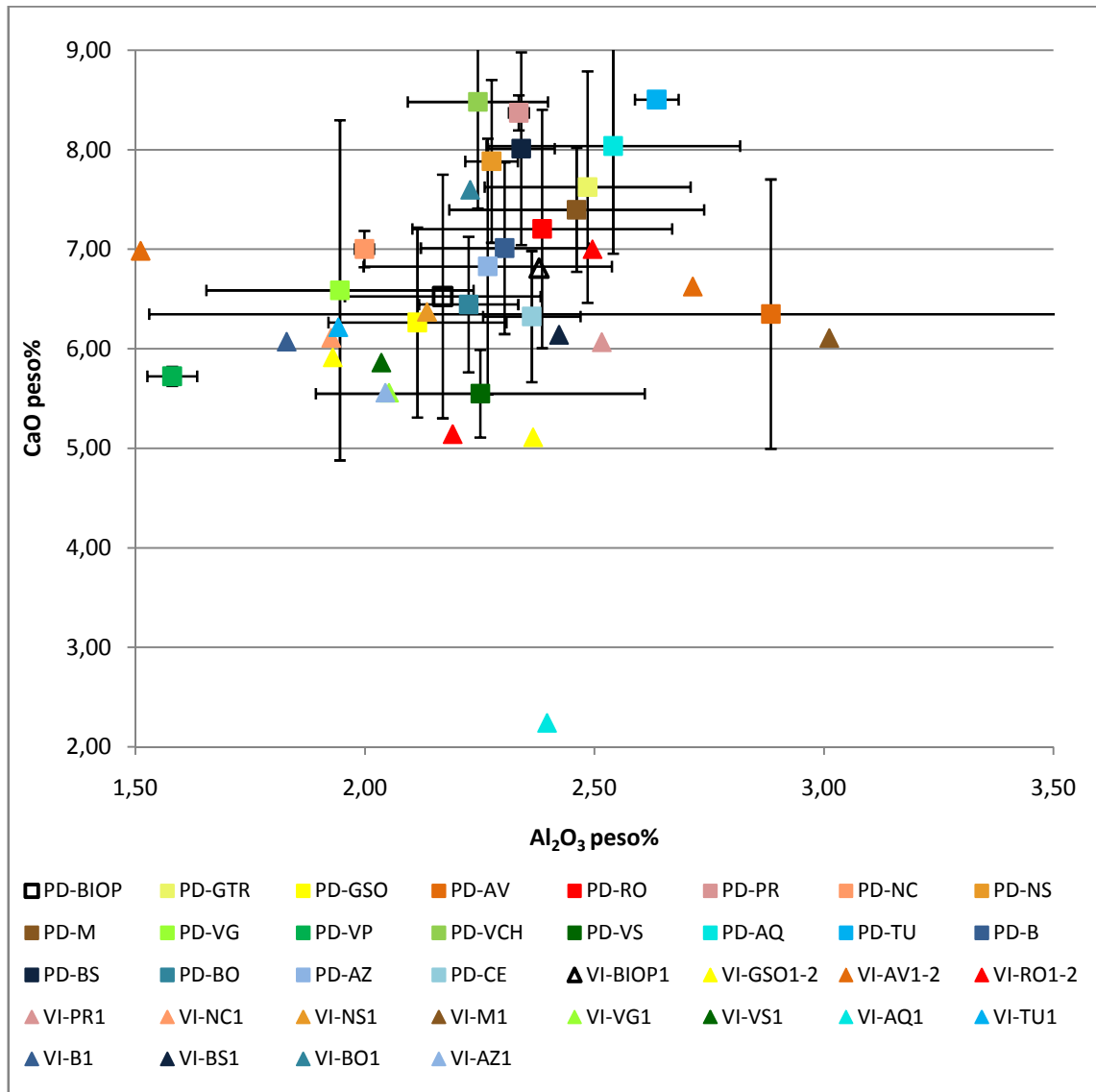


Figura 3. Contenuti medi di Al₂O₃ e CaO delle categorie cromatiche dei campioni colorati provenienti dal Sacello di S. Prodocimo, Padova (quadrato pieno), di cui sono riportate anche le deviazioni standard, e delle tessere del Sacello di S. Maria Mater Domini, Vicenza (triangolo pieno). I colori dei simboli sono convenzionalmente corrispondenti al colore delle tessere musive.

Anche i tenori di Al_2O_3 e di CaO delle tessere colorate di Vicenza sono compresi in un intervallo abbastanza ristretto i cui valori sono compresi rispettivamente tra 1,5 e 3,0% in peso e tra 5 e 8,5% in peso. In Figura 3 è possibile notare che i tenori di alluminio e di calcio riscontrati nelle tessere vicentine sono confrontabili con quelli presenti nei campioni di Padova. Si discosta fortemente dall'andamento delle altre tessere solo il campione VI-AQ1 che presenta tenori di CaO inferiori rispetto a tutte le altre tessere indagate. Le conseguenze della bassa concentrazione di CaO di tale campione sono discusse nel paragrafo 7.2.2.

Inoltre, come già riscontrato analizzando i rapporti tra SiO_2 e Na_2O , ancora una volta è possibile rilevare una diretta corrispondenza tra i campioni bianco opaco (BIOP), giallo opaco (GSO), verde giallo (VG) e arancione (AV) delle due campionature in analisi.

7.2.2 Gli opacizzanti

Vengono di seguito riportate le tipologie di opacizzanti riscontrate nelle tessere musive di Vicenza. Il paragrafo è mirato alla descrizione degli inclusi individuati e al confronto tra la campionatura vicentina e quella padovana. Per una caratterizzazione puntuale degli opacizzanti, dei loro processi di formazione e delle condizioni necessarie per la loro produzione si rimanda al Capitolo 5.

- Antimoniato di Calcio

L'antimoniato di calcio è la fase opacizzante più diffusa nella campionatura di Vicenza.

La sua presenza è stata individuata, tramite indagini SEM/BSE e XRPD (Appendice 5), in 6 categorie cromatiche e nello specifico nelle tessere bianco opaco (VI-BIOP), turchese (VI-TU), blu (VI-B), blu opaco (VI-BO), azzurro (VI-AZ) e porpora (VI-PR).

Le analisi XRPD hanno messo in evidenza nei campioni indagati la presenza della fase esagonale dell'antimoniato di calcio (CaSb_2O_6) indicatrice del raggiungimento di temperature pari o superiori ai 1094 °C durante il processo di fusione volto alla realizzazione del vetro.

L'antimoniato di calcio è presente con concentrazioni diverse a seconda del colore delle tessere. I quantitativi maggiori sono riscontrabili nella tessera VI-BIOP1 (Figura 4a) e nella tessera VI-BO1, mentre i campioni VI-TU1 (Figura 4b), VI-B1, VI-AZ1 e VI-PR1, presentano una minore concentrazione di opacizzanti.

Gli inclusi presentano generalmente un abito euedrale (Figura 4c), chiara evidenza del processo di neoformazione di tali cristalli e dell'assenza di rifusione ad alta temperatura. Ciò permette di ipotizzare che tutte le tessere ad antimoniato di calcio provenienti da Vicenza siano state realizzate con trattamenti termici analoghi e mediante un processo di fusione unico che non ha richiesto l'intervento di ulteriori trattamenti.

Le categorie cromatiche di Vicenza in cui è stato possibile identificare tale tipologia di opacizzanti sono più numerose rispetto a quelle di Padova. Nella campionatura padovana, infatti, le tessere turchese sono caratterizzate dalla presenza di cassiterite, mentre le tessere porpora non presentano un'unica tipologia di inclusioni opacizzanti. Il maggiore utilizzo di antimoniato di calcio permette di avanzare due ipotesi. Le tessere musive vicentine potrebbero essere state realizzate in un periodo leggermente antecedente rispetto a quello delle tessere di Padova in quanto a partire dal IV secolo gli antimoniati di calcio cominciano ad essere sostituiti dall'impiego di cassiterite (Tite *et al.*, 2008 e riferimenti all'interno) oppure l'utilizzo degli antimoniati di calcio continua

anche durante il VI secolo, periodo in cui la cassiterite doveva essere utilizzata come opacizzante solo sporadicamente.

- Brizziite

La brizziite (NaSbO_3) è il minerale opacizzante che caratterizza la tessera acquamarina campionata a Vicenza (VI-AQ1). Si tratta di una fase che generalmente è caratteristica di alterazioni che interessano i giacimenti di antimonio, individuata presso le miniere di Cetine in Toscana (Olmi *et al.*, 1995).

L'antimoniato di sodio è disperso omogeneamente su tutto il vetro della tessera in analisi (Figura 5a) e la forma euedrale dei cristalli individuati (Figura 5b) permette di ipotizzare che si tratti di un opacizzante di tipo secondario.

Il ritrovamento di brizziite nella tessera VI-AQ1 tramite indagini XRPD (Appendice 5) è giustificato dal fatto che il vetro di tale tessera è caratterizzato dalla presenza di tenori di CaO molto bassi (pari al $2,24 \pm 0,08\%$ in peso), mentre la percentuale relativa di Na_2O è leggermente superiore rispetto a quella delle altre tessere (Figura 1 e Figura 3). La bassa concentrazione di CaO in questo campione determina da un lato la particolare fragilità del vetro della tessera VI-AQ1, che come si può notare dall'immagine riportata nell'Appendice 1, appare caratterizzata dalla presenza di numerose fratture, e, dall'altro, la formazione di antimoniato di sodio in quanto il CaO presente nel vetro è insufficiente per permettere la precipitazione dei "tradizionali" antimoniati di calcio. La temperatura di formazione della brizziite è più bassa rispetto a quella necessaria per la formazione di antimoniato di calcio e si colloca in un intervallo che va dai 750 agli 860 °C (Ramírez-Meneses *et al.*, 2007).

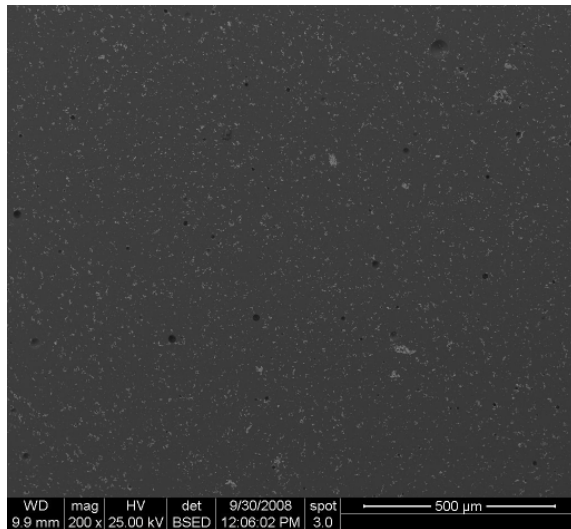
- Antimoniato di Piombo

L'antimoniato di piombo è stato individuato come agente opacizzante e pigmentante, mediante indagini SEM e XRPD (Appendice 5) in 4 categorie cromatiche delle tessere vicentine, e specificatamente nelle tessere giallo opaco (VI-GSO1-2), nella tessera verde giallo (VI-VG1), nella tessera verde scuro (VI-VS1) e nella tessera nocciola chiaro (VI-NC1).

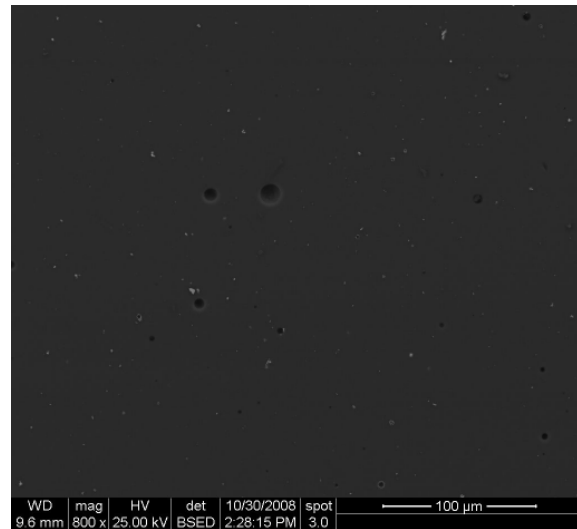
Nei campioni giallo opaco l'antimoniato di piombo è uniformemente disperso in tutta la matrice vetrosa (Figura 6a), mentre nei campioni verde giallo e verde scuro gli opacizzanti sono concentrati nelle bande del vetro più ricche in piombo. Nei campioni giallo opaco l'antimoniato di piombo si presenta in cristalli euedrali (Figura 6c) mentre nei campioni verde giallo, verde scuro e nocciola chiaro l'antimoniato di piombo presenta cristalli anedrali. Tale differenziazione può rispecchiare la presenza di diverse tecnologie di produzione tra le categorie cromatiche in analisi. In particolare la presenza di cristalli anedrali permette di sostenere l'ipotesi che l'antimoniato di piombo sia un opacizzante di tipo primario, aggiunto al fuso vetroso in fase di produzione.

La sua provenienza può avere diverse origini: l'antimoniato di piombo può infatti essere reperito in natura come bindheimite (Mass *et al.*, 1998) o può derivare dal processo di purificazione dell'argento come litargirio particolarmente ricco in antimonio (Mass *et al.*, 2002), oppure essere opportunamente sintetizzato a partire da galena e stibnite (Shortland, 2002).

a)



b)



c)

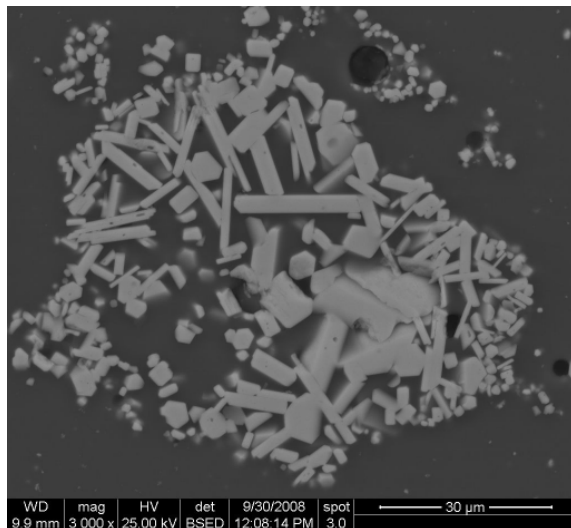
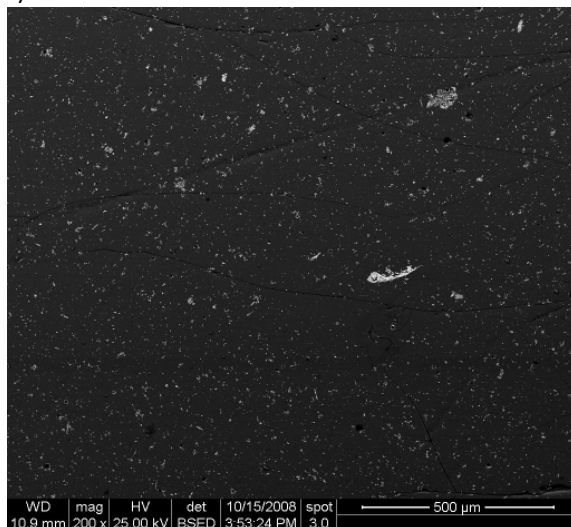


Figura 4. Immagini SEM/BSE delle tessere VI-BIOP 1(a-c), e VI-AZ1 (b). Nelle immagini (a) e (b) è possibile notare la presenza, con diverse concentrazioni, di inclusioni di dimensione micrometrica di antimoniato di calcio. Nella figura (c) si riconoscono cristalli di antimoniato di calcio, precipitati nel fuso vetroso con abito euedrale.

a)



b)

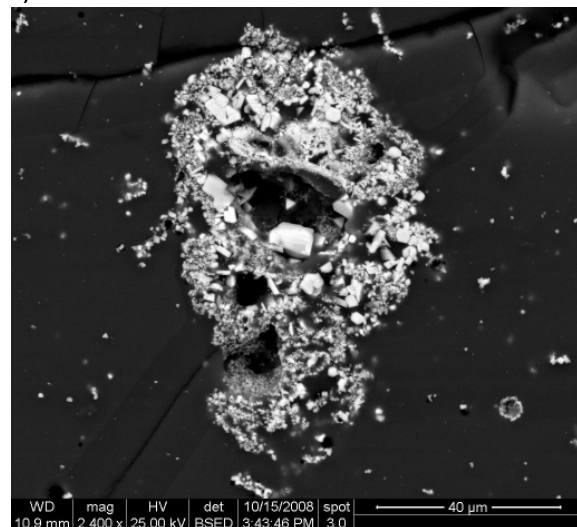


Figura 5. Immagini SEM/BSE della tessera VI-AQ1. Nell'immagine (a) è possibile notare la presenza di numerosi inclusioni di dimensione micrometrica di antimoniato di sodio, (NaSbO_3 , brizziite) diffusi in tutta la matrice vetroso. Nella figura (b) si riconoscono cristalli euedrali di brizziite, precipitati dal fuso vetroso.

L'ipotesi dell'utilizzo di materie prime con diversa provenienza è supportata anche dall'individuazione, mediante analisi spettrometriche SEM/EDS, di tracce di ferro negli antimoniati di piombo delle tessere VI-VS1 e VI-NC1.

I cristalli euedrali individuati nei campioni giallo opaco permettono invece di ipotizzare che gli antimoniati di piombo siano una fase di neoformazione precipitata nella matrice vetrosa durante il processo di fusione del vetro.

Il colore del vetro delle tessere è strettamente legato alla forte pigmentazione gialla degli antimoniati di piombo e, nel caso delle tessere caratterizzate da colore verde, alla colorazione dell'opacizzante si aggiunge l'effetto ottico della colorazione blu del rame presente come Cu^{2+} (vedi Paragrafo 7.2.3).

Le categorie cromatiche delle tessere di Vicenza in cui è possibile individuare tale tipo di opacizzante rispecchia la casistica dei campioni di Padova, con l'eccezione della tessera nocciola chiaro. Il campione VI-NC1 è caratterizzato dalla presenza sporadica di antimonato di piombo con tracce di ferro, responsabile anche della colorazione del vetro della tessera in quanto le misure EMPA eseguite non hanno evidenziato la presenza di ioni cromofori (Appendice 3).

-Cassiterite

A differenza della campionatura padovana, dove 3 categorie cromatiche (nocciola chiaro, acquamarina e turchese) sono caratterizzate dalla presenza di cassiterite, nelle tessere di Vicenza tale opacizzante è presente solo nel campione VI-BS1. Gli inclusi cristallini di SnO_2 sono presenti solo sporadicamente nel vetro della tessera in analisi, con dimensioni micrometriche. La presenza di cassiterite è un forte indicatore archeometrico, in quanto inclusi a base di stagno cominciano a diffondersi in Italia e ad essere utilizzati in particolare in vetri musivi a partire dal V secolo. Il ritrovamento sporadico di tale tipologia anche nella campionatura vicentina indica che le tessere per il mosaico della Basilica dei Santi Felice e Fortunato è stato realizzato, come quello di Padova, in un periodo di "transizione", fase di passaggio tra la "vecchia" tecnologia dell'età romana e di quella che comincia a svilupparsi ed entrerà a pieno regime nel corso del Medioevo.

-Rame

Il rame è presente come opacizzante, e al contempo come fase colorante, nelle tessere arancioni, rosse e marroni della campionatura di Vicenza.

Dalle indagini SEM/EDS e dalle analisi XRPD è stato possibile identificare la presenza di cuprite nelle tessere arancioni (Figura 8a) e di rame metallico nelle tessere rosse e marroni (Figura 8c). Le dimensioni degli inclusi sono in entrambi i casi generalmente inferiori al μm e precipitano come particelle uniformemente disperse nel vetro. Le tessere marroni si distinguono da quelle rosse in quanto le prime sono caratterizzate da particelle di rame metallico di dimensioni superiori. Nel vetro rosso infatti il rame precipita con dimensioni inferiori ai 150 nm, mentre il vetro marrone è caratterizzato da particelle di rame con dimensioni superiori ai 150 nm.

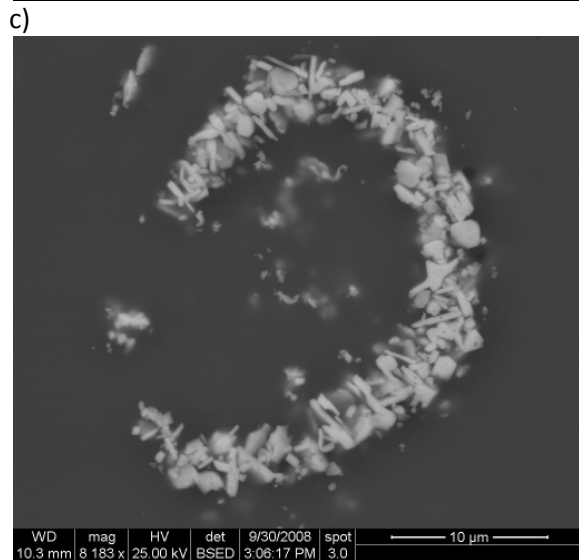
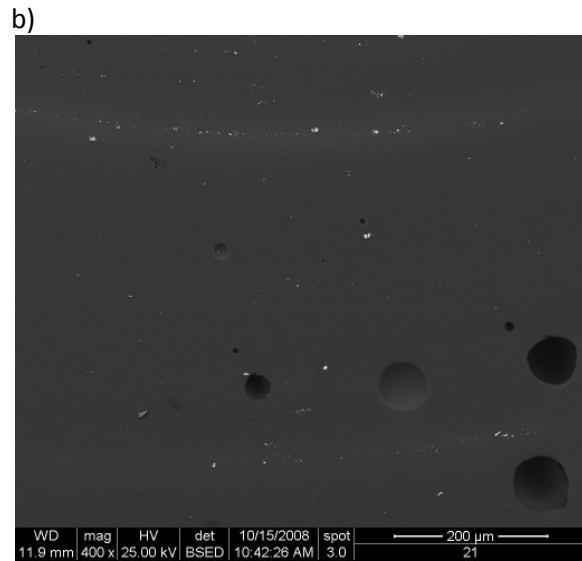
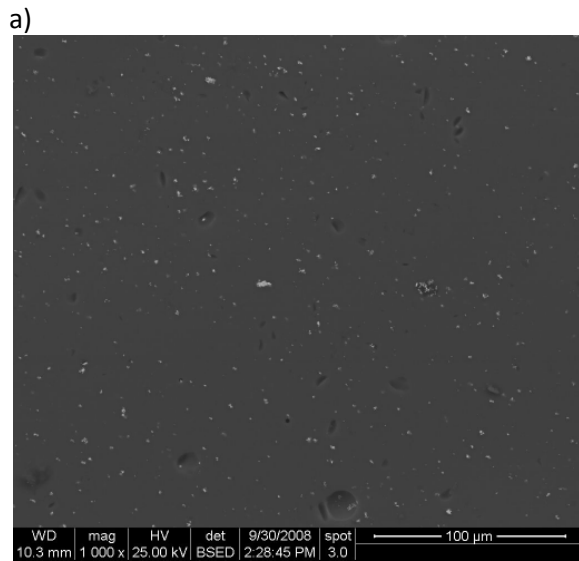


Figura 6. Immagini SEM/BSE delle tessere VI-GSO1 (a), VI-VS1 (b) e VI-GSO2 (c). Nelle immagini a e b è possibile notare la presenza di numerosi inclusioni di dimensione micrometrica di antimoniato di piombo uniformemente dispersi nella matrice vetrosa nell'immagine (a), e concentrati nelle bande del vetro più ricche in PbO nell'immagine (b). Nella figura (c) si riconoscono cristalli di antimoniato di piombo, precipitati nel fuso vetroso con abito euedrale.

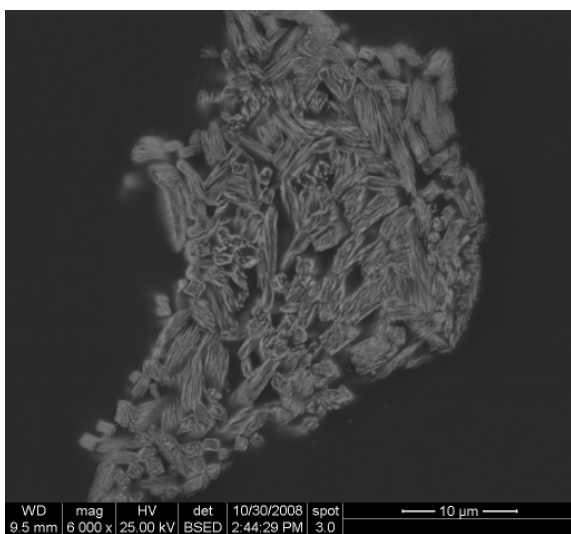


Figura 7. Immagine SEM/BSE della tessera VI-BS1. È possibile notare la presenza di un'inclusione di dimensione micrometrica costituita da ossido di stagno.

Nella tessera arancione VI-AV2 è comune la presenza di inclusi costituiti da wollastonite (Figura 8b), fase di neoformazione precipitata durante il raffreddamento del vetro, che permette di identificare la minima temperatura raggiunta durante la produzione e che deve essere compresa tra i 900 e i 1000°C. La presenza di tale minerale sta ad indicare che nel vetro è in atto un processo di devitrificazione che il relativamente basso quantitativo di PbO presente in questo campione (14,21 peso%) non è riuscito a contrastare. Come sostenuto da Freestone, 1987, infatti, il piombo oltre a favorire la crescita delle particelle di rame nella matrice vetrosa e ottimizzare il colore del vetro aumentandone la brillantezza e migliorandone la lavorabilità, dovrebbe ridurre la tendenza del vetro alla devitrificazione.

L'identificazione mediante indagini SEM/BSE di inclusi a base di stagno la cui fase non è stato possibile identificare (Figura 8d), nelle tessere rosse e marroni permette di legare la presenza di rame all'utilizzo di scorie o di scarti della lavorazione del bronzo. Inoltre l'elevato tenore di SnO₂, presente nella tessera marrone, supporta l'ipotesi che stagno metallico sia stato aggiunto al vetro con funzione di riducente per facilitare la precipitazione dei cristalli di rame nel fuso vetroso (Shugar, 2000), come già ipotizzato per le tessere marroni e rosse di Padova.

Il campione VI-AV2 è caratterizzato dalla presenza di bande di colore rosso e arancione (Appendice 1), le prime colorate e opacizzate dalla presenza di rame metallico, mentre le seconde da cuprite. La compresenza di rame con stati di ossidazione che necessitano di processi produttivi diversi tra loro è evidenza della realizzazione preliminare dei vetri e della loro miscelazione in un secondo momento per l'ottenimento delle tessere. Tale lavorazione è stata riscontrata anche in due campioni padovani (AV1 e AV5).

Le tessere opacizzate e colorate grazie alla presenza di rame provenienti dalla campionatura vicentina sono confrontabili con quelle di Padova.

-Clinopiroseni

In una tessera arancione (VI-AV1), sono stati individuati inclusi euedrali precipitati nel fuso vetroso e identificati, tramite analisi XRSCD, come clinopiroseni calcici di composizione Di₈₀Ae₂₀ e caratterizzati da una temperatura allo stato sub-solido di circa 1250°C (Figura 9).

Le analisi effettuate hanno permesso di individuare una corrispondenza chimico-cristallografica tra gli inclusi riconosciuti nella tessera VI-AV1 e quelli individuati nella tessera AV4 di Padova (Vedi Paragrafo 5.2.6).

Il ritrovamento di tale tipologia di incluso in tessere provenienti dalle due campionature in analisi è particolarmente significativo, in quanto oltre ad indicare con precisione la minima temperatura di lavorazione del vetro, rende possibile individuare un rapporto molto forte tra le tessere di Padova e quelle di Vicenza.

La rarità di tale tipo di opacizzante, riscontrato raramente in vetri dell'età del Bronzo (Artioli *et al.*, 2008) o in semilavorati di vetro di epoca medievale (Messiga *et al.*, 2001) e mai in vetri del VI secolo, permette infatti di ipotizzare l'impiego di materie prime e di tecniche produttive molto simili per la produzione dei due campioni, se non la loro realizzazione in uno stesso centro di produzione.

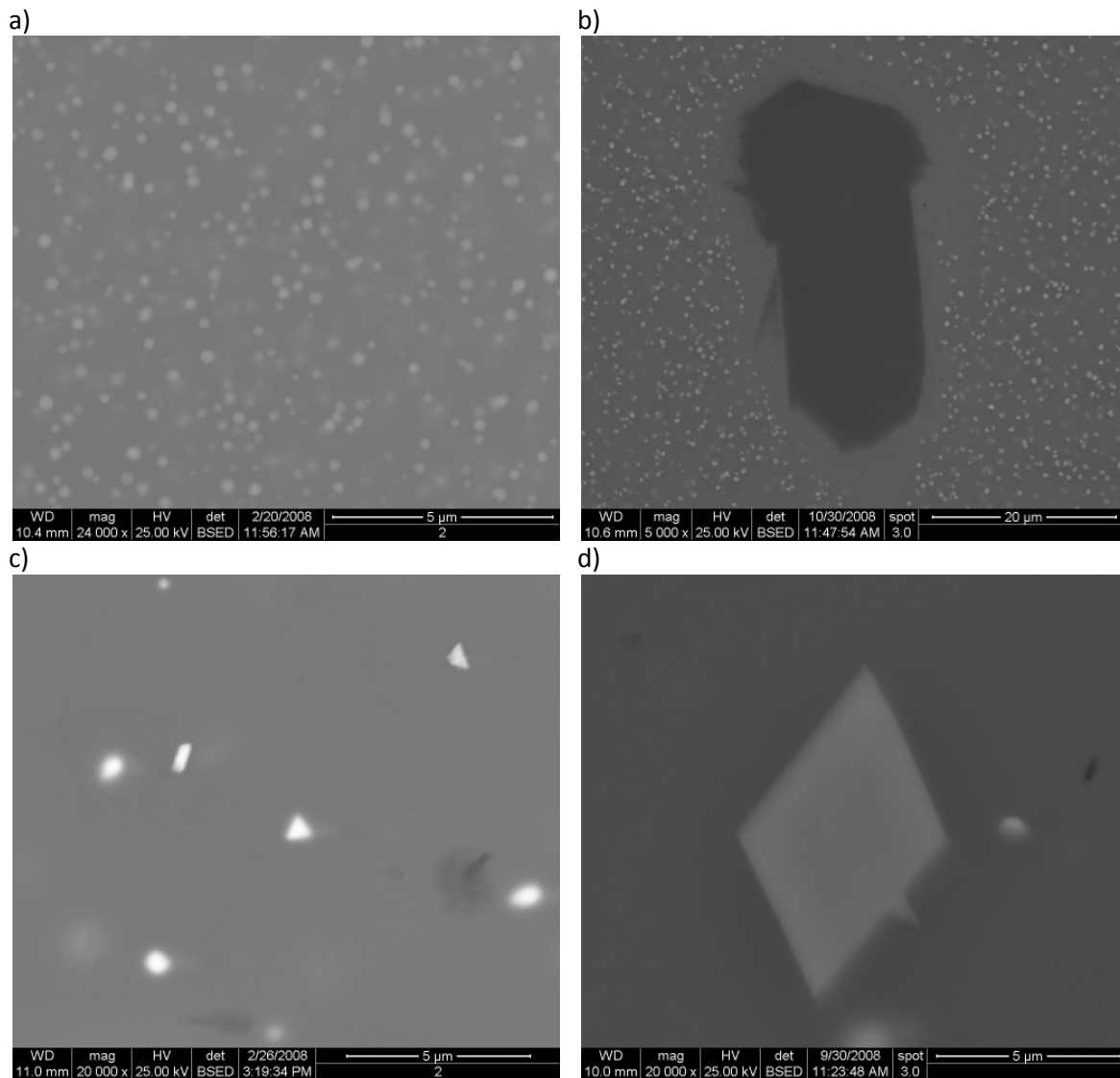


Figura 8. Immagini SEM/BSE delle tessere VI-AV2 (a-b), VI-M1 (c-d). Nell'immagine (a) è possibile notare la presenza di cuprite che precipita in clusters di dimensione micrometrica uniformemente dispersi nella matrice vetrosa. Nell'immagine (b) si distingue un incluso di wollastonite precipitato nel fuso vetroso. Nell'immagine (c) sono evidenti cristalli di rame metallico responsabili della colorazione marrone del vetro della tessera VI-M1, mentre nell'immagine (d) si riconosce un incluso costituito da stagno la cui fase non è stato possibile determinare precipitato nel fuso vetroso con abito euedrale.

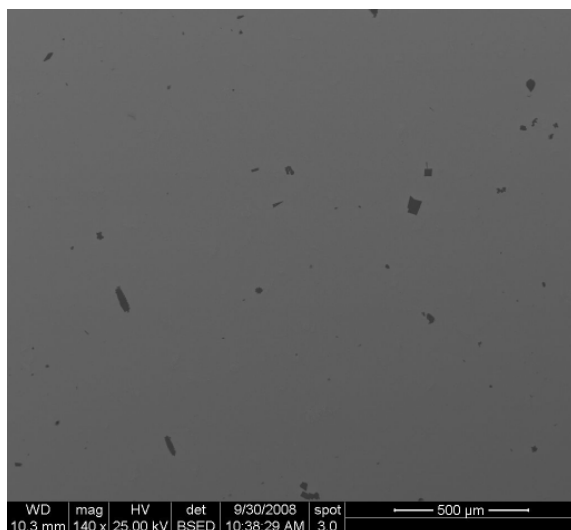


Figura 9. Immagine SEM/BSE della tessera VI-AV1. È possibile notare la presenza di numerosi precipitati di clinopirosseno calcico.

7.2.3 I coloranti

Gli ioni cromofori che caratterizzano i campioni, nonostante gli opacizzanti non siano sempre corrispondenti tra le tessere della campionatura di Vicenza e di quella di Padova, sono generalmente gli stessi che sono stati individuati nel Capitolo 6 per le categorie cromatiche di Padova.

Il manganese è il responsabile della colorazione della tessera nocciola scuro (VI-NS1) e della tessera viola (VI-PR1), il rame, come ione bivalente, determina il colore delle tessere acquamarina (VI-AQ1), turchese (VI-TU1) e, in associazione alla presenza di antimoniati di piombo, delle tessere verde giallo (VI-VG1) e verde scuro (VI-VS1). Se presente sotto forma di Cu_2O (cuprite) la tessera assume la colorazione arancione (VI-AV1) e se il rame è presente come Cu metallico le tessere assumono il colore rosso e marrone (VI-RO1-2 e VI-M1). Il cobalto è il responsabile del colore della tessera blu opaco (VI-BO1) in cui è presente con tenori pari allo 0,13 peso%. In base al confronto con le categorie cromatiche che sono state sottoposte ad analisi XAS della campionatura di Padova è possibile sostenere che il cobalto sia il responsabile del colore della tessera azzurro (VI-AZ1), blu (VI-B1) e blu scuro (VI-BS1).

L'unica distinzione rispetto alla campionatura di Padova è dovuta alla tessera nocciola chiaro di Vicenza (VI-NC1) in cui il colore è attribuibile alla sporadica presenza di antimoniati di piombo e non al manganese come nelle tessere NC di Padova.

La coincidenza degli agenti cromofori presenti nelle due campionature, unita alla generale corrispondenza della composizione del vetro, conferisce analogie nelle coordinate colorimetriche $L^*a^*b^*$. I campioni di Vicenza rientrano sempre negli intervalli individuati dalle coordinate delle rispettive categorie cromatiche delle tessere di Padova, confermando che le analisi colorimetriche effettuate sui campioni sono un efficiente indicatore degli aspetti composizionali e tessiturati.

Solamente in tre delle categorie cromatiche di Vicenza è stato possibile individuare delle differenze relative alle coordinate $L^*a^*b^*$ rispetto alle tessere di Padova (Figura 10).

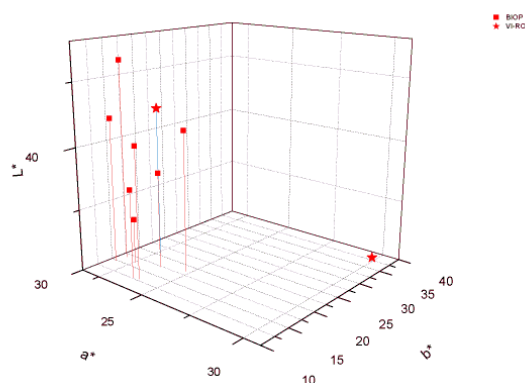
In particolare una delle tessere rosso opaco di Vicenza (VI-RO1) non è strettamente confrontabile con i campioni RO padovani (Figura 10a) che presentano valori di L^* compresi in un intervallo che va da 33,69 a 46,26, di a^* in un intervallo da 21,81 a 24,80 e di b^* in un intervallo da 12,60 a 22,57 in quanto presenta valori di a^* pari a 30,01 e di b^* pari a 36,94 e di L^* pari a 30,38. Dal punto di vista composizionale, si nota una generale identità per quanto riguarda il chimismo che non giustifica una tale distribuzione nello spazio CIELAB. Osservando però i campioni macroscopicamente (vedi Appendice 1), si può facilmente notare la presenza di numerose bande più scure presenti nel campione proveniente da Vicenza e che probabilmente ne causano lo scostamento dal gruppo principale nello spazio CIELAB.

Anche il campione VI-NC1 si discosta notevolmente dall'intervallo individuato nello spazio CIELAB dalla categoria cromatica delle tessere nocciola chiaro di Padova (Figura 10b). In questo caso la differenziazione è dovuta alla presenza di antimoniato di piombo nella tessera vicentina, non riscontrato nella campionatura padovana, che, a causa dell'intensa pigmentazione, anche se riscontrato in modo sporadico nel vetro, provoca un aumento della coordinata colorimetrica relativa al campo del giallo (b^*).

La tessera acquamarina di Vicenza (VI-AQ1) si trova completamente al di fuori della nuvola di punti individuata dalle tessere AQ di Padova (Figura 10c). Questo campione si differenzia infatti fortemente dalla categoria cromatica AQ di Padova sia dal punto di vista composizionale sia per quanto riguarda la tipologia di inclusi presenti quali opacizzanti. La tessera VI-AQ si

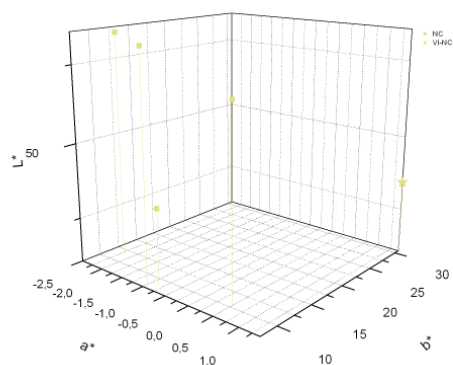
contraddistingue per la presenza di valori nettamente più elevati di NaO (pari a circa il 20.0% contro il 15.0% degli altri campioni AQ) e minori quantitativi di CaO e SiO₂ (rispettivamente pari al 2.2% e al 65.1% nel campione di Vicenza contro l'8.5% e il 70% circa riscontrabili nei campioni di Padova). Ciò che contraddistingue principalmente le due campionature è però la differenza di inclusi presenti. Mentre nelle tessere di S. Giustina la fase opacizzante è rappresentata dalla cassiterite, il campione di Vicenza presenta antimonio di sodio, precipitato sicuramente a causa dell'elevato tenore di Na₂O presente nella composizione del fuso vetroso. La differenziazione chimico-cristallografica che caratterizza questa tessera si riflette quindi anche sul dato colorimetrico.

a)



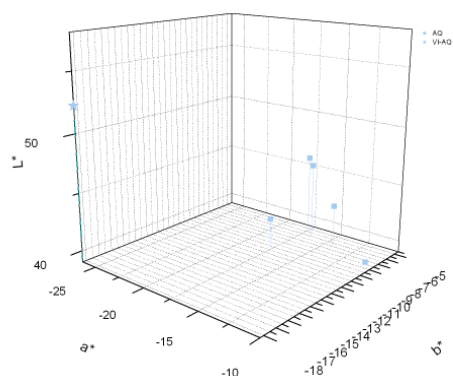
	L*	a*	b*
RO-Pd	33,69/46,26	21,81/24,80	12,60/22,57
VI-RO1	30,38	30,01	36,94
VI-RO2	42,34	22,65	20,46

b)



	L*	a*	b*
NC-Pd	37,03/56,84	-2,19/0,49	8,14/14,11
VI-NC1	46,90	1,39	30,74

c)



	L*	a*	b*
AQ-Pd	39,07/45,94	-17,68/-10,81	-9,23/-5,30
VI-AQ1	52,25	-26,39	-18,28

Figura 10. Distribuzione nello spazio individuato dal sistema colorimetrico CIELAB dei campioni rosso opaco (a), nocciola chiaro (b) e acquamarina (c). A destra sono riportate le coordinate L*a*b* delle categorie cromatiche di Padova e dei campioni di Vicenza che si discostano dai gruppi di Padova.

7.2.4 La presenza di inclusi a zircone: un possibile tracciante per i giacimenti primari

Un obiettivo molto ambito nel campo della ricerca archeometrica è quello di individuare le fonti di approvvigionamento utilizzate per la produzione di manufatti, in modo da ricostruire le principali vie di commercio e di scambio economico e culturale che coinvolgevano le popolazioni antiche.

Riuscire a risalire a quali materie prime siano state utilizzate nella produzione vetraria antica è cosa complessa, soprattutto nel caso in cui i vetri siano colorati e opacizzati, in quanto il fuso silicatico deriva dalla composizione di diverse tipologie di materiale, che miscelate e fuse rendono difficile l'identificazione dell'origine dei singoli "ingredienti".

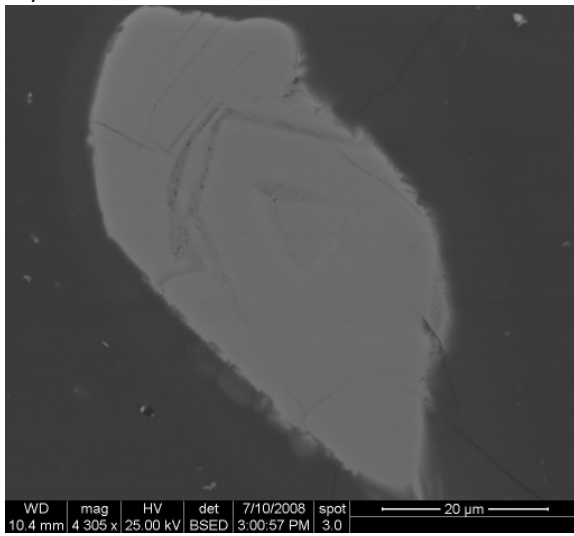
L'analisi degli elementi in traccia, (vedi Capitolo 3) o degli isotopi dello Sr o del Nd (Freestone *et al.*, 2003b, Henderson *et al.*, 2005, Degryse *et al.*, 2008) si sta rivelando di valido aiuto per affrontare tale problematica. Anche il ritrovamento di relitti di minerali non fusi possono dare notevoli indicazioni sulla provenienza delle materie prime e in particolare delle sabbie utilizzate.

In numerose tessere musive, sia della campionatura di Padova sia di quella di Vicenza, è stato possibile identificare relitti non fusi di quarzo e di feldspato potassico afferenti alle sabbie originali. Tali tipologie di inclusioni, però, difficilmente possono essere utilizzate come traccianti per risalire all'origine delle sabbie, in quanto ubiquitarie e prive di un chimismo specifico a seconda della zona di provenienza. Diverso è invece il caso dello zircone, la cui composizione chimica, in particolare per quanto riguarda gli elementi in traccia, rispecchia la composizione del magma da cui precipita e risente degli eventuali successivi eventi metamorfici di cui sia stato oggetto (Pupin, 2000). Un'importanza rilevante assume quindi il ritrovamento di tale minerale nel vetro, in quanto esso può potenzialmente localizzare l'area di provenienza della materia prima.

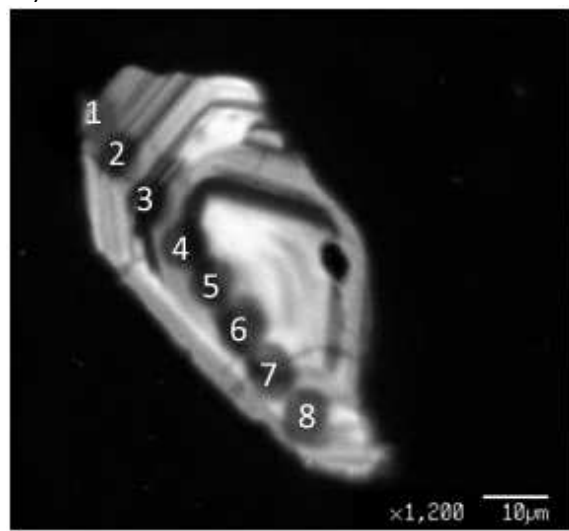
Mediante osservazioni SEM/BSE sono stati individuati 4 zirconi nelle tessere di S. Giustina e 3 nei campioni di Vicenza (Figura 11a). In tutti si nota un contorno arrotondato, caratteristica che può essere attribuita al fatto che gli zirconi residui indichino il grado di alterazione meteorica e meccanica della sabbia. Meno probabile, vista l'eccezionale stabilità dello zircone è una relazione tra il grado di arrotondamento del minerale stesso e le condizioni, anche se aggressive (alta temperatura e alcalinità del fuso), a cui è stato sottoposto durante il processo di fusione del vetro.

Dalle immagini in catodoluminescenza (Figura 11b) è possibile notare in alcuni dei campioni la presenza di zone di crescita ben sviluppate tipiche di zirconi magmatici. In particolare i campioni CE2 e VG4 (Figura 11/1b e 11/2b) sono caratterizzati da una successione di bande di colore chiaro e scuro che corrispondono a zone di accrescimento del minerale più o meno ricche di alcuni elementi in traccia rispetto ad altri (Corfu *et al.*, 2003). In particolare, nello zircone individuato nel campione CE2 (Figura 11/1b) è possibile notare uno secondo stadio di cristallizzazione del minerale in analisi, in quanto è caratterizzato da un'interruzione della zonatura. Ciò permette di ipotizzare che la sua crescita sia avvenuta in due momenti successivi o che esso si sia dissolto e ricristallizzato omogeneizzandosi.

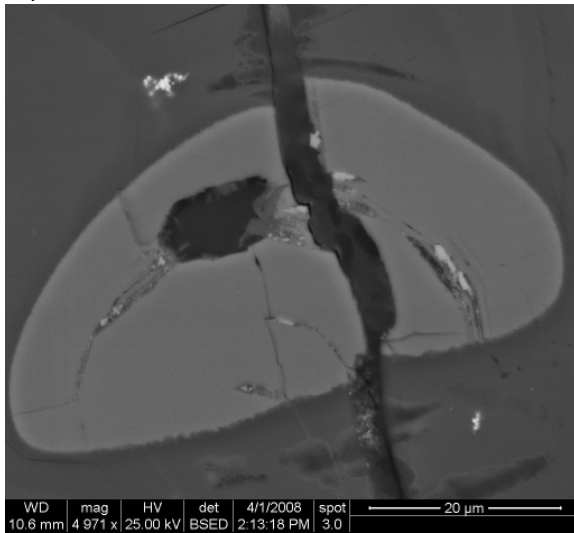
1a)



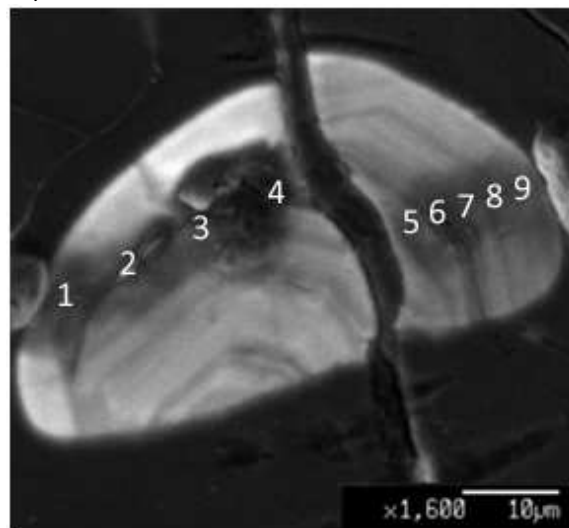
1b)



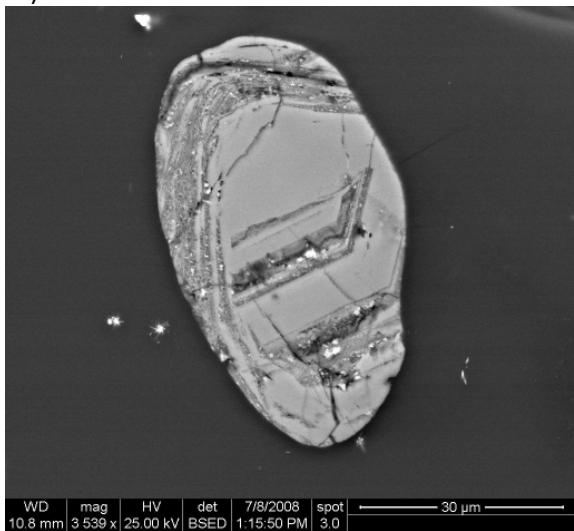
2a)



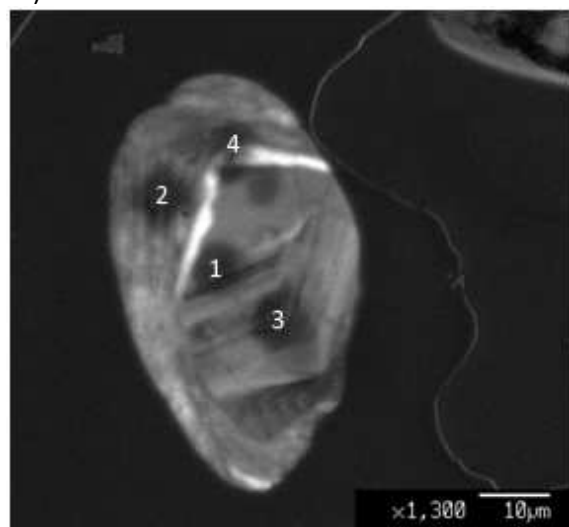
2b)



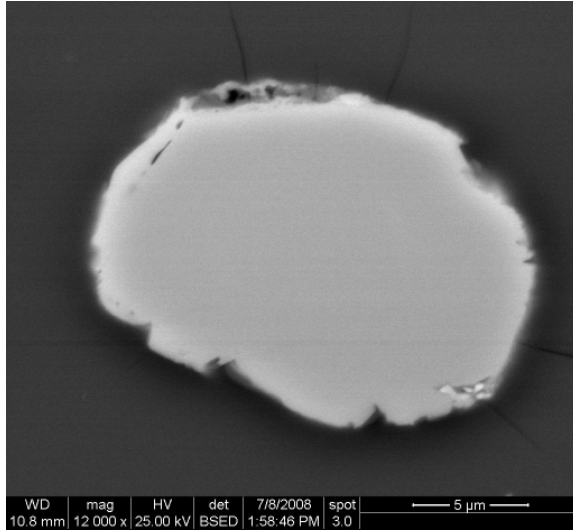
3a)



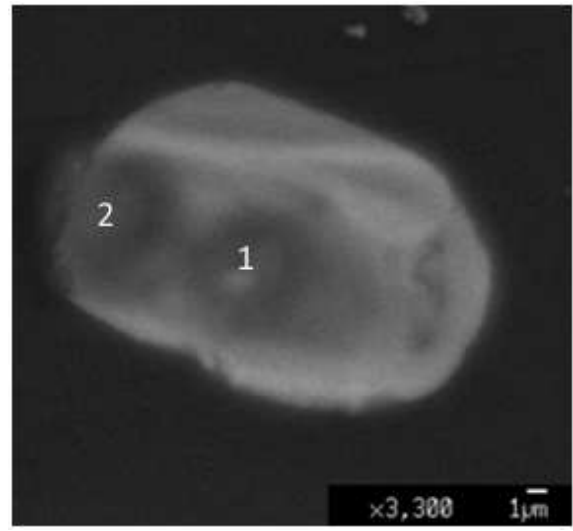
3b)



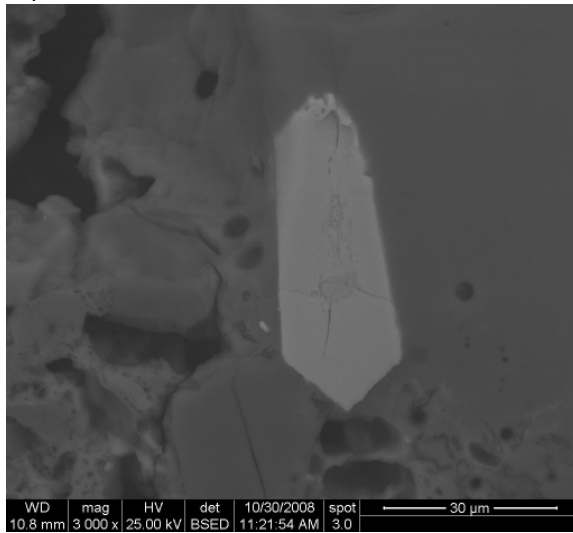
4a)



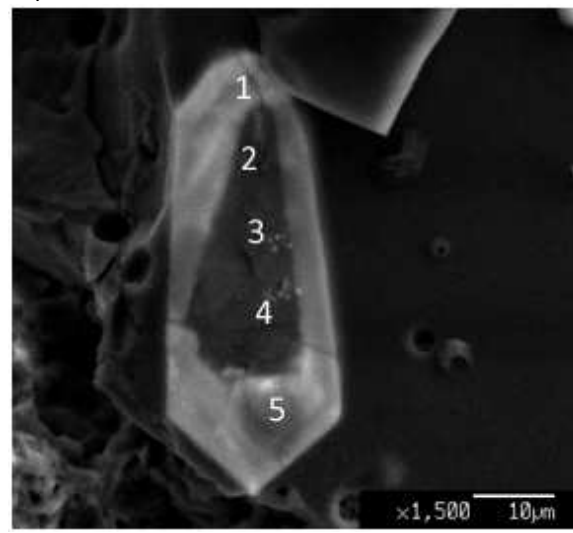
4b)



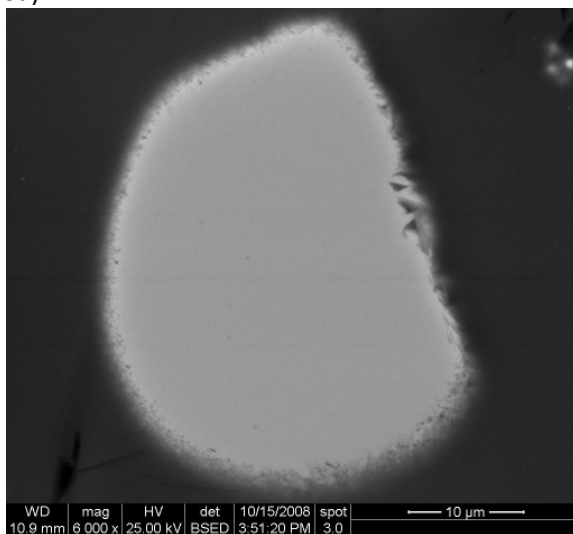
5a)



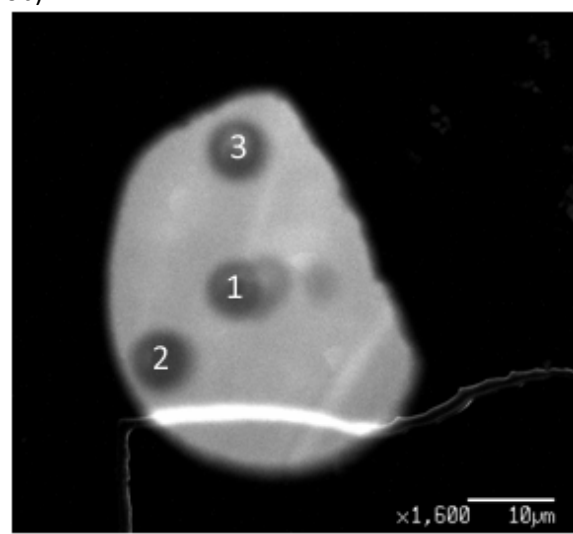
5b)



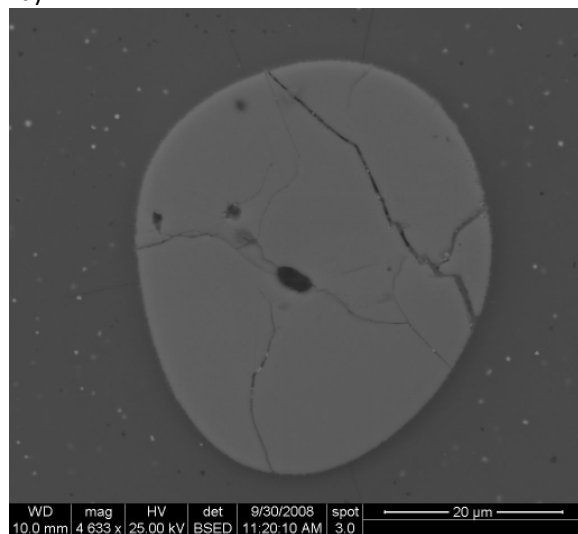
6a)



6b)



7a)



7b)

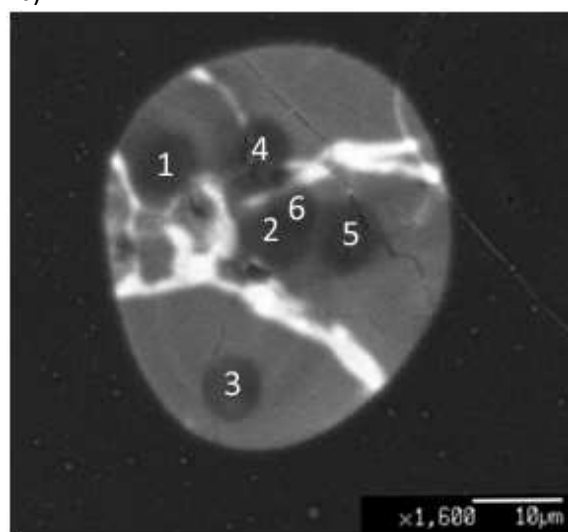


Figura 11. Immagini SEM/BSE (a) e in catodoluminescenza (b) degli zirconi inclusi nelle tessere CE 2 (1), VG 4(2), VP 4 (3) e VP 5(4) provenienti da Padova e VI-NS 1 (5), VI-AQ 1 (6) e VI-M 1 (7) provenienti da Vicenza. Nelle immagini in CL è possibile notare i punti in cui sono state realizzate le analisi in microsonda elettronica.

È possibile avanzare un'ipotesi simile anche per quanto riguarda il campione VG4 (Figura 11/2b), che presenta una zona in cui l'alternanza di bande chiare e scure si interrompe per essere sostituita da una zona omogenea. Si può notare che tale area, oltre ad essere periferica, interrompe la successione delle bande che dovevano essere interne allo zircone.

Il campione VI-NS1 (Figura 11/5b) presenta una zonatura che permette di distinguere il nucleo del minerale rispetto alla zona periferica. Considerando le zonature individuate nei tre campioni CE2, VG4 e VI-NS1 è possibile notare che, mentre i primi due campioni hanno subito una alterazione importante, che ha determinato la scomparsa di almeno metà del minerale, lo zircone individuato nella tessera di Vicenza, presenta ancora il nucleo totalmente visibile.

Nella tessera VI-M1 lo zircone (Figura 11/7b) è caratterizzato dalla presenza di alcune zone più chiare, mentre tutti gli altri campioni individuati sono generalmente uniformi e non presentano zonature (Figura 11/4-6b).

Le analisi chimiche sono state realizzate nei punti riportati nelle immagini in CL e i risultati sono riportati nella Tabella 2.

Al fine di evidenziare la presenza di eventuali zone di reazione che potevano caratterizzare l'interfaccia tra vetro e cristallo sono state effettuate analisi su tutta la superficie del campione. Non sono però state individuate differenze significative tra le misure effettuate in punti di nucleo o di periferia (indicata come p nella Tabella 3).

La prima considerazione che si può fare, soffermandosi esclusivamente sul tipo dei campioni in cui sono stati individuati relitti di zirconi, è che la loro presenza non è relazionata alla tipologia cromatica delle tessere.

	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	HfO ₂	ThO ₂	UO ₂	Totale
CE2_1p	33,21	0,00	0,03	0,03	64,69	0,00	0,00	0,02	0,01	1,34	0,00	0,01	99,34
CE2_2	33,44	0,00	0,03	0,03	64,33	0,01	0,00	0,02	0,00	1,41	0,00	0,01	99,28
CE2_3	33,28	0,00	0,02	0,08	65,15	0,00	0,02	0,04	0,04	1,31	0,01	0,03	99,98
CE2_4	33,22	0,00	0,02	0,08	65,72	0,00	0,01	0,04	0,05	1,20	0,02	0,05	100,40
CE2_5	33,13	0,03	0,02	0,21	66,04	0,02	0,02	0,05	0,07	1,15	0,03	0,08	100,85
CE2_6	32,08	0,38	0,08	0,48	65,19	0,03	0,08	0,06	0,08	1,26	0,04	0,09	99,85
CE2_7	32,75	0,17	0,05	0,13	66,16	0,00	0,02	0,03	0,01	1,36	0,03	0,07	100,77
CE2_8p	33,80	0,00	1,65	0,05	64,30	0,02	0,04	0,00	0,00	1,40	0,01	0,02	101,30
media	33,11	0,07	0,24	0,14	65,20	0,01	0,02	0,03	0,03	1,30	0,02	0,05	
dev. st.	0,51	0,14	0,57	0,15	0,73	0,01	0,03	0,02	0,03	0,09	0,01	0,03	
VG4_1p	33,17	0,00	0,03	0,05	65,58	0,01	0,11	0,00	0,02	1,35	0,00	0,00	100,32
VG4_2	33,34	0,00	0,03	0,08	64,83	0,00	0,02	0,03	0,02	1,28	0,02	0,03	99,69
VG4_3	31,88	1,65	0,53	0,58	62,59	0,05	0,08	0,09	0,08	1,22	0,11	0,05	98,92
VG4_4	28,49	1,49	0,29	0,57	54,56	0,06	0,09	0,10	0,11	1,14	0,11	0,04	87,04
VG4_5	33,07	0,00	0,09	0,30	63,85	0,03	0,05	0,04	0,04	1,30	0,06	0,04	98,87
VG4_6	33,15	0,02	0,15	0,32	65,05	0,02	0,02	0,03	0,07	1,26	0,04	0,05	100,19
VG4_7	32,96	0,00	0,04	0,07	65,01	0,01	0,00	0,03	0,03	1,31	0,02	0,03	99,50
VG4_8	32,90	0,00	0,02	0,10	65,96	0,02	0,01	0,04	0,02	1,26	0,02	0,04	100,41
VG4_9p	36,08	0,00	0,44	0,10	58,56	0,02	0,03	0,00	0,06	1,12	0,00	0,00	96,40
media	32,78	0,35	0,18	0,24	62,89	0,02	0,05	0,04	0,05	1,25	0,04	0,03	
dev. st.	1,96	0,69	0,19	0,21	3,85	0,02	0,04	0,03	0,03	0,08	0,04	0,02	
VP4_1	32,31	0,99	0,07	0,22	64,01	0,04	0,04	0,05	0,06	1,56	0,04	0,12	99,52
VP4_2	31,05	0,61	1,49	1,96	60,95	0,21	0,22	0,20	0,27	1,61	0,00	0,21	98,78
VP4_3	31,96	0,52	0,74	0,93	63,07	0,14	0,11	0,18	0,14	1,33	0,09	0,14	99,35
VP4_4	32,68	0,05	1,27	0,29	65,17	0,03	0,02	0,04	0,06	1,67	0,00	0,05	101,32
media	32,00	0,54	0,89	0,85	63,30	0,11	0,10	0,12	0,13	1,54	0,03	0,13	
dev. st.	0,70	0,39	0,63	0,81	1,79	0,09	0,09	0,08	0,10	0,15	0,04	0,07	
VP5_1	33,06	0,00	0,03	0,01	65,45	0,00	0,01	0,01	0,00	1,50	0,00	0,06	100,13
VP5_2	33,02	0,00	0,04	0,02	65,10	0,00	0,00	0,02	0,00	1,56	0,00	0,11	99,87
media	33,04	0,00	0,04	0,02	65,28	0,00	0,01	0,02	0,00	1,53	0,00	0,09	
dev. st.	0,03	0,00	0,01	0,01	0,25	0,00	0,01	0,01	0,00	0,04	0,00	0,04	
VI-NS1_1p	34,50	0,29	0,43	1,32	57,23	0,05	0,07	0,19	0,43	1,65	0,36	0,82	97,32
VI-NS1_2	32,42	0,28	0,46	1,00	60,71	0,04	0,07	0,17	0,34	1,74	0,18	0,90	98,30
VI-NS1_3	32,18	0,28	1,22	0,87	60,15	0,00	0,00	0,16	0,28	1,74	0,30	1,29	98,48
VI-NS1_4	34,24	0,28	0,39	0,91	58,42	0,06	0,06	0,16	0,26	1,73	0,19	1,05	97,75
VI-NS1_6p	33,31	0,00	0,05	0,10	64,66	0,01	0,00	0,04	0,04	1,48	0,02	0,11	99,83
media	33,33	0,23	0,51	0,84	60,23	0,03	0,04	0,14	0,27	1,67	0,21	0,83	
dev. st.	1,04	0,13	0,43	0,45	2,83	0,03	0,04	0,06	0,14	0,11	0,13	0,44	
VI-AQ1_1	33,07	0,13	0,01	0,19	65,04	0,00	0,01	0,05	0,05	1,45	0,01	0,03	100,04
VI-AQ1_2	32,91	0,12	0,01	0,20	65,09	0,00	0,01	0,04	0,05	1,44	0,01	0,02	99,90
VI-AQ1_3	32,96	0,14	0,01	0,20	65,39	0,00	0,02	0,05	0,07	1,43	0,00	0,03	100,29
media	32,98	0,13	0,01	0,20	65,17	0,00	0,01	0,05	0,06	1,44	0,01	0,03	
dev. st.	0,08	0,01	0,00	0,01	0,19	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	
VI-M1_1	32,67	0,07	0,02	0,66	65,44	0,05	0,06	0,11	0,16	1,06	0,10	0,16	100,56
VI-M1_2	32,82	0,02	0,01	0,24	65,99	0,01	0,04	0,06	0,05	1,09	0,05	0,06	100,45
VI-M1_3	32,35	0,04	0,04	0,29	65,86	0,03	0,04	0,05	0,08	1,06	0,04	0,07	99,95
VI-M1_4	32,19	0,07	0,03	0,68	64,31	0,05	0,05	0,11	0,15	0,99	0,12	0,18	98,92
VI-M1_5	33,07	0,00	0,02	0,42	65,12	0,03	0,04	0,07	0,11	1,08	0,05	0,11	100,11
VI-M1_6	32,43	0,00	0,07	0,31	64,54	0,03	0,06	0,06	0,08	1,03	0,04	0,08	98,74
media	32,59	0,03	0,03	0,43	65,21	0,03	0,05	0,08	0,11	1,05	0,07	0,11	
dev. st.	0,33	0,03	0,02	0,19	0,69	0,02	0,01	0,03	0,04	0,04	0,03	0,05	

Tabella 3. Analisi in microsonda elettronica degli zirconi espresse in percentuale in peso degli ossidi misurati. I punti analizzati sono individuabili nelle immagini SEM/BSE riportate in Figura 6. Nel caso in cui le misure si riferiscano a punti acquisiti nella zona periferica dello zircone il punto analisi è indicato con p.

Il rapporto tra Zr e Hf, come indicato da Pupin, 2000, è un parametro strettamente correlato al tipo di magma da cui gli zirconi sono cristallizzati. Il rapporto Zr/Hf con valori compresi tra 36 e 45 è considerato un marker per l'individuazione di zirconi di crosta continentale, mentre gli zirconi di mantello raggiungono valori Zr/Hf compresi tra 60 e 68.

Tra gli zirconi indagati il rapporto Zr/Hf è generalmente compreso tra 31 e 44, collocando la genesi di tutti i cristalli da magmi crostali mentre il campione VI-M1 si distingue rispetto agli altri, presentando un valore di Zr/Hf pari a 55, prossimo ai valori tipici di zirconi provenienti dai magmi di mantello.

Dal rapporto tra i tenori di Y_2O_3 e HfO_2 negli zirconi è possibile ottenere una classificazione che permette di distinguere tra i cristalli provenienti da rocce orogeniche da quelli di rocce anorogeniche.

Nel grafico di Figura 12 (Pupin 2000, modificato) tutti i campioni analizzati si distribuiscono nelle aree tipiche delle rocce orogeniche, mentre le analisi realizzate sullo zircone del campione VI-M1 si collocano nell'area 1e, tipica di rocce di tipo anorogenico alcalino.

Quest'ultima tipologia di rocce, nella zona delle Alpi Orientali, è riscontrabile nella zona di Predazzo-Manzoni (Bosellini, 1996) e nella Provincia Vulcanica Veneta (Beccaluva *et al.*, 2007).

Su questa base è ipotizzabile che la sabbia selezionata per la realizzazione del vetro che costituisce la tessera VI-M1 provenga da questi circoscritti areali della provincia veneta.

La diversa provenienza della sabbia del campione VI-M1 rispetto a quella degli altri campioni indagati è stata confermata anche a partire dalla composizione chimica del vetro. È stata calcolata una composizione "teorica" della sabbia considerando solo gli ossidi degli elementi da essa apportati (K_2O , CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , TiO_2) e i valori identificati sono stati normalizzati a 100 (Tabella 4).

Questa rielaborazione dei dati, per quanto approssimata, mette in evidenza che la sabbia utilizzata per la realizzazione del vetro della tessera VI-M1, proviene da una sorgente completamente diversa rispetto agli altri campioni. Questa infatti presenta tenori di K_2O e SiO_2 più bassi e tenori di Al_2O_3 più elevati, rispetto a tutte le altre tessere analizzate, permettendo di avanzare l'ipotesi che la sabbia utilizzata per la realizzazione di questo campione fosse meno purificata rispetto a quella delle altre tessere.

	CE2	VG4	VP4	VP5	VI-NS1	VI-AQ1	VI-M1
K_2O	0,8	0,5	0,5	0,4	0,6	0,7	1,6
CaO	8,5	8,9	8,1	8,4	8,2	3,1	8,9
SiO_2	85,5	85,8	87,0	86,7	86,6	90,4	78,1
MgO	0,9	1,1	1,2	1,2	0,9	0,8	2,0
Al_2O_3	3,0	2,6	2,2	2,2	2,7	3,3	4,4
TiO_2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,6

Tabella 4. Composizione ipotetica della sabbia utilizzata per la realizzazione del vetro di ciascuna tessera in cui sono stati individuati gli zirconi. Per ottenerla sono stati considerati solo le analisi degli ossidi apportati dalla sabbia e i valori sono stati normalizzati a 100.

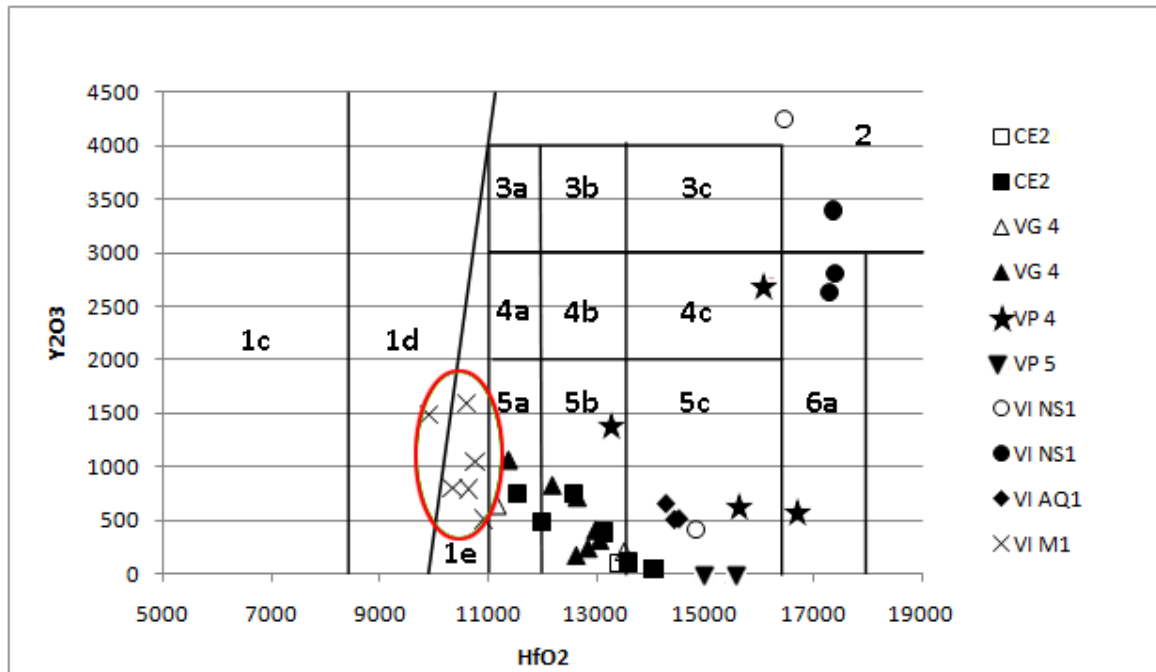


Figura 12. Rapporto tra HfO_2 e Y_2O_3 dei campioni CE 2 nucleo (■) e CE 2 periferia (□), VG 4 nucleo (▲) e VG 4 periferia (△), VP 4 (★), VP 5 (▼), VI-NS 1 nucleo (●) e VI-NS 1 periferia (○), VI-AQ 1 (◆) e VI-M 1. È evidenziata l'area in cui si concentrano le analisi effettuate sul campione VI-M 1. I campi 1 e 2 si riferiscono a rocce di origine anorogena, i campi 5 e 6 si riferiscono a rocce di origine orogena, mentre i campi 3 e 4 corrispondono a rocce di entrambe le origini. Pupin, 2000, modificato.

7.3 Conclusioni

Alla luce delle analisi condotte è possibile affermare che le tessere musive del mosaico vicentino presentano forti analogie con quelle del ciclo musivo padovano.

La matrice vetrosa delle tessere musive presenta forti correlazioni, riscontrabili soprattutto nelle categorie cromatiche del bianco opaco, del giallo opaco, del verde giallo e dell'arancione, così come è possibile riscontrare una generale identità negli elementi cromofori delle due campionature.

Anche la caratterizzazione degli inclusi opacizzanti ha permesso di identificare la presenza di importanti correlazioni tra le tessere di Vicenza e quelle di Padova. Innanzitutto il costante ritrovamento di opacizzanti a base di antimonio, presenti in quantitativi nettamente maggiori rispetto alla cassiterite in entrambe le campionature, supporta l'ipotesi di uno spostamento del limite di utilizzo degli antimonio quali opacizzanti oltre il V secolo, fin'ora considerato termine ultimo della diffusione degli antimonio nella produzione vetraria italiana.

Inoltre la stessa fase cristallina (clinopirosseno calcico) è stata identificata in due tessere dello stesso colore a Padova e a Vicenza. Tale incluso è stato riscontrato molto raramente in vetri e questo permette di considerarlo un vero e proprio marker di produzione, supportando l'ipotesi dell'utilizzo delle stesse materie prime, di tecniche produttive molto simili se non la presenza delle stesse maestranze nella realizzazione dei due cicli musivi e la produzione delle tessere vitree delle due campionature in un unico atelier.

La presenza di zirconi, sopravvissuti al processo di fusione necessario per la realizzazione del vetro e caratteristici della sabbia utilizzata quale apportatrice di SiO_2 , suggerisce che l'area di provenienza delle materie prime di alcune delle tessere analizzate, necessarie per la produzione del vetro, possa essere ricondotta all'areale veneto.

Bibliografia

- Artioli G., Angelini I., Polla A., 2008, *Phase Transit.*, **81**, 2-3, 233-252.
- Beccaluva L., Bianchini G., Bonadiman C., Coltorti M., Milani L., Salvini L., Siena F., Tassinari R., 2007, *Geological Society of America, Special Paper* **418**, 131-152.
- Bosellini A., 1996, *Geologia delle Dolomiti*, Ed. Athesia, Bolzano.
- Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P., 2003, *Atlas of Zircon Textures*, in *Zircon*, ed. Hancar J.M., Hoskin P., *Rev. Min. Geochim.* **53**, 469-500.
- Degryse P., Schneider J., Lawers V., Brems D., 2008, *Cult. Herit.* **9**, e47-e42.
- Fiori C., Vandini M., Mazzotti V., 2003, *Ceramurgia*, **XXXIII** 3-4, 135-154.
- Freestone I., 1987, *Composition and microstructure of early opaque red glass*, in Bimson M., Freestone I., (a cura di), *Early vitreous materials*, British Museum Occasional Paper, **56**, British Museum, London, 151-164.
- Freestone I.C., Wolf S., Thirlwall M., 2003a, *The production of HIMT glass: elemental and isotopic evidence*, in AIHV, *Annales du 16° Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*, Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Nottingham, 153-157.
- Freestone I.C., Leslie K.A., Thirlwall M., Gorin Rosen Y., 2003b, *Archaeometry* **45**, 19-32.
- Henderson J., Evans J.A., Sloane H.J., Leng M.J., Doherty C., 2005, *J. Archaeol. Sci.*, **35**, 665-673.
- Lilyquist C., Brill R.H., 1995, *Study in Ancient Egyptian glass*, Metropolitan Museum of Art, New York.
- Mass J.L., Stone R.E., Wypyski M.T., 1998, *The mineralogical and metallurgical origins of Roman opaque coloured glass*, in McCray P. (Ed.), *The Prehistory and History of Glassmaking Technology. Ceramics and Civilization*, vol. **8**, 121-144.
- Mass J.L., Wypyski M.T., Stone R.E., 2002, *Archeometry* **44**, 1, 67-82.
- Olmi F., Sabelli C., 1995, *Amer. Mineral.*, **80**, 630.
- Previtali A., 1979, *Il Martyrion: strutture e vicende storiche, la decorazione musiva e pittorica*, in Previtali A., a cura di, *La basilica dei Santi Felice e Fortunato in Vicenza*, Ed. Rumor, Vicenza, 73-112.
- Pupin J.P., 2000, *T. Roy. Soc. Edin.-Earth*, **91**, 245-256.
- Ramírez-Meneses E., Chavira E., Domínguez-Crespo M.A., Escamilla R., Flores-Flores J.O., Soto-Guzmán A.B., 2007, *Superficies y Vacío* **20**, 4, 14-18.
- Shortland A.J., 2002, *Archaeometry*, **44**, 4, 517-530.
- Shugar A., 2000, *Archaeometry*, **42**, 375-384.
- Tite M., Pradell T., Shortland A., 2008, *Archaeometry*, **50**, 67-84.

8. La base di dati

Introduzione

Nell'ambito del progetto di ricerca ideato dalla "Commissione di studio dei mosaici Paleocristiani di S. Giustina" un ruolo fondamentale riveste la progettazione di una base di dati per raccogliere in modo sistematico i risultati ottenuti dalle indagini archeometriche. Scopo della realizzazione del database è anche renderlo fruibile ad altri gruppi di ricerca che si occupano di mosaici vitrei, per fornire un punto di riferimento nel campo dello studio del vetro musivo.

Durante lo sviluppo di una tesi di Laurea Specialistica in Scienze e Tecnologie per i Beni Archeologici e Artistici¹ un primo progetto di database è già stato realizzato. Questo però non risponde appieno alle nuove esigenze, sorte con la realizzazione delle attuali e più articolate tipologie di analisi, realizzate durante lo sviluppo degli studi per la presente ricerca.

Inoltre, il primo database realizzato non permetteva di aggiungere dati provenienti da nuove campionature, in quanto profondamente legato alla natura disarticolata del mosaico di S. Giustina. Per questo motivo rendeva difficoltoso l'inserimento di dati provenienti da mosaici integri ancora *in situ*.

Tenendo quindi in considerazione tutte queste esigenze, si è deciso di procedere con una progettazione *ex-novo*, con l'obiettivo di creare un archivio informatizzato di tutti i dati risultanti dalle analisi chimiche, fisiche e minero-cristallografiche condotte sulle 201 tessere musive della campionatura del Sacello di San Prosdocimo in Padova e sulle 25 tessere provenienti dal Sacello di Santa Maria Mater Domini in Vicenza.

La realizzazione del database è avvenuta in collaborazione con il prof. Orio del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università di Padova.

Nelle fasi di ideazione e realizzazione della base di dati si sono inoltre considerati gli standard ministeriali adottati in ambito internazionale, in modo da garantirne la più ampia fruizione possibile e l'eventuale ampliamento con futuri progetti di studio sul vetro musivo.

8.1 La progettazione e la realizzazione della base di dati

La progettazione di una base di dati prevede varie fasi: l'ideazione e successivamente le operazioni per realizzarla, definirne la struttura e le caratteristiche. In realtà, alcune delle fasi che si possono individuare possono poi venire sviluppate parallelamente.

1. Raccolta e analisi dei requisiti

La prima operazione da compiere consiste nella raccolta e nell'analisi dei requisiti che la base di dati dovrà avere, individuando le proprietà e le caratteristiche del sistema informativo. La raccolta dei requisiti prevede l'individuazione delle domande a cui la

¹ Pompermaier A., 2006, *Progettazione di una base di dati per lo studio dei frammenti musivi in S. Giustina a Padova*, Tesi di laurea in Scienze e Tecnologie per i Beni Archeologici e Artistici, relatore prof. N. Orio, Anno Accademico 2005-2006, Facoltà di Scienze MM.FF.NN., di Lettere e Filosofia, di Ingegneria, Università di Padova.

base di dati dovrà rispondere tramite la sua realizzazione (obiettivi) e la definizione delle caratteristiche della base di dati stessa (tipo di dati da memorizzare e operazioni che dovrà essere possibile eseguire). L'analisi dei requisiti raccolti invece prevede un approfondimento sul significato e il senso dei requisiti stessi e una loro riorganizzazione. Nel caso specifico l'obiettivo è stato quello di creare un archivio informatizzato dei risultati ottenuti dalle analisi eseguite sui campioni di tessere musive provenienti dal Sacello di S. Prosdocimo (Padova) e dal Sacello di S. Maria Mater Domini (Vicenza).

Gli elementi necessari per la realizzazione della base di dati sono quindi le informazioni di tipo storico (testi, documenti e articoli riguardanti i mosaici in analisi) e le informazioni ricavate dalle analisi condotte sulle tessere musive. È necessario in questa fase sviluppare un linguaggio che sia il meno ambiguo possibile in modo che ciascun dato sia ben riconoscibile, senza incorrere nel rischio che esso possa risultare identificabile in modo non univoco.

2. Progettazione

La seconda fase necessaria per lo sviluppo di una base di dati è la progettazione vera e propria. In questo stadio della realizzazione è prevista l'organizzazione dei dati e dei programmi applicativi. Per progettare una base di dati è necessario seguire una specifica procedura, che prevede lo sviluppo di una progettazione concettuale, di una progettazione logica e, infine, di una progettazione fisica.

Durante la realizzazione della progettazione concettuale è stato creato un vero e proprio schema per la base di dati, che rappresenta una descrizione concisa dei requisiti precedentemente individuati. Un valido strumento per produrre una rappresentazione di dati è il "modello Entità-Relazione" (anche detto modello entità-relationship o modello E-R). Il modello E-R si basa su un insieme di costrutti relativamente semplici. In genere sono sufficientemente intuitivi da essere comprensibili e significativi anche per un utente generico. Ciò è utile soprattutto per far sì che si possano sviluppare delle problematiche in modo semplice e immediato, svincolate dai programmi di applicazioni. I costrutti sono dunque strutture che hanno la funzione di descrivere la realtà che si vuole rappresentare con la base di dati in modo semplice ed immediato.

I costrutti principali individuabili in un modello E-R sono le entità, le relazioni e gli attributi.

Le entità sono l'oggetto base rappresentato dal modello E-R e sono oggetti del mondo reale che hanno proprietà comuni ed esistenza indipendente. In un modello ogni entità ha un nome che la identifica univocamente.

Le relazioni rappresentano il legame logico tra le entità. Gli oggetti della relazione sono generalmente (nel caso di relazioni binarie, le più diffuse), coppie di istanze di entità e sono detti istanze di una relazione. È anche possibile che diverse relazioni coinvolgano diverse entità oppure che la stessa relazione coinvolga più di due entità. Gli attributi sono le proprietà particolari che descrivono ciascuna entità. Anche le relazioni possono avere degli attributi, ma questa caratteristica non è stata utilizzata nella progettazione del database e non verrà pertanto trattata. Tutti gli oggetti appartenenti alla stessa classe entità presentano gli stessi attributi. La scelta degli attributi riflette il livello di dettaglio con il quale vogliamo rappresentare le informazioni sulle entità. Ciascuno degli attributi di una particolare entità assumerà valori propri all'interno di un insieme di valori ammissibili, detti dominio.

Nella progettazione del database volto alla classificazione del materiale musivo il costruito principale del modello E-R è la *tessera*, che diventa il concetto più rilevante, da cui partono tutte le relazioni identificabili. La scelta di centrare la progettazione del database sulla tessera è stata dettata dal fatto che essa è il fulcro delle indagini archeometriche realizzate.

Dalla serie di attributi che la caratterizzano (sigla del campione, materiale di cui è costituita, colore, elemento cromoforo, opacità, elemento opacizzante, dimensioni, volume, peso, composizione chimica, foto, mosaico di appartenenza, data inserimento, compilatore, data eventuali modifiche,) è possibile identificarne alcuni con proprietà significative tali da poter essere rappresentati come entità correlate alla principale.

Tali attributi nello specifico sono il colore, l'elemento cromoforo, l'elemento opacizzante, la composizione chimica e il mosaico di appartenenza.

Questi rimangono come attributi dell'entità tessera, in quanto caratteristiche proprie ed identificative di questa entità, ma sono collegate ad essa tramite relazioni perché a loro volta diventano nuove entità del modello E-R.

In particolare l'entità *colore* assume come attributi la sigla identificativa di ciascuna tessera in coordinate CIELAB, lo spettro di riferimento a cui è associato ogni colore, la strumentazione utilizzata per la realizzazione delle analisi colorimetriche e la categoria cromatica di appartenenza del campione. Anche all'attributo categoria cromatica è possibile associare un'ulteriore entità, chiamata appunto *categoria cromatica*, che presenta come attributo proprio il nome assegnato a ciascuna categoria cromatica di tessere individuate.

L'entità *elemento cromoforo* presenta come attributi gli ossidi degli elementi identificati nel corso delle analisi come apportatori di colore e, nello specifico, FeO, MnO, CuO e CoO.

L'entità *elemento opacizzante* presenta come attributi i composti cristallini individuati nelle tessere e responsabili della loro opacizzazione. In particolare sono stati riconosciuti cassiterite, antimoniato di calcio (nelle stechiometrie CaSb_2O_6 e CaSb_2O_7), antimoniato di piombo, antimoniato di piombo e ferro, cuprite, rame metallico, clinopirosseno, idrossiapatite, brizziite.

L'entità *composizione chimica* ha come attributi tutti gli ossidi degli elementi misurati grazie alle analisi chimiche realizzate, ad esclusione di quelli già riportati nell'entità elemento cromoforo (Na_2O , K_2O , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , P_2O_5 , SO_3 , Cl , ZnO , SnO , Sb_2O_3 , PbO , TiO_2).

L'entità *mosaico di appartenenza* presenta come attributi il nome del mosaico stesso, il luogo della sua ubicazione, l'epoca a cui risale, le informazioni storiche che lo caratterizzano, la sua foto e l'eventuale rilievo di restituzione tridimensionale accompagnato dal suo esecutore e da eventuali note.

In tutte le entità fino a qui elencate è sempre presente un attributo chiamato chiave primaria che permette di identificare univocamente l'entità stessa.

Inoltre è importante sottolineare che le relazioni tra l'entità tessera e le varie entità ad essa collegate sono sempre del tipo uno a molti, nel senso che le caratteristiche delle entità accessorie possono essere condivise da più tessere.

A tutte le entità fino a questo momento elencate si aggiunge l'entità *analisi*, collegata all'entità tessera grazie ad una relazione uno a molti, che comprende gli attributi

tessera, strumentazione e file di corredo, tra le quali è possibile identificare un'ulteriore entità rappresentata dalla *strumentazione* collegata tramite una relazione molti a uno. In tale entità è possibile identificare tra gli attributi, oltre a una chiave primaria, il tipo di strumento utilizzato e le condizioni analitiche impiegate durante le analisi.

Una volta costruito lo schema E-R si passa alla fase di progettazione logica in cui la base di dati viene implementata secondo una certa organizzazione (in questo caso a tabelle). Il prodotto di questa fase viene chiamato schema logico e fa riferimento ad uno schema logico dei dati, per il quale le strutture di implementazione utilizzate, pur rimanendo astratte, devono appunto riflettere una particolare organizzazione e descrivere dunque in maniera concreta il contenuto della base di dati.

Il passo successivo alla progettazione è rappresentata quindi dalla realizzazione effettiva della base di dati, utilizzando un Database Management System (DBMS) commerciale. In base al modello relazionale le entità e le relative relazioni vengono fondamentalmente tradotte in relazioni, in questo caso rappresentate per mezzo di tabelle (Figura 1). Ogni tabella assume il nome di un'entità o della relazione che va a rappresentare e ha per colonne i suoi attributi. Grazie al programma DBMS in dotazione (Microsoft Access), si creano formalmente le tabelle.

Ogni entità viene rappresentata quindi in tabella con gli attributi già definiti in fase di progettazione concettuale. Ogni attributo assume il dominio più adatto a rappresentarlo utilizzando come approccio di riferimento l'impiego della minor quantità di memoria possibile.

La fase di progettazione fisica è quella finale della costruzione di una base di dati. Il prodotto finale è infatti rappresentato da un definito schema fisico, costituito dalle informazioni definite dallo schema logico e dalle strutture fisiche di accesso che si sono utilizzate. Durante questa fase sono stati definiti anche svariati parametri (dimensioni iniziali dei file, dimensioni di aree di transito di informazioni tra memoria principale e memoria secondaria) in base allo specifico sistema di gestione utilizzato.

3. Popolamento della base di dati.

Una volta definito lo schema fisico la base di dati è stata implementata e popolata lavorando su rappresentazioni tabellari dello schema appena definito: una griglia con colonne pari ai nomi degli attributi e righe che descrivono le tuple della tabella.

4. Creazione delle query

Il *data base* è stato strutturato in modo da permettere l'accesso in modo veloce e puntuale a tutte le informazioni riguardanti la caratterizzazione della tessera musiva (mosaico di appartenenza, dimensioni, peso, colore, composizione chimica e caratteristiche cristallografiche e fisiche degli opacizzanti presenti). Sono state create query pre-strutturate che permettono di accedere alle principali informazioni che caratterizzano la campionatura in analisi (fondente del vetro, tipologia di opacizzante, cromoforo individuato, mosaico di appartenenza, categoria cromatica, eccetera). Inoltre anche la possibilità da parte dell'utente di creare delle interrogazioni permette di ottenere risposte mirate al tipo di ricerca che si intende attuare. Tutti i dati digitalizzati relativi alle analisi chimiche-fisiche e mineralogiche che hanno permesso di ottenere tali informazioni sono archiviati nella cartella *File di Corredo* e sono facilmente richiamabili da parte dell'utente.

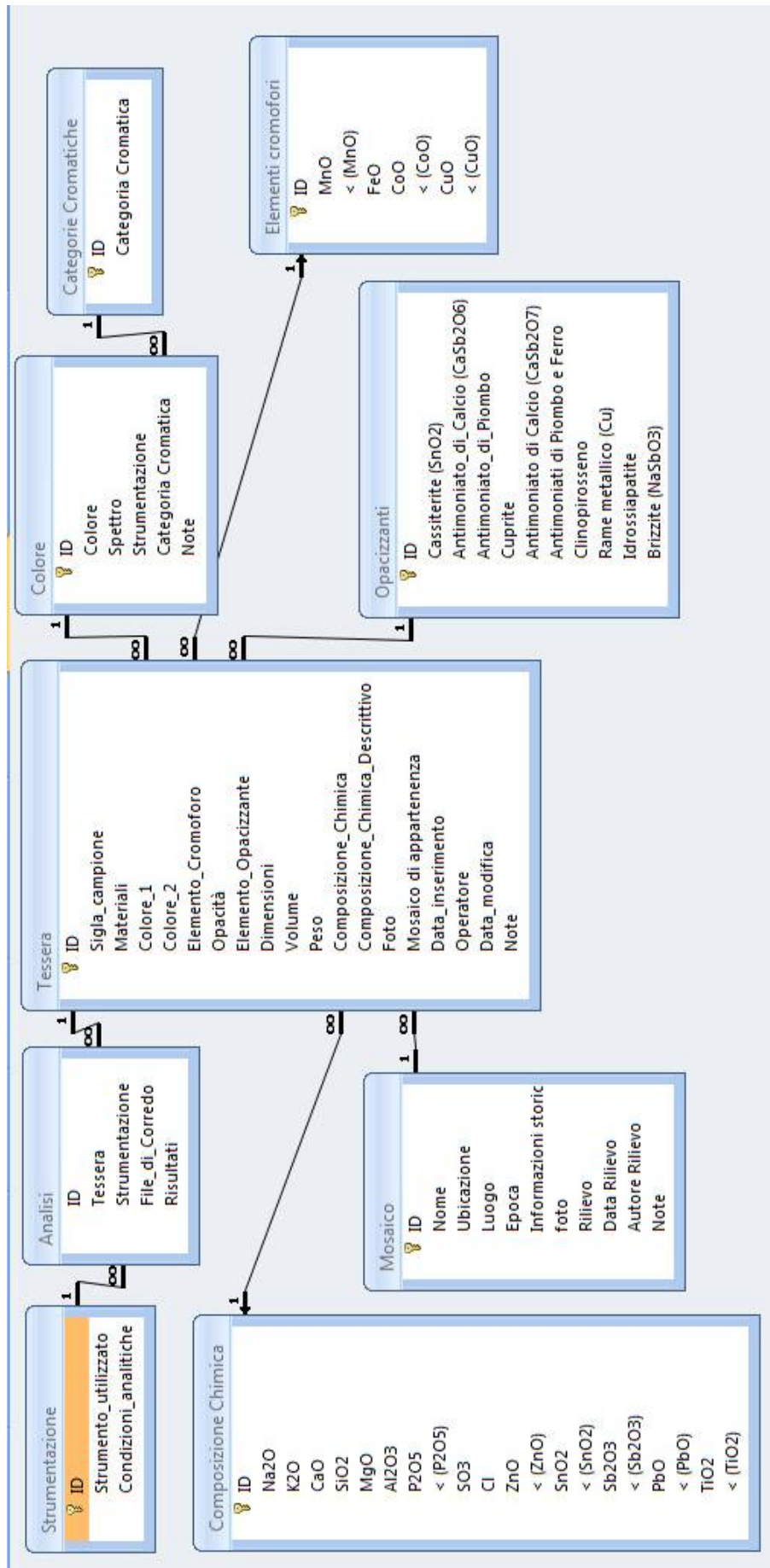


Figura 1. Finestra di definizione delle relazioni tra le tabelle entità individuate dalla progettazione concettuale.

La tipologia di risultati ottenuti unita alla descrizione puntuale delle condizioni analitiche riportata nella tabella relativa alla *Strumentazione* dà modo di conoscere esattamente i parametri con cui le analisi sono state effettuate rendendo note le procedure impiegate per lo studio delle tessere musive e la precisione e l'accuratezza dei dati.

8.2 Conclusioni

L'utilizzo di tecnologie informatiche, quali elaborazioni di dati attraverso l'uso di basi di dati, ha permesso di classificare e catalogare su di un supporto difficilmente deteriorabile le informazioni raccolte durante la realizzazione del progetto di ricerca volto alla caratterizzazione chimico-fisica e cristallografica dei mosaici paleocristiani a tessere vitree dei Sacelli di San Prodocimo, Padova, e di Santa Maria Mater Domini, Vicenza.

Nella base di dati realizzata è possibile far convogliare informazioni di carattere storico, architettonico e analitiche, confermando e valorizzando il carattere multidisciplinare della ricerca archeometrica.

L'obiettivo di creare un supporto informatico che garantisca una ampia e facile fruibilità dei risultati conseguiti è stato quindi raggiunto. Inoltre, il database qui sviluppato, in quanto in linea con le direttive ministeriali, può facilmente essere implementato anche con dati provenienti dallo studio di altre opere musive, creando un punto di riferimento nel campo dello studio archeometrico del mosaico vitreo.

9. Considerazioni conclusive.

Questo studio è mirato alla caratterizzazione chimico-fisica e mineralogica del vetro musivo paleocristiano (VI secolo) di due importanti complessi veneti.

La campionatura investigata è composta da oltre 3000 tessere sciolte rinvenute al di sotto della pavimentazione del Sacello di San Prodocimo, ubicato nel complesso basilicale di S. Giustina (Padova), in occasione di lavori di restauro nel 1958. Tali reperti, unitamente a centinaia di lacerti, costituiscono le uniche testimonianze del mosaico paleocristiano abbattuto nel XIV° secolo. Sulle tessere sciolte è stato eseguito un lavoro preliminare di classificazione colorimetrica per comparazione visiva con la scala NCS che ha portato alla suddivisione della campionatura in 23 categorie cromatiche. Per ogni categoria cromatica sono stati scelti più campioni sulla base della differente tessitura e tonalità al fine di disporre di un insieme di campioni statisticamente rappresentativo. In totale sono state selezionate 226 tessere sulle quali si sono concentrate le indagini archeometriche.

Alla luce delle categorie cromatiche riconosciute nel ciclo padovano è stato condotto uno studio microinvasivo *in situ* su 25 tessere del sacello vicentino di Santa Maria Mater Domini afferente alla Basilica dei SS. Felice e Fortunato a Vicenza, con lo scopo di identificare possibili analogie tra i due cicli musivi, unici esempi dell'arte musiva paleocristiana noti in Veneto.

L'eccezionalità delle campionature a disposizione si traduce in un lavoro di rilevante completezza che vanta per tali motivi, oltre che per l'articolazione dei metodi di indagine impiegati, una posizione di particolare rilevanza nel contesto degli studi condotti su tali materiali.

La possibilità di studiare oltre 200 tessere di periodo e provenienza nota, ha portato ad un significativo approfondimento delle attuali conoscenze relative al vetro musivo, materiale che è di difficile reperibilità a causa della generale indisponibilità di tessere sciolte.

Particolare importanza riveste inoltre l'epoca in cui le tessere sono state realizzate. Il VI secolo d.C. è un periodo di "transizione" tanto importante quanto ancora poco indagato per quanto riguarda l'evoluzione dell'arte vetraria in generale e musiva in particolare; esso rappresenta infatti il passaggio tra il periodo romano e quello medievale, ed è stato teatro di cambiamenti nella reperibilità delle materie prime e nelle tecnologie produttive impiegate.

La possibilità di analizzare materiale proveniente da due città limitrofe e collocato in strutture architettoniche con forti analogie ha permesso di inquadrare i risultati ottenuti in un contesto culturale, sociale ed economico ampio e sicuramente rappresentativo della tipologia del vetro e della realizzazione di opere musive nel Veneto e, più in generale, nell'area nord adriatica.

L'utilizzo di metodologie analitiche articolate e complementari, caratterizzate da elevati standard di precisione ed accuratezza dei risultati, ha permesso di ottenere numerosi dati tali da costituire una base utile allo sviluppo di una dettagliata indagine archeometrica.

Le analisi condotte hanno innanzitutto permesso di caratterizzare i costituenti delle tessere musive, ponendo particolare attenzione all'utilizzo di coloranti, decoloranti e opacizzanti al fine di correlarli all'aspetto cromatico e ottico di ciascun campione. I risultati ottenuti hanno indicato l'utilizzo di specifiche materie prime e l'adozione di peculiari metodi di preparazione che testimoniano il grado di sviluppo tecnologico raggiunto dai mastri vetrai nel VI secolo.

- La matrice vetrosa

Lo studio della matrice vetrosa si è focalizzato sulle tessere trasparenti incolori per individuare eventuali collegamenti con vetri storici noti e ottenere così una accurata contestualizzazione del vetro prodotto per i due cicli musivi in analisi.

Le indagini chimiche hanno identificato due principali classi di vetro. Una prima classe comprende circa l'80% dei campioni indagati per entrambi i cicli musivi; essa è costituita da vetro che presenta forti corrispondenze chimiche con il vetro di epoca romana (Jackson, 2005, Foy *et al.*, 2003). Tale materiale è pertanto riconducibile alla nota pratica del riciclo di vetro più antico. La seconda classe è costituita dal rimanente 20% ed è strettamente correlabile a vetri di tipo HIMT (Freestone 1994, Foy *et al.*, 2003), che si diffondono in Europa solo a partire dal IV secolo.

Queste differenze permettono di ipotizzare che durante il VI secolo, epoca di realizzazione dei due cicli musivi, convivono tecnologie e fonti di materie prime ben distinte, proprie sia del periodo romano che dell'età tardo-antica e alto medievale. Ciò è chiara testimonianza di un graduale passaggio verso l'utilizzo di tecniche produttive più "moderne", dovuto alla crescente difficoltà di reperimento delle materie prime adatte alla produzione vitrea a seguito degli sconvolgimenti socio-economico e politici del momento.

Nel mosaico padovano si è inoltre rilevata la presenza di vetro realizzato con ceneri di piante sodiche fondente tipico dell'epoca Medievale in area mediterranea che si diffonde in Italia a partire a partire dal IX secolo (Silvestri *et al.*, 2005 e riferimenti all'interno). Tale presenza anche se modesta (3 soli campioni evidenziati nella campionatura padovana), fornisce una testimonianza indiretta di interventi di restauro.

Il confronto tra la composizione chimica della matrice vetrosa delle tessere colorate di Padova con i dati di letteratura individua strette analogie composizionali con il vetro della produzione bizantina-ravennate (Fiori *et al.*, 2003). Ciò permette di ipotizzare che la produzione veneta abbia subito influssi, o sia addirittura contestuale, alla produzione vitrea della vicina Ravenna, capitale del mosaico bizantino in Italia.

- Gli opacizzanti

Le indagini in microscopia elettronica a scansione (SEM), in diffrattometria a raggi X delle polveri (XRPD) e a cristallo singolo (XRSCD) hanno permesso di individuare e caratterizzare nelle tessere colorate (111 di Padova e 19 di Vicenza) gli inclusi cristallini il cui utilizzo è volto a opacizzare il vetro causando la diffusione della luce ed esaltando così il colore di ciascuna tessera. Appare evidente anche in questo caso, come già per la matrice vetrosa, un graduale passaggio dagli opacizzanti tipici dell'epoca classica a quelli propri del Medioevo.

Gli opacizzanti presenti nella maggior parte delle categorie cromatiche sono a base di antimONIO. L'**antimoniato di calcio** (in entrambe le sue stechiometrie, CaSb_2O_6 e CaSb_2O_7), il cui utilizzo è attestato fino alla fine del IV secolo (Mass *et al.*, 1998, Henderson, 2000, Greiff *et al.*, 2008), è presente nelle tessere bianche, blu e azzurre di entrambi i cicli musivi e nelle tessere turchese e porpora della campionatura di Vicenza.

L'**antimoniato di piombo**, il cui impiego sia come opacizzante sia come pigmentante per la sua intensa colorazione gialla, è noto dal XVI secolo a.C. fino al IV secolo d. C. (Newton *et al.*, 1999), è stato individuato nelle tessere gialle, verdi gialle e verdi scuro. Inoltre la presenza di stagno nell'antimoniato di piombo in due delle tessere gialle e in due delle tessere verdi gialle di Padova

permette di attestare il passaggio verso l'utilizzo di opacizzanti tipici dell'età medievale in cui gli opacizzanti a base di stagno divengono preponderanti (Uboldi *et al.*, 2003, Fiori *et al.*, 2004, Tite *et al.*, 2008 e riferimenti all'interno). L'ossido di stagno (**cassiterite**) è presente quale fase opacizzante nelle tessere acquamarina, turchese, in 2 campioni nocciola scuro di Padova e in una sola tessera di Vicenza (blu scuro). La presenza di vetro musivo opacizzato con tale fase è attestata in letteratura a partire dal V secolo, epoca dalla quale i composti a stagno si sostituiscono a quelli ad antimonio nella produzione di vetro opaco (Uboldi *et al.*, 2003, Fiori *et al.*, 2004, Tite *et al.*, 2008 e riferimenti all'interno).

La presenza di antimoniati unita alla più "moderna" opacizzazione con composti a base di stagno osservati nella campionatura in studio permette di spostare il termine temporale di utilizzo degli antimoniati ad un'età più tarda. L'individuazione di una così elevata quantità di campioni opacizzati con antimonio pone infatti il possibile ricorso alla prassi del riciclo di materiali più antichi come processo poco plausibile: ciò richiederebbe la disponibilità di ingenti quantità di vetri musivi attentamente separati per tipologia cromatica. Anche in questo caso, quindi, viene riconfermata la peculiarità del VI secolo come periodo di transizione tecnologica evidenziando, come già per la matrice vetrosa, che alle fonti di approvvigionamento "tradizionali" se ne affiancano di nuove.

Altre tipologie di opacizzante con strette finalità cromofore sono i composti a base di rame: **cuprite** (Cu_2O) nel vetro arancione e **rame metallico** nelle tessere rosse e marroni. Il ricorso a tali fasi è attestato sia nei campioni di Padova che di Vicenza. Nelle tessere arancione la cuprite generalmente è presente come particelle disperse nel vetro (diametro prossimo a 100 nm) mentre nelle zone in cui l'arancione assume tonalità più rosse la cuprite assume morfologia dendritica (Brill *et al.*, 1988). Il rame metallico presente nei campioni rossi e marroni è disperso nel vetro con particelle di dimensioni variabili a seconda delle caratteristiche cromatiche delle tessere: nei campioni rossi le particelle di rame hanno mediamente dimensioni inferiori ai 150 nm, mentre in quelli marroni esse sono pari o maggiori ai 150 nm.

Gli altri opacizzanti individuati nelle tessere musive in analisi, anche se con minor diffusione, sono l'**idrossiapatite** (riscontrata nelle tessere verde chiaro, in tre campioni nocciola scuro, in uno porpora e in uno verde giallo di Padova), la **brizziite**, un antimoniato di sodio riscontrato nella tessera acquamarina di Vicenza e il **clinopiroseno calcico** presente in sole due tessere arancione, una di Padova e una di Vicenza. Utilizzando le approfondite conoscenze cristallografiche e termodinamiche sul piroseno, è stato condotto su questa fase uno studio strutturale tramite diffrazione a cristallo singolo e il conseguente affinamento della struttura. Il clinopiroseno studiato è un termine della serie diopside-egirina e presenta una composizione vicina a $\text{Di}_{80}\text{Ae}_{20}$. I dati cristallografici ottenuti hanno permesso di risalire alla temperatura di cristallizzazione del minerale che è risultata di 1250°C. A tale temperatura si deve pertanto far riferimento per definire il regime termico del forno per la produzione del vetro. La rarità di tale fase opacizzante nei vetri ne fa un vero e proprio marker di produzione, suffragando l'ipotesi che le tessere arancione dei due cicli musivi siano state prodotte con l'utilizzo delle stesse materie prime e con tecniche produttive analoghe, permettendo inoltre di ipotizzare che le due tessere siano state prodotte in un medesimo atelier.

Le fasi opacizzanti individuate (antimoniato di calcio, antimoniato di piombo e brizziite), di cui sono note le temperature di cristallizzazione (Lahlil *et al.*, 2008, Mass *et al.*, 1998, Verità, 2000. Moretti *et al.*, 2004, Ramírez-Meneses *et al.*, 2007), permettono di delimitare l'intervallo termico di lavorazione del vetro che deve essere compreso tra i 750 e i 1250°C.

- I coloranti

Lo studio delle tessere colorate, mirato all'identificazione degli agenti cromofori presenti nel vetro, ha permesso di individuare specifiche fasi cristalline solide pigmentanti (quali l'antimoniato di piombo per il giallo, la cuprite per l'arancione e il rame metallico per il rosso e il marrone) e l'insieme degli ioni cromofori a vario stato di ossidazione (ferro per il verde e giallo, manganese per il viola e il rosa, rame per il turchese e il verde, cobalto per il blu).

Lo studio preliminare che aveva condotto alla definizione delle 23 categorie cromatiche è stato validato da una successiva indagine strumentale mediante riflettometria. Sono stati misurati gli spettri in luce riflessa delle tessere opache che hanno permesso di ricavare le coordinate CIELAB di ciascuna tessera nonché di fornire informazioni relative agli agenti cromofori presenti nel vetro. Da una dettagliata analisi delle coordinate colorimetriche ottenute sono emerse specifiche relazioni tra le caratteristiche chimico-fisiche e mineralogiche dei materiali e gli aspetti cromatici dei campioni. Nelle tessere opacizzate con antimoniato di calcio (di colore bianco) le coordinate colorimetriche appaiono nettamente correlate alla presenza e alla concentrazione relativa della fase opacizzante, evidenziando una diretta relazione tra la coordinata legata alla luminosità (L^*) e la frequenza degli inclusi individuati. Le coordinate colorimetriche si sono mostrate inoltre un valido supporto nel distinguere la tipologia degli opacizzanti. Nelle tessere giallo opaco e verde giallo le coordinate colorimetriche hanno permesso di distinguere i campioni opacizzati tramite antimoniato di piombo e antimoniato di piombo e stagno: le tessere opacizzate con antimoniato di piombo presentano la coordinata legata alla colorazione gialla ($b^*=50$) più elevata rispetto alle tessere caratterizzate dalla presenza di antimoniato di piombo e stagno ($b^*=20$). Questo dato evidenzia il diverso potere colorante delle due fasi cristalline e al contempo indica la potenzialità dello studio colorimetrico nel discriminare la natura dell'opacizzante presente nel campione. Le coordinate CIELAB variano inoltre in funzione della concentrazione degli ioni cromofori presenti nei vetri. Si è osservato che nelle categorie cromatiche in cui il cromoforo è il manganese (tessere porpora, nocciola chiaro e nocciola scuro) il valore della luminosità (L^*) aumenta al diminuire della concentrazione in MnO permettendo di porre in relazione le due variabili. Appare evidente che tale tecnica, se opportunamente standardizzata, si propone quale metodo analitico non distruttivo capace di discriminare tipologia e concentrazione degli opacizzanti e coloranti.

L'analisi del colore ha permesso di ottenere significative indicazioni relative alle tecnologie produttive utilizzate per la realizzazione delle tessere musive e, nello specifico, alle condizioni ossido-riduttive imposte alle fornaci durante la realizzazione del vetro.

Lo studio degli stati di ossidazione degli ioni è generalmente complesso e richiede specifiche indagini spettroscopiche. Pertanto per il riconoscimento dello stato di ossidazione del rame (principale ione cromoforo nei vetri arancioni, rossi, marroni, verdi e blu) sono state condotte analisi in spettroscopia di assorbimento X, presso la Gilda beamline dell'ESRF di Grenoble. Le indagini qui condotte, grazie alla disponibilità di vetri standard contenenti esclusivamente ioni Cu^{1+} e Cu^{2+} hanno permesso, per la prima volta in letteratura, di determinare i rapporti quantitativi $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ in tali materiali. I dati acquisiti evidenziano che tra i vetri turchesi ed acquamarina e i vetri verdi i tenori di Cu^{2+} variano in un intervallo che va dal 26 al 55% del rame totale e che i contenuti più elevati sono presenti nei campioni con colorazione più intensa, confermando l'effettiva efficacia cromoforica dello ione Cu^{2+} .

La presenza di Cu^{2+} nelle tessere verdi evidenzia inoltre che la colorazione verde deriva dall'interazione fisica tra il colore azzurro impartito dal rame (come ione Cu^{2+}) e il giallo, proprio dello ione cromoforo Fe^{3+} o, nel caso delle tessere opache, dell'antimoniato di piombo.

Le analisi in spettroscopia EPR hanno permesso di quantificare nei vetri trasparenti incolori, grazie alla messa a punto di un protocollo di standardizzazione di tale tecnica analitica, i diversi tenori di Fe^{3+} e Mn^{2+} . Al momento non essendo ancora disponibili su tali vetri i dati colorimetrici, non è stato possibile relazionare l'effetto della presenza e della concentrazione di tali ioni alle relative coordinate cromatiche.

Lo studio qui condotto, alla luce dei risultati ottenuti, ha inteso apportare un contributo di tipo sistematico alla conoscenza del vetro musivo. La molteplicità degli aspetti indagati, grazie all'eccezionale opportunità offerta dalle tessere vitree del Sacello di San Prosdocimo e del Sacello di Santa Maria Mater Domini, ha permesso di caratterizzare le matrici vetrose, gli opacizzanti e gli agenti coloranti in uso durante il VI secolo. I campioni analizzati sono testimonianza della straordinaria varietà di colori, del sapiente uso degli agenti opacizzanti e delle complesse tecnologie dei trattamenti termici e ossido-riduttivi condotti nelle fornaci.

La caratterizzazione puntuale dei materiali, ottenuta grazie all'ampiezza della campionatura e all'analisi statistica dei risultati, ha permesso di orientare la ricerca verso l'individuazione dei processi produttivi del vetro musivo e si pone quale contributo all'identificazione di scuole di produzione in un periodo storico e in un ambiente culturale cruciale per lo sviluppo dell'arte musiva nell'Adriatico e nel Mediterraneo orientale.

Per raggiungere in modo ottimale questo scopo tutti i dati analitici acquisiti sono stati articolati e ordinati in un *database* specificatamente progettato e che viene proposto quale punto di riferimento nell'ambito dell'archeometria del vetro musivo.

Il *database* è stato strutturato in modo da permettere l'accesso in modo veloce e puntuale a tutte le informazioni riguardanti la caratterizzazione della tessera musiva (mosaico di appartenenza, dimensioni, peso e colore della tessera; composizione chimica e caratteristiche cristallografiche e fisiche degli opacizzanti presenti, ecc.). La struttura del *database* infatti, grazie al tipo di progettazione che si è deciso di seguire, permette di richiamare mediante *query* le informazioni relative alla composizione chimica (elementi maggiori e minori), alla presenza e al tipo di elementi cromofori e alla tipologia di opacizzanti riscontrati. Inoltre tutti i dati digitalizzati relativi alle analisi chimiche-fisiche e mineralogiche di cui è indicata la procedura analitica, la precisione e l'accuratezza relativa, sono acquisibili dall'utente.

La base di dati realizzata si propone quindi, in quanto in linea con le direttive ministeriali, come base catalogica per lo studio scientifico del vetro musivo.

Bibliografia


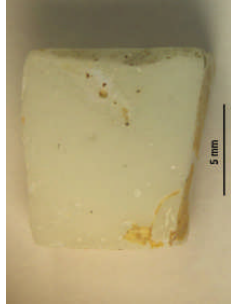
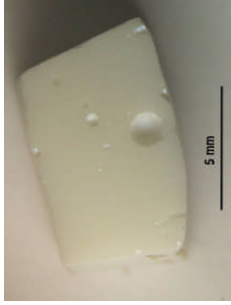
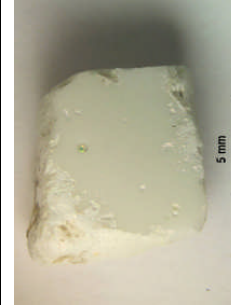
- Fiori C., Vandini M., Mazzotti V., 2003, *Ceramurgia*, **XXXIII** 3-4, 135-154.
- Fiori C., Vandini M., Mazzotti V., 2004, *I colori del vetro antico – Vetro musivo Bizantino*, Il prato (Ed.), Saonara (Padova).
- Foy D., Picon M., Vichy M., Thirion-Merle V., 2003, *Caractérisation des verres de la fin de l'Antiquité en Méditerranée occidentale: l'émergence de nouveaux courants commerciaux*, in, Foy D., Nenna M.D. (Eds.), *Échanges et commerce du verre dans le monde antique*, Actes du colloque de l'Associations Française pour l'Archéologie du Verre, Aix en Provence et Marseille, June 7-9 2001, editions Monique Mergoil Montagnac, 41-85.
- Freestone I.C., 1994, *Chemical analysis of "raw" glass fragments*, in Hurst H.R. ed., *Excavations at Chartage, vol. II, The Circular Harbor, North Side*, Oxford University, press for British Academy, 290.
- Greiff S., Schuster J., 2008, *J. Cult. Herit.* **9**, e27-e32.
- Henderson J., 2000, *The Science and Archeology of Materials. An Investigation of Inorganic Materials*, Routledge, London.
- Jackson C.M., 2005, *Archaeometry* **47**, 4, 763-780.
- Lahlil S., Biron I., Galois L., Morin G., 2008, *Appl. Phys. A*, **92**, 109-116.
- Mass J.L., Stone R.E., Wypyski M.T., 1998, *The mineralogical and metallurgical origins of Roman opaque coloured glass*, in McCray P. (Ed.), *The Prehistory and History of Glassmaking Technology. Ceramics and Civilization*, vol. **8**, 121-144.
- Moretti C., Salerno C.S., Tommasini Ferroni S., 2004, *Ricette vetrarie muranesi. Gasparo Brunore e il manoscritto di Danzica*, Nardini Editore, Firenze.
- Newton R., Davison S., 1999, *Conservation of Glass*, Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Ramírez-Meneses E., Chavira E., Domínguez-Crespo M.A., Escamilla R., Flores-Flores J.O., Soto-Guzmán A.B., 2007, *Superficies y Vacío* **20**, 4,14-18.
- Silvestri A., Molin G., Salviulo G., 2005, *Archaeometry* **47**, 4, 797-816.
- Tite M., Pradell T., Shortland A., 2008, *Archaeometry*, **50**, 67-84.
- Uboldi M., Verità M., 2003, *J. Glass Stud.*, **45**, 115-137.
- Verità M., 2000, *Technology and deterioration of vitreous mosaic tesserae*, *Reviews in Conservation*, The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, number **1**, 65-76.



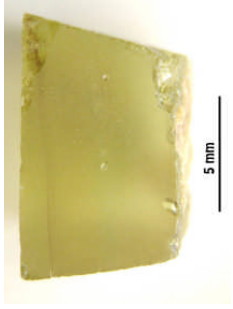
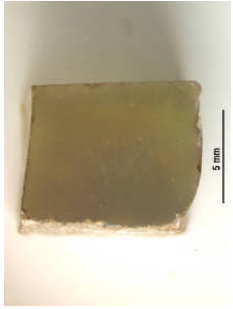
Appendice 1

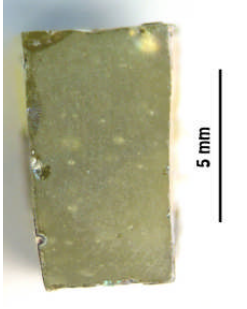

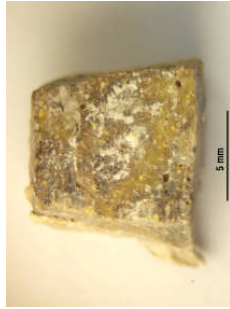
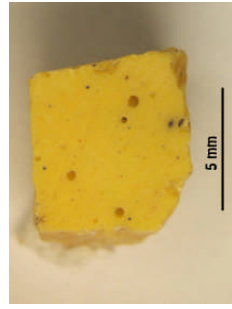
Elenco dei campioni di tessere musive selezionati per le indagini archeometriche provenienti dal Sacello di S. Prosdocimo (Padova) e dal Sacello di S. Maria Mater Domini (Vicenza).

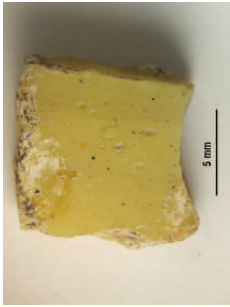
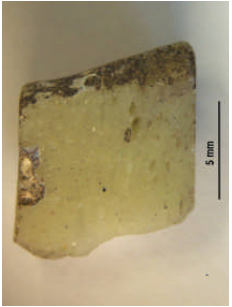


Sono di seguito riportati tutti i campioni selezionati per le indagini archeometriche per il presente progetto di ricerca. Per ciascuna tessera è riportata la sigla del campione, la categoria cromatica di appartenenza, una breve descrizione morfologica e delle principali caratteristiche distintive, il peso espresso in grammi, le dimensioni in centimetri (sono riportate lunghezza, larghezza e profondità di ogni campione), le coordinate colorimetriche L*a*b*, il grado di opacità (opaca, semi-opaca, traslucida, trasparente) e una foto della tessera.



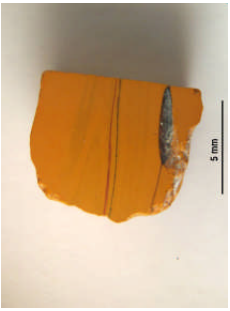
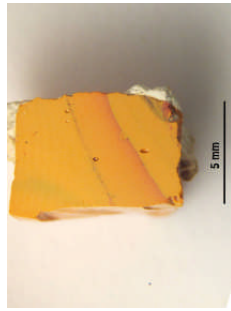
TESSERE COLORATE PROVENIENTI DAL SACELLO DI S. PROSDOCIMO (PADOVA)


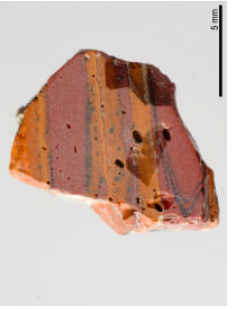


Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
BIOP 1	Bianco opaco	Tutta la superficie della tessera è caratterizzata dalla presenza di una patina bruna. L'abito piramidale a base rettangolare permette di riconoscere la faccia a vista.	1,15	0,8x0,7x1,0	a*: -05,29; b*: 08,06; L*: 69,21.	Opaca	
BIOP 2	Bianco opaco	La tessera ha abito piramidale a base rettangolare. Sono presenti residui di patina gialla sulle facce che dovevano essere allettate. La faccia a vista risulta quella di maggiori dimensioni.	0,94	1,0x0,6x1,1	a*: -03,52; b*: 04,06; L*: 70,51.	Opaca	
BIOP 3	Bianco opaco	La tessera ha abito parallelepipedo ed è riconoscibile una frattura concoide su una delle facce laterali. La faccia a vista è quella di maggiori dimensioni.	0,92	0,8x0,6x1,0	a*: -06,35; b*: 08,33; L*: 72,94.	Opaca	
BIOP 4	Bianco opaco	La tessera ha abito parallelepipedo leggermente a cuneo nella direzione di allettamento.	0,68	0,9x0,4x1,0	a*: -05,39; b*: 02,14; L*: 86,85.	Opaca	

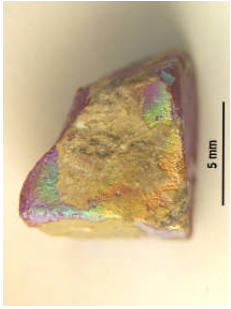


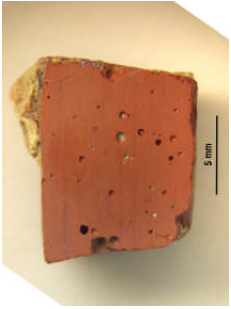
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
BIOP 5	Bianco opaco	Tessera con abito piramidale a base rettangolare priva di patine di alterazione. La caratteristica forma a cuneo permette di riconoscere con facilità la faccia a vista. Trasparenza: assente.	0,82	0,6x1,0x0,7	a* : -06,18; b* : 09,91; L* : 84,31.	Opaca	
GTR 1	Giallo trasparente	La tessera ha abito cubico e si presenta fortemente alterata: sono presenti, infatti, patine iridescenti verdi-blu e oro su tutta la superficie. La forma a cuneo permette di identificare la faccia a vista.	1,15	0,9x1,0x1,0	trasparente	Trasparente	
GTR 2	Giallo trasparente	La tessera ha abito cubico leggermente a cuneo. Sono presenti patine di alterazione su tutta la superficie.	1,14	1,0x0,9x0,6	trasparente	Trasparente	
GTR 3	Giallo trasparente	La tessera ha abito cubico. La faccia allettata presenta residui di malta.	0,92	0,9x0,9x0,8	trasparente	Trasparente	




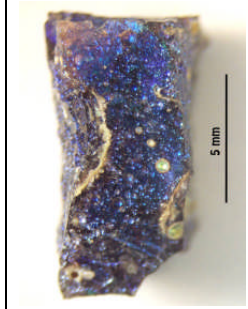
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
GTR 4	Giallo trasparente	La tessera ha abito piramidale a base quadrata. Sono presenti patine iridescenti che coprono tutta la superficie.	0,74	0,7x0,5x0,9	trasparente	Trasparente	
GTR 5	Giallo trasparente	Tessera con abito cubico, leggermente a cuneo. Presenti patine di alterazione iridescenti su tutta la superficie della tessera. Trasparenza: molto elevata	0,74	0.6x0.6x0.6	trasparente	Trasparente	
GSO 1	Giallo scuro opaco	Tessera molto sporca con residui di malta nella parte allettata. Le bolle presenti seguono un preciso orientamento. La faccia a vista è leggermente più pulita rispetto al resto della tessera.	1,29	1,0x1,1x0,7	a* : -05,60; b* : 20,82; L* : 50,32.	Opaca	
GSO 2	Giallo scuro opaco	La tessera presenta abito piramidale a base rettangolare. Sono riconoscibili bolle allungate secondo una precisa direzione nella faccia a vista.	0,91	0,9x0,9x0,7	a* : 03,46; b* : 45,92; L* : 62,65.	Opaca	

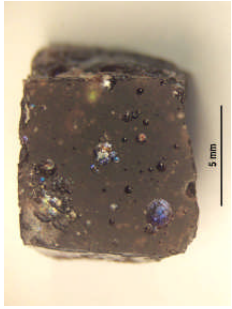
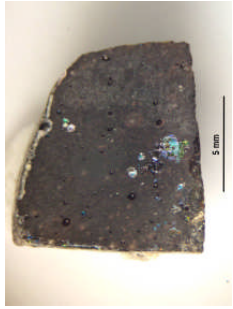
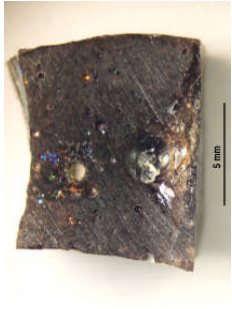

Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
GSO 3	Giallo scuro opaco	La faccia a vista di questa tessera risulta leggermente concava. Nelle facce laterali sono presenti bollosità orientate.	0,82	0,5x1,0x1,0	a* : -02,35; b* : 36,88; L* : 63,14.	Opaca	
GSO 4	Giallo scuro opaco	La tessera ha abito cubico e presenta una forma leggermente a cuneo.	0,48	0,6x0,5x0,7	a* : 01,21; b* : 40,37; L* : 68,23.	Opaca	
GSO 1	Giallo scuro opaco	Tessera con abito parallelepipedo con struttura fluidale determinata dalla presenza di linee di diversa tonalità. Struttura compatta, macroscopicamente priva di bolle. Verso di allettamento riconoscibile da residui di malta sulle facce.	1,07	0,7x1,0x0,9	a* : 02,76; b* : 37,76; L* : 59,49.	Opaca	
GSO 6	Giallo scuro opaco	Tessera con abito parallelepipedo. Presenti bolle sferoidali di piccole dimensioni. Riconoscibile direzione di allettamento grazie a residui di malta e alla caratteristica forma a cuneo.	0,83	0,6x1,1x0,8	a* : -05,82; b* : 16,40; L* : 63,11.	Opaca	

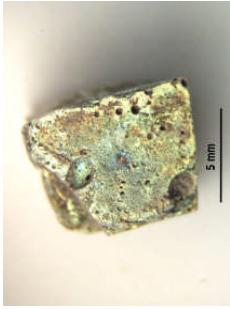
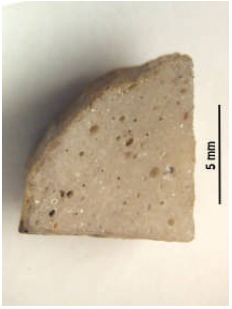
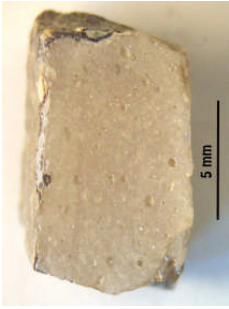

Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*,b*,L*)	Grado di Opacità	Foto
GSO 7	Giallo scuro opaco	Tessera con abito parallelepipedo. Presenti bolle sferoidali di piccole e medie dimensioni.	0,86	0,7x1,1x0,9	a*: 00,28; b*: 41,28; L*: 72,89.	Opaca	
AV 1	Arancione	La tessera presenta banda centrale di colore rosso tra due strati di colore arancione. La faccia allettata è riconoscibile grazie alla presenza di residui di malta.	0,81	1,0x0,6x0,8	a*: 26,30; b*: 39,95; L*: 49,13.	Opaca	
AV 2	Arancione	La tessera presenta bande di diverso colore nella direzione di allettamento nella malta.	0,87	0,7x0,6x0,8	a*: 22,07; b*: 45,30; L*: 52,14.	Opaca	
AV 3	Arancione	La tessera presenta una struttura fluidale riconoscibile da linee di diverso colore perpendicolari al piano di immersione nella malta.	0,91	0,7x0,9x0,6	a*: 24,60; b*: 42,97; L*: 57,54.	Opaca	


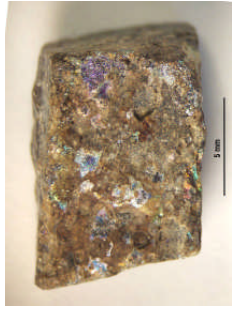
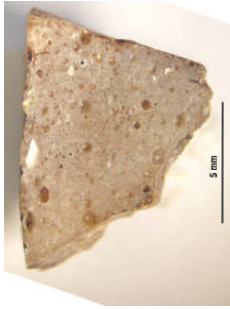
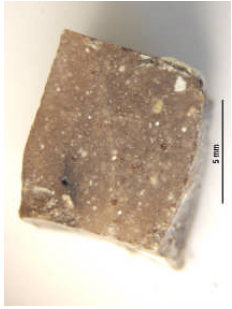
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
AV 4	Arancione	La tessera si presenta con numerose bolle e con linee di vari colori. Sono presenti residui di malta su alcune facce della tessera.	1,29	0,8x0,9x0,7	a*: 17,17; b*: 22,28; L*: 49,10.	Opaca	
AV 5	Arancione	Tessera con abito irregolare con bande di colore arancione e rosso alternate. La struttura è compatta, con poche bolle di piccole dimensioni. Direzione di allettamento riconoscibile dalla presenza di residui di malta.	0,98	1.0x1.0x0.8	a*: 18,42; b*: 40,58; L*: 53,79.	Opaca	
AV 6	Arancione	Tessera con abito parallelepipedo a struttura fluidale con lineazioni di colore più scuro rispetto al vetro. Visibili bolle di medie dimensioni presso le bande di colore più scuro. Verso di allettamento riconoscibile dalla forma a cuneo	0,50	0.6x0.9x0.5	a*: 21,54; b*: 43,74; L*: 56,36.	Opaca	
AV 7	Arancione	Tessera con abito cubico a struttura fluidale con bande di colore marrone-rossastro. Riconoscibili alcune bolle di piccole dimensioni. La direzione di allettamento è riconoscibile da residui di malta sul retro della tessera.	1,14	0.8x0.8x0.6	a*: 32,12; b*: 36,72; L*: 54,83.	Opaca	

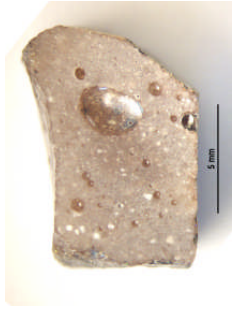

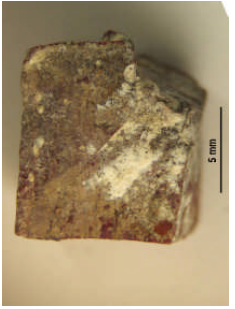
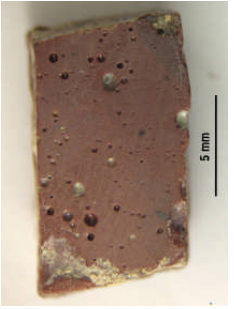
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
RO 1	Rosso opaco	La tessera presenta patine iridescenti con al di sopra uno strato biancastro su tutte le sei facce. Ha abito piramidale con base quadrata che permette di individuare la faccia a vista.	0,95	0,8x0,9x0,7	a*: 23,90; b*: 12,86; L*: 40,60.	Opaca	
RO 2	Rosso opaco	La tessera presenta bande fluidali di colore scuro perpendicolari alla direzione di allattamento nella malta. Sono presenti numerose bolle.	0,71	1,0x0,6x0,5	a*: 22,57; b*: 16,08; L*: 33,69.	Opaca	
RO 3	Rosso opaco	La tessera abito parallelepipedo. Sono riconoscibili bande fluidali di colore scuro. Presente bollosità accentuata.	1,00	0,7x1,1x0,8	a*: 23,62; b*: 12,60; L*: 37,12.	Opaca	
RO 4	Rosso opaco	La tessera si presenta con numerose bolle e con bande fluidali di colore scuro. Sono presenti residui di malta su alcune facce della tessera.	2,10	1,0x1,3x0,8	a*: 24,80; b*: 18,39; L*: 41,41.	Opaca	

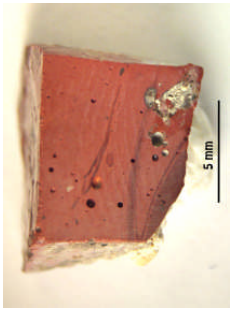
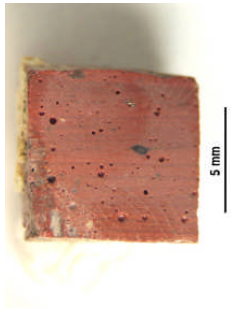
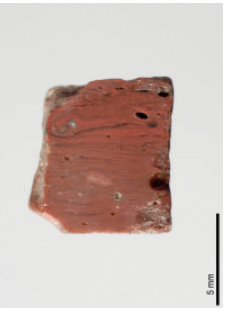

Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
RO 5	Rosso opaco	Tessera con abito parallelepipedo con una faccia di colore più scuro rispetto al resto della tessera stessa. Riconoscibili alcune bolle di forma leggermente allungata di medie dimensioni. Verso di allettamento riconoscibile per la presenza di residui di malta.	1,06	0.7x1.0x0.9	a*: 21,87; b*: 16,56; L*: 46,26.	Opaca	
RO 6	Rosso opaco	Tessera con abito piramidale a base quadrata. È riconoscibile una struttura fluidale determinata dalla presenza di bande di colore più scuro. Presenti bolle sferoidali anche di grandi dimensioni.	0,88	0.7x0.6x1.1	a*: 21,81; b*: 14,81; L*: 41,86.	Opaca	
RO 7	Rosso opaco	Tessera quadrata, caratterizzata dalla presenza di bolle sferoidali di medie e grandi dimensioni. Direzione di allettamento riconoscibile dalla presenza di residui di malta sulla tessera.	1,04	0.8x0.8x0.9	a*: 23,71; b*: 17,18; L*: 37,82.	Opaca	
PR 1	Rosso porpora	La tessera presenta una consistente patina di alterazione su tutta la sua superficie. Ha abito parallelepipedo leggermente a cuneo.	0,86	0.5x0.8x1,1	a*: 00,03; b*: 01,19; L*: 24,52.	Traslucida	


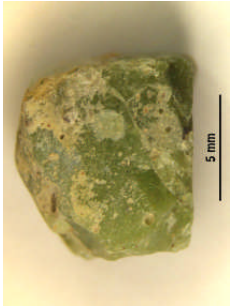


Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*,b*,L*)	Grado di Opacità	Foto
PR 2	Rosso porpora	La tessera ha abito parallelepipedo. È riconoscibile la direzione di allettamento grazie alla presenza di residui di malta.	0,93	0,8x1,0x0,8	a*: 05,85; b*: 04,81; L*: 22,42.	Traslucida	
PR 3	Rosso porpora	La faccia a vista di questa tessera è riconoscibile in quanto si presenta più pulita rispetto alle altre. È riconoscibile anche una live patina iridescente.	1,07	0,7x1,1x0,9	a*: 03,80; b*: 05,76; L*: 26,29.	Traslucida	
PR 4	Rosso porpora	La tessera abito piramidale a base rettangolare che permetteva l'allettamento nella malta.	1,33	0,7x1,1x0,9	a*: 00,95; b*: 00,91; L*: 23,77.	Traslucida	
PR 5	Rosso porpora	Tessera abito piramidale a base quadrata. Presenta poche bolle di piccole dimensioni. Sono riconoscibili patine di alterazione iridescenti che interessano tutta la superficie della tessera.	1,05	0,9x0,7x1,2	a*: 00,60; b*: 01,69; L*: 22,29.	Traslucida	

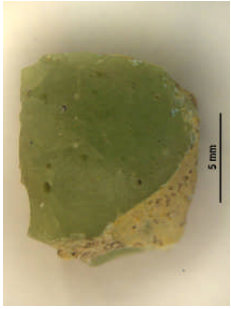
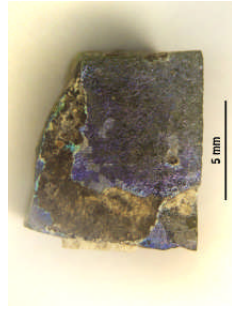

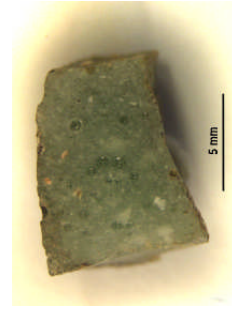
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
NC 1	Nocciola chiaro	La tessera ha abito cubico leggermente a cuneo nella direzione in cui era allettata nella malta. È presente una leggera iridescenza verde su tutte le sue facce.	0,91	0,8x0,8x0,7	a* : -02,18; b* : 11,62; L* : 56,83.	Semi-opaca	
NC 2	Nocciola chiaro	La tessera presenta un lato leggermente arrotondato. È riconoscibile una forma leggermente a cuneo che permette di riconoscere la direzione di allattamento.	0,69	0,9x0,7x0,8	a* : -00,85; b* : 09,04; L* : 46,92.	Semi-opaca	
NC 3	Nocciola chiaro	La faccia a vista di questa tessera è riconoscibile in quanto si presenta più pulita rispetto alle altre.	0,97	0,7x0,7x1,1	a* : 00,16; b* : 14,11; L* : 37,03.	Semi-opaca	
NC 4	Nocciola chiaro	La tessera ha abito cubico e presenta una lieve patina di alterazione su tutta la sua superficie.	0,89	0,9x1,0x0,8	a* : 00,49; b* : 10,39; L* : 54,17.	Semi-opaca	


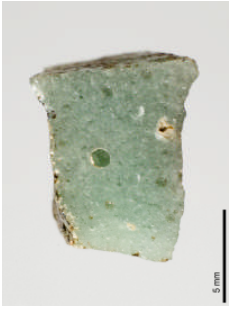
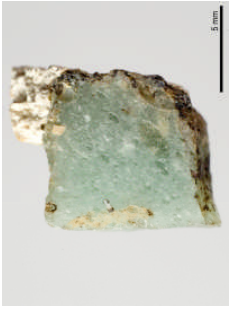
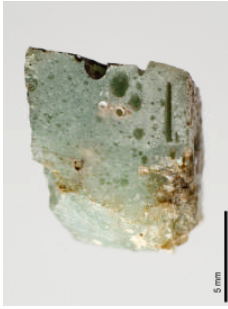
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
NC 5	Nocciola chiaro	Tessera rettangolare con caratteristica forma a cuneo. Presenti poche bolle sferoidali di piccole dimensioni. La tessera è caratterizzata dalla presenza di patine iridescenti che ne coprono parte della superficie.	0,73	0,9x0,5x0,9	a*: -00,96; b*: 08,13; L*: 56,68.	Semi-opaca	
NS 1	Nocciola scuro	La faccia a vista di questa tessera è quella di dimensioni maggiori e presenta alcune iridescenze. Sul resto della tessera sono presenti residui di malta.	1,22	0,8x1,2x0,7	a*: 04,29; b*: 03,09; L*: 27,91.	Opaca	
NS 2	Nocciola scuro	La tessera presenta un pronunciato abito piramidale a base triangolare. Sulla faccia a vista sono riconoscibili leggere iridescenze, mentre il resto della tessera è caratterizzato da residui di malta.	0,79	1,0x1,1x0,8	a*: 04,15; b*: 12,32; L*: 46,62.	Opaca	
NS 3	Nocciola scuro	La parte allettata di questa tessera presenta residui di malta, mentre la faccia a vista risulta pulita.	1,26	0,8x0,9x0,8	a*: 02,34; b*: 08,33; L*: 31,07.	Opaca	

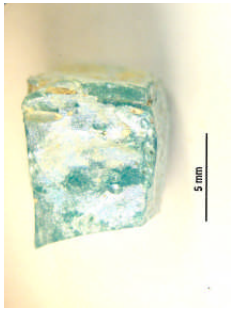
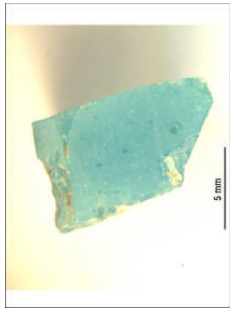
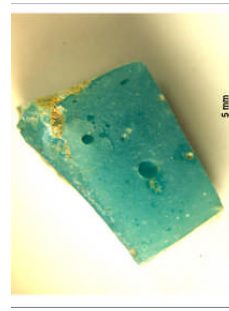
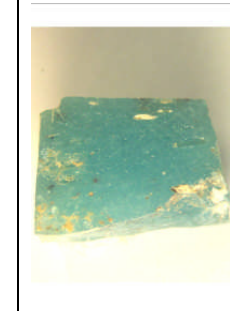
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
NS 4	Nocciola scuro	La tessera ha abito parallelepipedo. Sono presenti residui di malta sulla superficie che risultava allettata. La faccia a vista presenta bolle abbastanza grandi prive di orientazione specifica.	1,17	0,8x1,1x0,7	a* : 03,70; b* : 06,60; L* : 37,38.	Opaca	
NS 5	Nocciola scuro	Tessera con abito piramidale e base rettangolare. Presenti piccole bolle sferoidali e inclusioni opache di colore chiaro.	1,29	0.9x1.3x0.7	a* : 03,08; b* : 06,98; L* : 39,02.	Opaca	
M 1	Marrone	La tessera presenta una elevata porosità. La faccia a vista è coperta da una patina biancastra.	2,00	1,1x1,0x0,9	a* : 15,67; b* : 06,47; L* : 25,51.	Opaca	
M 2	Marrone	La tessera ha abito parallelepipedo. La faccia a vista è quella di dimensioni maggiori e priva di patine scure.	1,32	0,7x1,2x0,7	a* : 10,52; b* : 06,88; L* : 27,71.	Opaca	




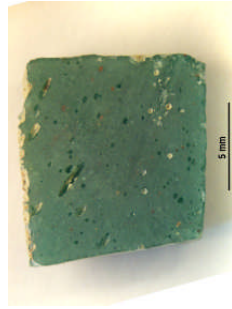
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
M 3	Marrone	La tessera ha abito piramidale a base quadrata che permette di identificare la faccia a vista.	1,02	0,9x1,1x0,7	a*: 20,53; b*: 12,53; L*: 38,58.	Opaca	
M 4	Marrone	La tessera ha abito cubico leggermente a cuneo.	1,10	0,8x0,8x0,8	a*: 16,44; b*: 10,65; L*: 34,07.	Opaca	
M 5	Marrone	Tessera con abito piramidale a base quadrata. Presenti bolle sferoidali di medie dimensioni. Residui di malta permettono di riconoscere la direzione di allettamento.	0,92	0,9x1,1x0,7	a*: 15,76; b*: 10,53; L*: 36,96.	Opaca	
M 6	Marrone	Tessera con abito piramidale a base quadrata. Riconoscibili bolle sferoidali di piccole dimensioni. Residui di malta permettono di individuare la direzione di allettamento.	0,50	0,7x0,7x0,5	a*: 19,49; b*: 13,26; L*: 33,83.	Opaca	

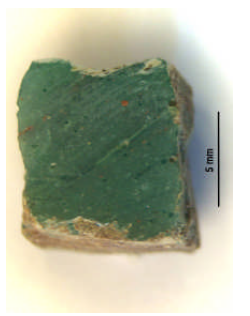

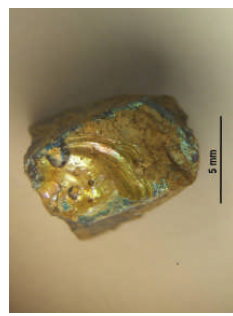
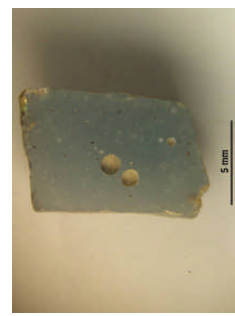
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*,b*,L*)	Grado di Opacità	Foto
M 7	Marrone	Tessera con abito piramidale a base rettangolare. Riconoscibili bolle sferoidali anche di grandi dimensioni.	0,89	0,7x1,0x0,9	a*: 06,68; b*: 05,89; L*: 29,00.	Opaca	
VG 1	Verde giallo	La faccia a vista di questa tessera è riconoscibile in quanto più pulita rispetto alle altre. È presente poca patina iridescente su una delle facce. La tessera presenta alcune fratture.	1,09	1,0x0,7x0,8	a*: -13,10; b*: 20,48; L*: 53,44.	Opaca	
VG 2	Verde giallo	La tessera ha abito piramidale a base triangolare. La faccia a vista è quella che presenta dimensioni maggiori.	0,42	0,5x0,8x0,8	a*: -06,70; b*: 07,85; L*: 47,46.	Opaca	
VG 3	Verde giallo	La faccia a vista di questa tessera risulta pulita mentre la parte allettata presenta residui di malta.	1,12	1,1x1,0x0,7	a*: -13,27; b*: 13,98; L*: 58,19.	Opaca	

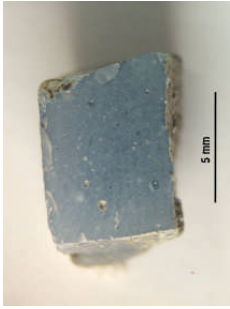
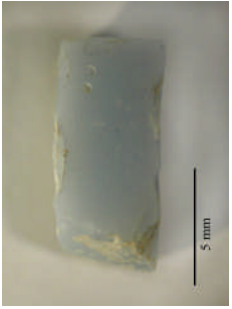
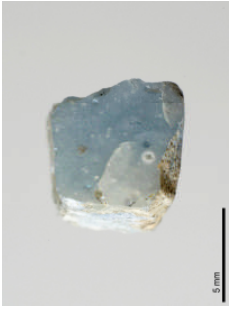
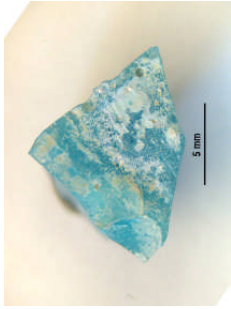
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
VG 4	Verde giallo	La tessera ha abito piramidale con base rettangolare. Sono presenti residui di malta sulla superficie che risultava alliettata.	1,69	1,0x1,1x0,9	a*: -03,88; b*: 08,22; L*: 62,92.	Opaca	
VCH 1	Verde chiaro	Sono riconoscibili patine iridescenti su tutta la superficie. La tessera presenta forma a cuneo. La faccia a vista è caratterizzata da una patina iridescente verde con zone biancastre.	1,09	0,6x0,8x1,0	trasparente	Trasparente	
VCH 2	Verde chiaro	La tessera presenta abito piramidale a base quadrata. È caratterizzata dalla presenza di bolle.	1,19	0,8x0,8x1,1	a*: -05,97; b*: 06,46; L*: 42,55.	Opaca	
VCH 3	Verde chiaro	La tessera presenta una abito piramidale a base quadrata. Un lato si presenta arrotondato.	0,86	0,7x0,7x1,0	a*: -09,69; b*: 07,02; L*: 50,89.	Opaca	

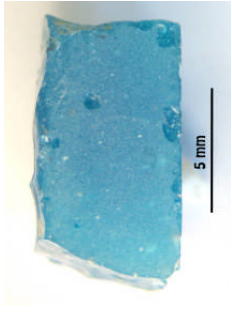
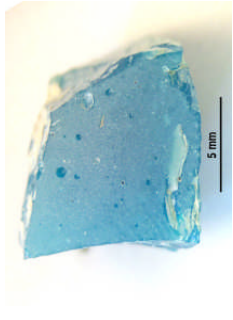


Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*,b*,L*)	Grado di Opacità	Foto
VCH 4	Verde chiaro	La tessera presenta bolle diffuse e residui di malta. Il campione è caratterizzato da abito piramidale a base rettangolare.	1,13	0,7x0,9x1,2	a* : -08,45; b* : 08,23; L* : 50,38.	Opaca	
VCH 5	Verde chiaro	Tessera con abito piramidale a base rettangolare.. Presenta numerose bolle di piccole dimensioni e sono riconoscibili inclusioni opache di colore chiaro.	0,90	0.7x1.1x1.0	a* : -08,95; b* : 07,30; L* : 53,33.	Opaca	
VCH 6	Verde chiaro	Tessera irregolare con forma a cuneo. Riconoscibili numerose bolle di piccole e medie dimensioni e inclusi opachi di colore chiaro. Direzione di allettamento riconoscibile grazie a residui di malta.	1,31	1.0x0.7x1.2	a* : -06,53; b* : 07,04; L* : 46,06.	Opaca	
VCH 7	Verde chiaro	Tessera quadrata con forma a cuneo. Riconoscibili numerose bolle, anche di grandi dimensioni e inclusi opachi di colore chiaro. Direzione di allettamento riconoscibile grazie a residui di malta.	1,40	0.9x0.9x1.4	a* : -07,63; b* : 07,82; L* : 48,81.	Opaca	

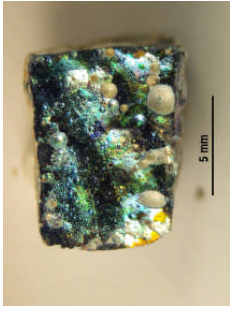
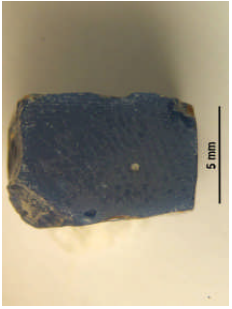

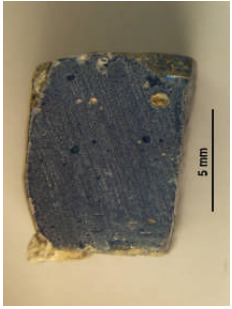
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
AQ 1	Acquamarina	La tessera presenta abito piramidale a base quadrata. È leggermente coperta da una patina biancastra iridescente.	0,84	0,7x0,7x1,0	a*: -17,52; b*: -05,30; L*: 45,93.	Semi-opaca	
AQ 2	Acquamarina	La tessera presenta abito piramidale a base rettangolare. È presente bollosità evidente. Riconoscibile una lieve iridescenza.	0,91	0,8x0,7x1,1	a*: -16,55; b*: -06,06; L*: 45,70.	Semi-opaca	
AQ 3	Acquamarina	La tessera presenta abito piramidale a base quadrata. La faccia a vista presenta la caratteristica frattura concoide del vetro.	1,20	0,7x0,7x1,0	a*: -10,80; b*: -07,32; L*: 39,07.	Semi-opaca	
AQ 4	Acquamarina	La tessera presenta abito piramidale a base rettangolare. La faccia a vista è pulita e presenta bolle allungate.	0,74	0,9x0,8x0,7	a*: -17,67; b*: -09,23; L*: 41,66.	Semi-opaca	

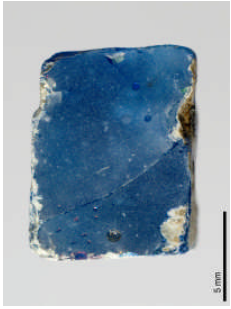
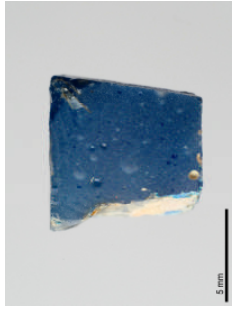
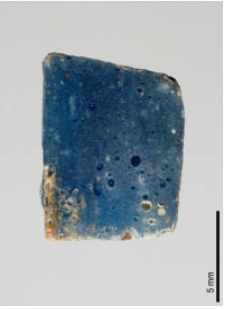
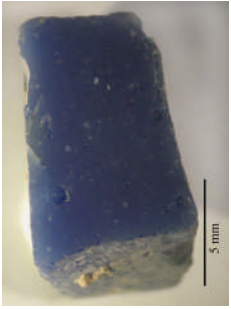
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
AQ 5	Acquamarina	Tessera con abito piramidale a base rettangolare. Riconoscibili bolle sferoidali di piccole dimensioni. Nella zona allettata presenti residui di malta.	0,69	0,5x1,2x0,7	a* : -20,01; b* : -06,40; L* : 42,66.	Semi-opaca	
VS 1	Verde scuro	Sono riconoscibili residui di malta nella faccia che risultava allettata. La tessera presenta una patina biancastra su tutta la superficie. È distinguibile una porosità abbastanza elevata.	1,20	0,8x0,8x0,9	a* : -16,55; b* : 02,43; L* : 39,20.	Semi-opaca	
VS 2	Verde scuro	La tessera abito piramidale a base rettangolare.	1,13	0,8x1,1x0,9	a* : -10,58; b* : 00,82; L* : 31,94.	Semi-opaca	
VS 3	Verde scuro	La tessera presenta abito parallelepipedo. È caratterizzata da una faccia con una accentuata concavità. La faccia che era a vista è più pulita rispetto alle altre che presentano residui biancastri.	1,18	0,5x1,2x1,0	a* : -16,87; b* : 02,04; L* : 36,21.	Semi-opaca	

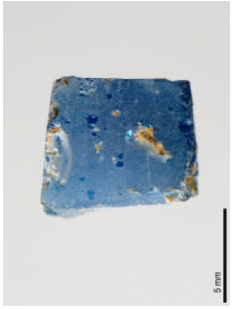

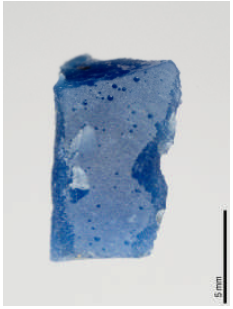

Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*,b*,L*)	Grado di Opacità	Foto
VS 4	Verde scuro	La tessera ha abito cubica e tutte le sue facce presentano residui di intonaco.	1,48	0,9x0,9x0,9	a*: -15,28; b*: 02,27; L*: 37,38.	Semi-opaca	
VS 5	Verde scuro	Tessera con abito piramidale a base rettangolare. Presenti bolle sferoidali di piccole dimensioni.	0,78	1.0x0.6x0.9	a*: -14,71; b*: 04,78; L*: 38,02.	Semi-opaca	
AZ 1	Azzurro	La tessera presenta abito piramidale a base quadrata. La faccia a vista risulta leggermente concava. Su un lato della tessera sono presenti patine di iridescenza dorate. Sono riconoscibili residui di malta nella faccia di allettamento.	0,78	0,8x0,8x0,9	a*: -03,86; b*: -04,19; L*: 40,38.	Semi-opaca	
AZ 2	Azzurro	La tessera presenta abito piramidale a base quadrata. Sono riconoscibili residui di malta nelle facce allettate.	0,92	0,7x0,7x1,0	a*: -03,65; b*: -04,44; L*: 36,91.	Semi-opaca	

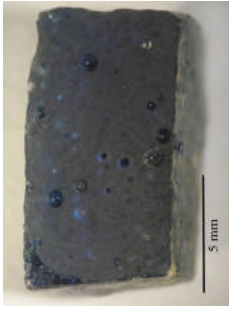
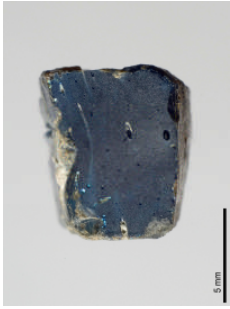
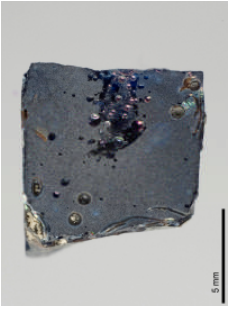
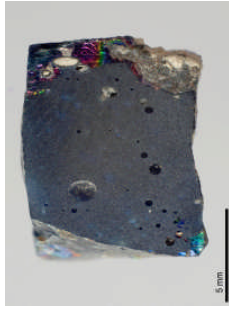
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
AZ 3	Azzurro	La faccia a vista di questa tessera risulta più pulita rispetto a quelle allettate che presentano residui di malta.	0,81	0,7x0,7x1,0	a*: -04,10; b*: -04,53; L*: 36,95.	Semi-opaca	
AZ 5	Azzurro	Tessera con abito parallelepipedo con patine di alterazione iridescenti che interessano la superficie.	0,81	0,5x0,8x0,9	a*: -05,98; b*: -08,57; L*: 54,57.	Semi-opaca	
AZ 6	Azzurro	Tessera con abito piramidale a base quadrata. Presenti bolle sferiche di piccole dimensioni. Riconoscibili patine di alterazione iridescenti sull'intera superficie. Direzione di allettamenti riconoscibile per la presenza di residui di malta.	0,68	0,7x0,6x0,8	a*: -04,92; b*: -04,84; L*: 54,96.	Semi-opaca	
TU 1	Turchese	La tessera presenta iridescenze nelle facce laterali, in corrispondenza delle zone caratterizzate da residui di malta. Ha abito parallelepipedo.	1,02	1,1x1,0x1,0	a*: -15,58; b*: -08,25; L*: 53,09.	Semi-opaca	

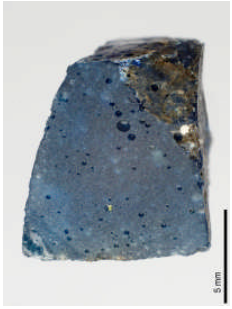



Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
TU 2	Turchese	La tessera presenta abito parallelepipedo ed è caratterizzata dalla presenza di frattura concoide sulla faccia a vista.	0,89	0,7x1,0x0,5	a*: -12,11; b*: -09,80; L*: 36,93.	Semi-opaca	
TU 3	Turchese	La tessera è caratterizzata abito piramidale con base rettangolare. Sono presenti residui di malta nei lati che risultavano allattati. È riconoscibile una leggera iridescenza sulla faccia a vista.	1,28	1,1x1,0x0,8	a*: -08,57; b*: -09,54; L*: 28,07.	Semi-opaca	
TU 4	Turchese	La tessera presenta una forma molto irregolare ma la faccia a vista è quadrata. Sono riconoscibili residui di malta.	0,96	0,8x0,7x1,0	a*: -14,10; b*: -10,13; L*: 34,85.	Semi-opaca	
TU 5	Turchese	Tessera con abito piramidale a base rettangolare. Si possono individuare bolle sferoidali di piccole dimensioni. Nelle facce che erano allattate si possono individuare residui di malta.	0,81	0,9x0,5x0,9	a*: -08,85; b*: -08,68; L*: 41,89.	Semi-opaca	





Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
B 1	Blu	La tessera risulta fortemente alterata. Sono presenti patine iridescenti su tutta la superficie. La faccia a vista è riconoscibile grazie all'abito piramidale a base rettangolare.	0,96	0,8x0,9x1,0	a*: -00,93; b*: -02,47; L*: 32,05.	Semi-opaca	
B 2	Blu	La tessera ha abito parallelepipedo con forma leggermente a cuneo. Sono presenti residui di malta sulla superficie.	0,89	0,9x0,7x0,6	a*: -01,92; b*: -11,81; L*: 30,06.	Opaca	
B 3	Blu	La tessera ha abito cubico e presenta forma leggermente a cuneo. Sono riconoscibili residui di malta.	1,89	1,1x1,2x0,7	a*: -01,19; b*: -07,77; L*: 25,84.	Semi-opaca	
B 4	Blu	La tessera ha abito parallelepipedo. Visibile una frattura concorde sulla faccia a vista. Riconoscibile una lieve iridescenza della superficie. Residui biancastri, probabilmente di malta, riempiono le bolle della faccia che risultava allettata.	1,37	1,0x0,8x0,8	a*: 00,64; b*: -14,84; L*: 28,38.	Semi-opaca	




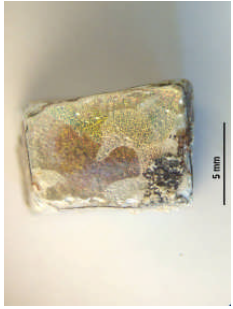
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
B 5	Blu	Tessera con abito parallelepipedo con dimensioni più elevate rispetto alla media. Presenza di patine di alterazione iridescenti. Sono riconoscibili bolle sferoidali di medie dimensioni. I lati alliettati presentano residui di malta.	1,91	0.8x1.2x1.1	a*: 00,02; b*: -09,62; L*: 32,59.	Semi-opaca	
B 6	Blu	Tessera con abito piramidale a base quadrata. Riconoscibili bolle sferoidali di piccole dimensioni. Nelle facce alliettate presenti residui di malta. Tessera caratterizzata da patine di alterazione iridescenti.	0,81	0.8x0.9x0.8	a*: 00,14; b*: -15,44; L*: 32,43.	Semi-opaca	
B 7	Blu	Tessera con abito cubico. Presenti bolle sferoidali di piccole dimensioni. Presenti residui di malta che permettono di identificare la direzione di allietamento.	0,86	0.8x1.0x0.6	a*: -01,80; b*: -08,97; L*: 35,49.	Semi-opaca	
BO 1	Blu opaco	Tessera con abito parallelepipedo con frattura concorde sulla faccia a vista. Presenta lieve iridescenza. Residui di malta riempiono le bolle della faccia alliettata.	1,57	0,7x1,2x1,0	a*: 06,44; b*: -24,88; L*: 30,95.	Opaca	

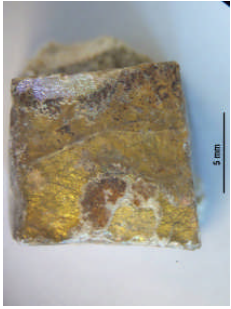
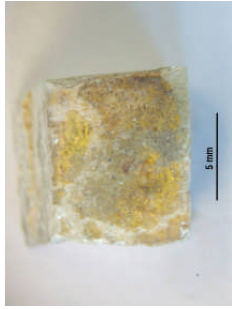
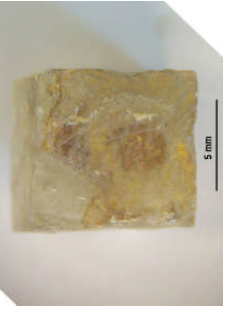
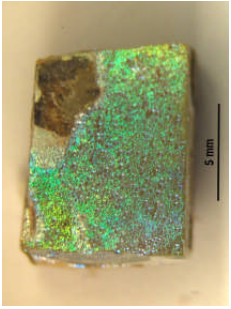
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
BO 2	Blu opaco	Tessera con abito piramidale a base quadrata. Presenti bolle sferoidali di piccole dimensioni. Si osservano patine di alterazione iridescenti sulla superficie. Direzione di allettamento individuabile per la presenza di residui di malta.	0,85	0.7x0.8x0.7	a*: -01,29; b*: -10,87; L*: 38,46.	Opaca	
BO 3	Blu opaco	Tessera con abito piramidale a base rettangolare. Sono riconoscibili piccole bolle sferoidali. Direzione di allettamento riconoscibile per la presenza di residui di malta.	0,64	0.9x0.5x0.8	a*: -01,47; b*: -09,37; L*: 38,88.	Opaca	
BO 4	Blu opaco	Tessera con abito piramidale a base rettangolare. Sono riconoscibili bolle sferoidali anche i grandi dimensioni.	0,57	0.5x1.1x0.7	a*: 00,95; b*: -14,58; L*: 31,81.	Opaca	
BO 5	Blu opaco	Tessera con abito cubico. Riconoscibili bolle sferoidali di piccole dimensioni. Direzione di allettamento riconoscibile grazie alla presenza di residui di malta.	0,56	0.6x0.5x0.8	a*: 01,04; b*: -10,92; L*: 35,65.	Opaca	

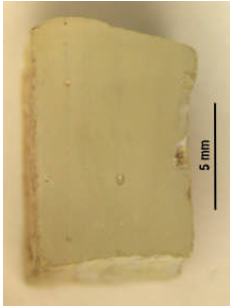
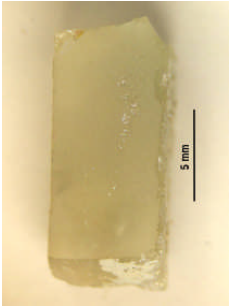
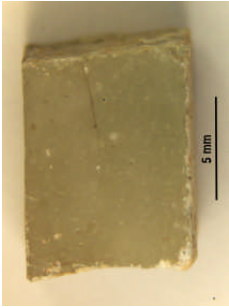
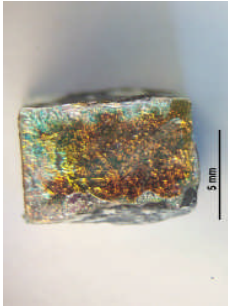
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
BS 1	Blu scuro	Tessera con abito parallelepipedo con leggera forma a cuneo. Presenza di patine di alterazione iridescenti e biancastre sulla superficie	1,40	0.7x0.8x1.2	a*: -00,01; b*: -05,03; L*: 25,05.	Traslucida	
BS 2	Blu scuro	Tessera con abito parallelepipedo con lieve forma a cuneo. Riconoscibili bolle di forma allungata che determinano un andamento fluidale. Presenti patine di alterazione iridescenti sulla superficie.	1,11	0.7x0.9x1.0	a*: 00,66; b*: -06,92; L*: 21,55.	Traslucida	
BS 3	Blu scuro	Tessera con abito cubico. Riconoscibili bolle sferoidali. Patine iridescenti caratterizzano la superficie della tessera. Lato allettato riconoscibile grazie alla presenza di residui di malta.	1,23	0.9x1.0x0.9	a*: -00,36; b*: -01,91; L*: 21,66.	Traslucida	
BS 4	Blu scuro	Tessera con abito parallelepipedo. Presenza di bolle sferoidali di grandi dimensioni. Patine di alterazione iridescenti sono riconoscibili sulla superficie. Residui di malta caratterizzano i lati della tessera che erano allettati.	1,43	0.9x0.8x1.2	a*: -00,59; b*: -01,00; L*: 28,58.	Traslucida	

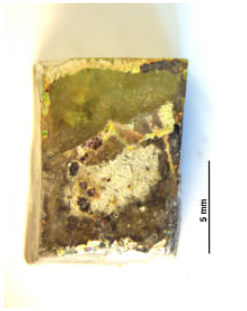
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
BS 5	Blu scuro	Tessera con abito piramidale a base rettangolare. Presenti bolli sferoidali di medie dimensioni. Patine di alterazione iridescenti caratterizzano la superficie dell'intera tessera.	1,14	0.7x1.1x1.1	a*: -00,78; b*: -01,30; L*: 35,54.	Traslucida	
CE 1	Celeste	Tessera con abito parallelepipedo. La parte allettata si riconosce per i residui di malta presenti sulla superficie.	1,22	1,1x1,1x0,6	a*: -12,48; b*: 03,60; L*: 58,84.	Semi-opaca	
CE 2	Celeste	Tessera con abito piramidale con base rettangolare. Presenti bolle sferoidali di grandi dimensioni. Riconoscibili patine di alterazione iridescenti su tutta la superficie della tessera.	0,50	0.9x0.5x0.7	a*: -15,05; b*: -01,14; L*: 54,04.	Semi-opaca	
CE 3	Celeste	Tessera con abito piramidale a base rettangolare. Riconoscibili bolle allungate anche di grandi dimensioni. Riconoscibile la direzione di allettamento a causa di residui di malta sulla tessera.	0,60	0.8x0.5x1.1	a*: -11,34; b*: 02,08; L*: 54,62.	Semi-opaca	

Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
CE 4	Celeste	Tessera con abito piramidale a base rettangolare. Presenti patine di alterazione iridescenti sulla superficie della tessera. Direzione di allettamento riconoscibile grazie alla presenza di residui di malta.	0,74	0.7x0.8x0.9	a*: -10,11; b*: -00,70; L*: 48,07.	Semi-opaca	
CE 5	Celeste	Tessera con abito piramidale a base trapezoidale. Riconoscibili bolle sferoidali anche di grandi dimensioni. Presenti patine di alterazione iridescenti su tutta la superficie della tessera.	0,45	0.5x0.8x0.9	a*: -09,80; b*: 02,68; L*: 52,31.	Semi-opaca	
VP 1	Verde prato	Tessera con abito cubico. Presenza di patine di alterazione biancastre che interessano la superficie.	1,54	0.6x1,1x1,2	a*: -21,83; b*: 18,95; L*: 55,43.	Semi-opaca	
VP 2	Verde prato	Tessera con abito piramidale con base irregolare che permette di individuare la direzione di allettamento nella malta. Riconoscibili bolle sferoidali di piccole dimensioni.	0,74	0.7x0.6x1.0	a*: -23,55; b*: 12,45; L*: 52,34.	Semi-opaca	



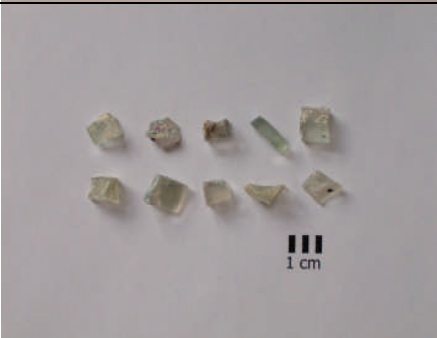

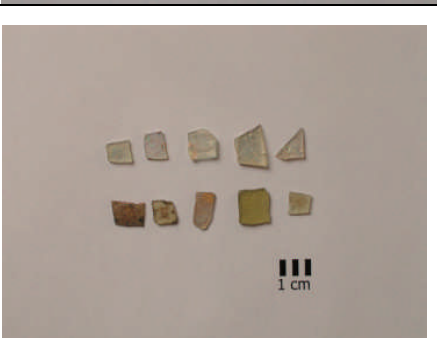
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
VP 3	Verde prato	Tessera con abito piramidale a base rettangolare. Presenti bolle allungate, anche di grandi dimensioni. Direzione di allettamento riconoscibile anche grazie a residui di malta presenti sulla tessera.	0,72	0.6x1.0x1.0	a*: -21,71; b*: 16,99; L*: 57,96.	Semi-opaca	
VP 4	Verde prato	Tessera con abito parallelepipedo. Presenti bolle sferiche di piccole dimensioni. Direzione di allettamento riconoscibile dai residui di malta presenti sulla tessera.	1,00	0.5x1.0x1.1	a*: -23,70; b*: 21,00; L*: 56,37.	Semi-opaca	
VP 5	Verde prato	Tessera con abito piramidale a base rettangolare. Visibile piccole bolle sferiche. Direzione di allettamento riconoscibile da residui di malta presenti sulla tessera.	1,03	0.5x1.1x1.1	a*: -23,31; b*: 14,24; L*: 54,30.	Semi-opaca	
AU 1	Lamina d'oro	Tutta la superficie della tessera presenta patine di alterazione coperte da uno strato biancastro e friabile	1,71	0.8x1.0x1,1	Trasparente	Trasparente	




Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
AU 2	Lamina d'oro	La tessera ha abito cubico. Sono presenti residui di malta in cui era allettata nella parte opposta alla lamina d'oro.	2,45	1,0x1,1x1,0	Trasparente	Trasparente	
AU 3	Lamina d'oro	La tessera si presenta più pulita rispetto alle precedenti. Sono riconoscibili residui di malta nella zona in cui era allettata.	1,51	1,0x0,9x0,8	Trasparente	Trasparente	
AU 4	Lamina d'oro	La tessera presenta abito cubico. La cartellina d'oro risulta danneggiata.	1,42	0,8x1,0x0,8	Trasparente	Trasparente	
TRINC 1	Trasparente incolore	La faccia a vista risulta fortemente alterata: presenti patine iridescenti azzurro – verdi su tutta la superficie. La tessera ha abito parallelepipedo e sulla faccia che era allettata presenta residui di malta.	1,46	1,2x0,9x0,7	Trasparente	Trasparente	

Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
TRINC 2	Trasparente incolore	La tessera ha abito parallelepipedo, la faccia a vista è riconoscibile in quanto più pulita rispetto alle altre.	1,54	0,9x1,1x0,7	Trasparente	Trasparente	
TRINC 3	Trasparente incolore	La tessera ha abito parallelepipedo. La faccia a vista è riconoscibile in quanto pulita. Sulla faccia che risultava allettata sono riconoscibili delle iridescenze.	1,12	1,3x0,8x0,6	Trasparente	Trasparente	
TRINC 4	Trasparente incolore	La tessera ha abito parallelepipedo. Sono presenti residui di malta sul fondo. Anche la faccia a vista non è pulita.	1,82	0,9x1,0x0,8	Trasparente	Trasparente	
AG 1	Lamina d'argento	La tessera presenta una notevole quantità di patine di alterazioni iridescenti verdi e oro.	0,97	0,7x0,8x0,8	Trasparente	Trasparente	

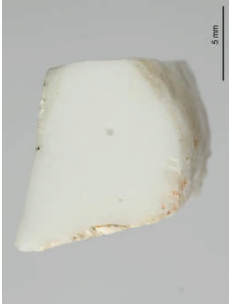


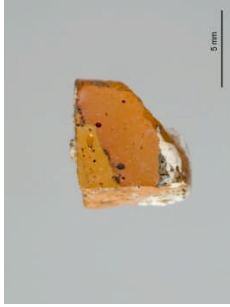
Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
AG 2	Lamina d'argento	La tessera presenta patine di alterazione iridescenti. La cartellina e la lamina sottostante non sono integre e coprono solamente metà della tessera.	1,78	1,0x1,1x0,7	Trasparente	Trasparente	



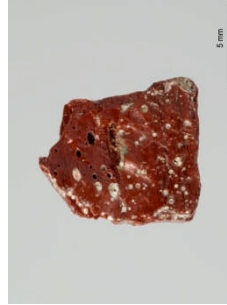

TESSERE TRASPARENTI PROVENIENTI DAL SACELLO DI S. PROSDOCIMO (PADOVA)





Campioni	Categoria Cromatica	Descrizione	Foto
AUI 1-10	Lamina d'oro	Dieci tessere con lamina metallica o con residui di essa, costituite da vetro trasparente incolore. L'assegnazione del numero dei campioni avviene da sinistra verso destra e dall'alto verso il basso.	
AUV 1-10	Lamina d'oro	Dieci tessere dotate di lamina d'oro o resti di essa generalmente caratterizzate dalla presenza di vetro debolmente colorato di verde. L'assegnazione del numero dei campioni avviene da sinistra verso destra e dall'alto verso il basso.	
TRI 1-10	Trasparente Incolore	Dieci tessere che probabilmente presentavano lamina metallica, ora perduta, costituite da vetro trasparente incolore. L'assegnazione del numero dei campioni avviene da sinistra verso destra.	
TRV 1-10	Trasparente Incolore	Dieci tessere costituite da vetro trasparente debolmente colorato di verde. Probabilmente erano caratterizzate dalla presenza di lamina metallica e cartellina, ora perdute. L'assegnazione del numero dei campioni avviene da sinistra verso destra e dall'alto verso il basso.	
CAR 1-10	Cartelline	Dieci cartelline sciolte, anche frammentarie, staccatesi da tessere dotate di lamina aurea. Generalmente presentano vetro incolore ma possono essere caratterizzate da tonalità giallo-verdi (CAR6 e CAR9). L'assegnazione del numero dei campioni avviene da sinistra verso destra e dall'alto verso il basso.	


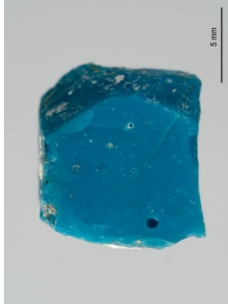


CAR 11-20	Cartelline	<p>Dieci cartelline sciolte, anche frammentarie, staccatesi da tessere dotate di lamina aurea. Generalmente presentano vetro incolore ma possono essere caratterizzate da tonalità giallo-verdi (CAR15, CAR18, CAR 19).</p> <p>I campioni presentano talvolta residui di lamina d'oro (CAR 13). L'assegnazione del numero dei campioni avviene da sinistra verso destra e dall'alto verso il basso.</p>	
CAR 21-30	Cartelline	<p>Dieci cartelline sciolte, anche frammentarie, staccatesi da tessere dotate di lamina aurea. Generalmente presentano vetro incolore ma possono essere caratterizzate da tonalità marroni e giallo-verdi (CAR21, CAR23, CAR 25, e CAR27).</p> <p>I campioni possono presentare patine di alterazione biancastre (CAR 21, CAR 22, CAR 26, CAR 28, CAR, 29). L'assegnazione del numero dei campioni avviene da sinistra verso destra e dall'alto verso il basso.</p>	
CAR 31-40	Cartelline	<p>Dieci cartelline sciolte, anche frammentarie, staccatesi da tessere dotate di lamina aurea. Generalmente presentano vetro incolore ma possono essere caratterizzate da tonalità marroni e giallo-verdi (CAR33, CAR 35, CAR 38 e CAR40).Le cartelline possono presentare patine di alterazione biancastre (CAR 34, CAR 36).</p> <p>L'assegnazione del numero dei campioni avviene da sinistra verso destra e dall'alto verso il basso.</p>	

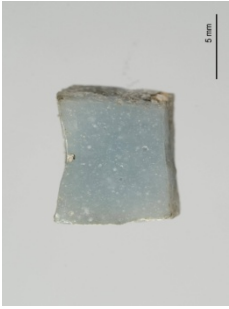

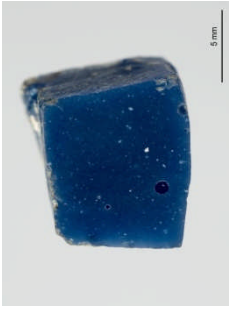

TESSERE PROVENIENTI DAL SACCELLO DI S. MARIA MATER DOMINI (VICENZA)





Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
VI-BIOP 1	Bianco opaco	Tessera con abito piramidale con base trapezoidale. Presenza di bolle di medie dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	1,45	1,1x1,0x0,6	a*: -07,76; b*: 10,32; L*: 89,96.	Opaca	
VI-GSO 1	Giallo scuro opaco	La tessera abito parallelepipedo. Presenta numerose bolle anche di grandi dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	0,85	1,0x0,8x0,6	a*: 00,89; b*: 53,37; L*: 71,44.	Opaca	
VI-GSO 2	Giallo scuro opaco	La tessera ha abito cubico. Sono presenti bolle di medie dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	0,59	0,6x0,8x0,6	a*: 02,31; b*: 50,90; L*: 64,82.	Opaca	
VI-AV 1	Arancione	La tessera ha abito piramidale con base trapezoidale. Presenza di bolle di medie dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	0,43	0,6x0,7x0,3	a*: 23,84; b*: 62,26; L*: 52,88.	Opaca	


Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
VI-AV 2	Arancione	Tessera con abito cubico. Presenza di striature che determinano il bicrocismo della tessera. Presenti bolle di piccole dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	0,59	0,7x0,8x0,5	a*: 24,45; b*: 39,41; L*: 52,29.	Opaca	
VI-RO 1	Rosso opaco	La tessera con abito parallelepipedo. Presenta di striature e bolle di medie dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	0,96	0,9x1,0x0,5	a*: 30,01; b*: 36,94; L*: 30,38.	Opaca	
VI-RO 2	Rosso opaco	La tessera con abito piramidale a base irregolare. Presenti bolle anche di grandi dimensioni con all'interno residui della malta di allettamento. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	0,42	1,0x0,9x0,5	a*: 22,65; b*: 20,45; L*: 42,33.	Opaca	
VI-PR 1	Rosso porpora	La tessera con abito piramidale a base trapezoidale. Presenti bolle di piccole e medie dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	1,28	1,0x1,0x0,7	a*: -00,56; b*: -04,39; L*: 32,63.	Semi-opaca	

Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
VI-NC 1	Nocciola chiaro	Tessera con abito parallelepipedo. Presenza di poche bolle di piccole dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	0,79	0,7x0,9x0,6	a*: 01,39; b*: 30,73; L*: 46,89.	Semi-opaca	
VI-NS 1	Nocciola scuro	La tessera con abito piramidale a base irregolare. Presenza di bolle di medie e grandi dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	0,43	0,7x0,6x0,7	a*: 00,43; b*: 17,57; L*: 43,94.	Opaca	
VI-VG 1	Verde giallo	La tessera con abito cubico. Presenza di bolle di piccole e medie dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	1,10	0,8x0,9x0,7	a*: -15,78; b*: 36,86; L*: 57,15.	Opaca	
VI-M 1	Marrone	La tessera con abito piramidale a base trapezoidale. Presenza di bolle di piccole e medie dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	0,56	0,7x0,9x0,4	a*: 21,84; b*: 18,35; L*: 40,92.	Opaca	

Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
VI-VS 1	Verde scuro	Tessera con abito parallelepipedo. Presenza di bolle di piccole e medie dimensioni con all'interno residui di malta di allettamento. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	0,61	0,8x0,9x0,7	a*: -13,98; b*: 02,40; L*: 39,76.	Semi-opaca	
VI-AQ 1	Acquamarina	La tessera ha abito parallelepipedo. Presenza di poche bolle di piccole e medie dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	1,25	0,9x1,0x0,8	a*: -26,38; b*: -18,27; L*: 52,24.	Semi-opaca	
VI-TU 1	Turchese	La tessera ha abito parallelepipedo. Presenza di poche bolle di piccole dimensioni con all'interno residui di malta di allettamento. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	0,85	0,6x1,1x0,7	a*: -11,96; b*: -10,54; L*: 41,58.	Semi-opaca	
VI-B 1	Blu	La tessera ha abito piramidale con base trapezoidale. Presenza di poche bolle di piccole dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	0,39	0,6x0,8x0,5	a*: -01,60; b*: -07,48; L*: 41,97.	Semi-opaca	

Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
VI-AZ 1	Azzurro	Tessera con abito parallelepipedo. Presenza di bolle di piccole dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	1,28	0,8x1,0x0,7	a*: -05,82; b*: 01,55; L*: 63,52.	Semi-opaca	
VI-BS 1	Blu scuro	La tessera ha abito cubico. Presenza di bolle di piccole e medie dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	1,05	0,8x0,9x0,8	a*: -03,67; b*: 06,71; L*: 36,21.	Semi-opaca	
VI-BO 1	Blu opaco	La tessera ha abito parallelepipedo. Presenza di poche bolle di piccole e medie dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	1,60	1,0x0,9x0,9	a*: 01,13; b*: -20,28; L*: 32,98.	Opaca	
VI-TR 1	Trasparente incolore	Tessera con abito parallelepipedo. Presenza di poche bolle di piccole dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	0,52	0,4x0,8x0,9	Trasparente.	Trasparente	

Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
VI-AU 1	Lamina d'oro	Tessera abito parallelepipedo con lamina metallica. Presenza di poche bolle di piccole dimensioni. Non sono riscontrabili patine di alterazione.	2,22	1,1x1,0x0,9	Trasparente	Trasparente	
VI-AU 2	Lamina d'oro	Scheggia di tessera. Sono visibili frammenti di lamina metallica.	-	Frammento	Trasparente.	Trasparente	
VI-AU 3	Lamina d'oro	Scheggia di tessera. Non è visibile la presenza di frammenti di lamina metallica.	-	Frammento	Trasparente.	Trasparente	
VI-CAR 1	Cartellina	Frammento di cartellina, ad elevata Grado di Opacità e privo di bolle.	-	Frammento	Trasparente	Trasparente	

Campione	Categoria cromatica	Descrizione	Peso (g)	Dimensioni (cm)	Colore (a*;b*;L*)	Grado di Opacità	Foto
VI-CAR 2	Cartellina	Frammento di cartellina, ad elevata trasparenza e privo di bolle.	-	Frammento	Trasparente	Trasparente	

Appendice 2

Analisi chimiche realizzate tramite microsonda elettronica (EMPA) delle tessere colorate provenienti dal Sacello di S. Prosdocimo.

Sono di seguito riportati le medie degli 8 punti analisi e le relative deviazioni standard (σ) delle analisi elementari EMPA sulle tessere colorate del Sacello di S. Prosdocimo. I valori sono riportati in percentuale in peso degli ossidi misurati.

	BIOP1	BIOP2	BIOP4	BIOP5	GTR1	GTR2	GTR3	GTR4	GTR5	GSO1	GSO2	GSO3	GSO4	GSO5	GSO6	GSO7	AV1
Na ₂ O	14,83	13,81	15,99	13,32	17,40	17,20	17,46	18,80	18,52	18,52	15,15	17,53	17,11	18,12	17,59	17,41	8,31
σ	0,48	0,38	0,28	0,34	0,18	0,11	0,46	0,24	0,34	0,47	0,21	0,18	0,34	0,22	0,24	0,24	0,41
K ₂ O	0,59	0,41	0,45	0,57	0,66	0,66	0,66	0,34	0,35	0,40	0,41	0,52	0,50	0,56	0,52	0,40	1,85
σ	0,03	0,03	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,05	0,07	0,06	0,04	0,04	0,05	0,05	0,03	0,13
CaO	5,51	7,23	5,47	7,89	8,41	8,52	8,48	6,35	6,35	5,53	7,24	5,76	6,15	7,95	5,51	5,71	7,84
σ	0,06	0,16	0,16	0,41	0,12	0,08	0,18	0,17	0,18	0,16	0,12	0,06	0,20	0,79	0,12	0,24	0,28
SiO ₂	68,02	70,41	65,82	66,34	65,64	66,35	65,53	64,71	64,33	62,43	65,56	69,77	67,03	66,01	68,53	65,66	42,71
σ	0,90	0,67	0,49	0,97	0,56	0,62	0,56	0,61	0,52	5,23	0,82	0,75	0,67	0,88	0,82	0,79	0,57
MgO	0,71	0,41	4,35	0,52	1,14	1,20	1,12	1,12	1,55	0,92	0,51	0,59	0,73	0,75	0,57	0,52	1,87
σ	0,03	0,04	0,11	0,07	0,06	0,07	0,05	0,07	0,07	0,12	0,03	0,03	0,05	0,11	0,12	0,03	0,08
Al ₂ O ₃	2,33	2,21	1,86	2,28	2,31	2,42	2,31	2,85	2,53	2,02	2,30	2,07	2,29	2,31	2,03	1,79	2,00
σ	0,07	0,05	0,07	0,04	0,06	0,07	0,06	0,07	0,05	0,13	0,10	0,08	0,17	0,22	0,15	0,07	0,04
P ₂ O ₅	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	0,84
σ																	0,08
SO ₃	0,48	0,34	0,38	0,47	0,32	0,26	0,32	0,25	0,27	0,23	0,17	0,23	0,32	0,34	0,32	0,33	0,44
σ	0,04	0,04	0,02	0,03	0,06	0,04	0,04	0,04	0,04	0,08	0,06	0,06	0,04	0,04	0,07	0,03	0,04
Cl	0,82	0,77	0,75	0,49	1,06	1,17	1,06	1,11	1,19	1,65	1,33	1,51	1,11	1,15	1,31	1,32	0,35
σ	0,07	0,03	0,05	0,06	0,05	0,07	0,03	0,05	0,07	0,07	0,08	0,06	0,06	0,05	0,08	0,09	0,02
TiO ₂	0,14	<0,07	<0,07	<0,07	0,17	0,19	0,16	0,68	0,28	0,17	<0,07	<0,07	0,11	0,11	0,08	<0,07	0,15
σ	0,05				0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,05			0,05	0,06	0,06		0,04
MnO	0,47	<0,11	<0,11	0,36	1,60	1,72	1,70	2,20	2,37	0,76	0,25	0,24	0,68	0,13	0,13	<0,11	0,35
σ	0,12			0,10	0,14	0,08	0,11	0,16	0,20	0,12	0,08	0,04	0,12	0,06	0,06		0,07
FeO	0,60	0,31	0,32	0,61	0,81	0,77	0,79	2,15	1,31	0,61	0,58	0,40	0,74	0,68	0,45	0,33	2,64
σ	0,09	0,08	0,05	0,10	0,04	0,06	0,09	0,11	0,13	0,07	0,14	0,03	0,10	0,17	0,11	0,10	0,11
Cr ₂ O ₃	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12
σ																	
CoO	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
σ																	
NiO	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
σ																	
CuO	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	0,07	<0,06	<0,06	<0,06	7,91
σ													0,02				0,83
ZnO	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	0,11
σ																	0,04
SnO ₂	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	0,62
σ																	0,05
Sb ₂ O ₃	4,34	2,23	4,87	5,76	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	0,13	0,19	0,57	0,88	0,65	0,65	0,58	0,39
σ	0,32	0,17	0,91	1,78						0,06	0,07	0,05	0,26	0,05	0,17	0,05	0,02
PbO	0,16	0,89	<0,12	0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	7,47	6,86	1,15	2,59	1,10	1,92	4,78	21,78
σ	0,08	0,11		0,05						0,75	0,37	0,24	0,59	0,73	0,63	0,14	0,34
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
σ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TOTALE	99,21	99,31	100,48	99,05	99,79	100,69	99,82	100,65	99,26	101,17	100,76	100,50	100,41	99,95	99,72	99,06	100,22

	AV2	AV3	AV4	AV5a1	AV5r1	AV6	AV7a	AV7r	RO1	RO2	RO3	RO4	RO5	RO6	RO7	PR1	PR2
Na₂O	8,92	6,96	6,65	9,02	11,01	9,96	9,11	9,43	11,05	15,85	15,27	17,84	15,80	17,27	15,69	17,14	16,97
<i>σ</i>	0,24	0,16	0,33	0,20	0,40	0,60	0,41	0,30	0,41	0,19	0,91	0,34	0,29	0,36	0,31	0,23	0,24
K₂O	0,93	1,04	1,31	1,69	3,33	1,06	1,21	1,14	3,10	0,61	0,56	0,55	1,07	0,46	1,06	0,67	0,68
<i>σ</i>	0,02	0,05	0,06	0,07	0,14	0,08	0,08	0,08	0,13	0,03	0,04	0,08	0,04	0,04	0,08	0,05	0,05
CaO	5,70	8,16	6,43	6,30	8,92	5,85	4,16	4,44	8,97	5,96	5,94	6,66	8,16	6,64	8,12	8,52	8,38
<i>σ</i>	0,19	0,09	0,11	0,16	0,15	0,92	0,46	0,20	0,11	0,14	0,19	0,26	0,13	0,10	0,16	0,07	0,14
SiO₂	42,76	37,88	38,06	41,56	57,01	42,92	40,39	41,17	57,65	63,00	63,09	66,14	60,65	65,34	60,40	65,90	65,56
<i>σ</i>	0,40	0,42	0,34	0,43	0,23	1,13	0,52	0,31	0,28	0,32	0,68	1,18	0,44	0,46	0,49	0,09	0,41
MgO	1,29	1,52	1,49	1,62	2,66	1,56	1,02	1,06	2,36	1,15	1,12	0,74	1,27	0,93	1,29	1,25	1,07
<i>σ</i>	0,06	0,07	0,07	0,10	0,10	0,13	0,09	0,06	0,09	0,07	0,04	0,07	0,07	0,08	0,06	0,08	0,05
Al₂O₃	3,21	3,91	2,74	3,02	1,80	3,14	2,83	2,79	1,97	2,75	2,74	2,41	2,37	2,22	2,25	2,34	2,32
<i>σ</i>	0,09	0,06	0,04	0,07	0,05	0,13	0,08	0,05	0,05	0,07	0,08	0,14	0,05	0,06	0,08	0,12	0,08
P₂O₅	0,49	0,60	0,55	0,51	1,05	0,49	0,21	0,18	1,28	<0,18	<0,18	<0,18	0,31	<0,18	0,24	<0,18	<0,18
<i>σ</i>	0,02	0,06	0,07	0,06	0,14	0,05	0,07	0,06	0,08				0,05		0,10		
SO₃	0,25	0,15	0,13	0,27	0,12	0,24	0,22	0,19	0,16	0,20	0,19	0,32	0,33	0,36	0,35	0,43	0,37
<i>σ</i>	0,08	0,02	0,03	0,06	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,06	0,08	0,04	0,03	0,26	0,03	0,06	0,05
Cl	0,77	0,54	0,48	0,56	0,86	0,54	0,55	0,64	0,99	1,23	1,24	1,13	0,75	1,09	0,73	0,98	0,88
<i>σ</i>	0,13	0,02	0,04	0,06	0,03	0,07	0,09	0,05	0,04	0,09	0,05	0,08	0,04	0,06	0,05	0,05	0,01
TiO₂	0,34	0,44	0,24	0,31	0,13	0,27	0,22	0,25	0,16	0,44	0,46	0,13	0,17	0,13	0,17	0,14	0,16
<i>σ</i>	0,04	0,03	0,06	0,06	0,04	0,05	0,08	0,05	0,05	0,03	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03
MnO	0,25	0,12	0,29	0,14	0,28	0,31	0,45	0,53	0,32	0,51	0,57	0,78	1,15	0,87	1,19	2,02	2,21
<i>σ</i>	0,12	0,09	0,08	0,09	0,09	0,08	0,07	0,09	0,07	0,15	0,11	0,19	0,15	0,10	0,15	0,16	0,16
FeO	5,41	2,67	4,14	3,61	1,30	2,67	2,35	2,44	1,50	1,69	1,69	2,38	1,75	3,60	1,78	0,95	0,98
<i>σ</i>	0,11	0,11	0,19	0,18	0,11	0,05	0,19	0,09	0,10	0,15	0,09	0,49	0,18	0,15	0,16	0,08	0,11
Cr₂O₃	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12
<i>σ</i>																	
CoO	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
<i>σ</i>																	
NiO	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,06	0,06	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
<i>σ</i>							0,02	0,02									
CuO	11,49	6,89	7,69	11,32	1,98	8,31	7,20	5,39	1,64	1,29	1,65	1,04	1,11	0,90	1,01	<0,06	<0,06
<i>σ</i>	0,54	0,29	0,28	2,47	0,36	2,17	1,34	0,23	0,11	0,32	0,35	0,31	0,05	0,36	0,13		
ZnO	0,09	0,53	0,39	0,08	<0,08	0,30	0,25	0,23	<0,08	0,17	0,19	<0,08	0,41	<0,08	0,41	<0,08	<0,08
<i>σ</i>	0,03	0,04	0,03	0,03		0,03	0,03	0,03		0,06	0,03		0,03		0,04		
SnO₂	0,90	0,65	0,91	0,98	0,28	1,16	1,23	1,29	0,26	1,30	1,46	<0,06	1,36	<0,06	1,34	<0,06	<0,06
<i>σ</i>	0,04	0,05	0,04	0,07	0,05	0,13	0,06	0,07	0,02	0,55	0,17		0,07		0,05		
Sb₂O₃	0,29	0,07	0,08	0,18	0,23	0,37	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	0,37	<0,07	0,16	<0,07	<0,07	<0,07
<i>σ</i>	0,02	0,02	0,04	0,03	0,02	0,03						0,09		0,01			
PbO	20,74	27,84	27,66	19,16	7,99	20,24	27,93	27,73	9,80	4,02	4,33	0,41	3,47	<0,12	3,48	<0,12	<0,12
<i>σ</i>	0,20	0,27	0,23	0,51	0,23	0,34	0,92	0,36	0,12	0,74	0,10	0,11	0,10		0,14		
V₂O₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>σ</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TOTALE	103,86	100,02	99,27	100,41	99,01	99,41	99,47	99,06	101,53	100,34	100,67	101,08	100,18	100,10	99,52	100,66	99,88

	PR3	PR4	PR5	NC1	NC2	NC3	NC4	NC5	NS1	NS2	NS3	NS4	NS6	M1	M2	M3	M4
Na₂O	17,59	17,23	17,08	18,04	18,21	18,26	18,04	18,08	18,79	18,56	17,52	18,24	17,48	15,57	16,37	15,60	14,38
σ	0,10	0,38	0,24	0,38	0,49	0,22	0,32	0,30	0,20	0,26	0,20	0,53	0,36	0,44	0,14	0,43	0,32
K₂O	0,64	0,69	0,71	0,52	0,46	0,46	0,53	0,50	0,50	0,62	0,62	0,69	0,70	1,37	0,60	1,09	1,11
σ	0,07	0,08	0,06	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,07	0,05	0,09	0,09	0,03	0,05	0,06
CaO	8,59	8,16	8,16	7,24	6,79	6,90	7,13	6,95	6,43	8,27	8,36	8,10	8,26	8,19	6,91	8,28	7,58
σ	0,08	0,55	0,15	0,11	0,11	0,14	0,11	0,21	0,10	0,19	0,12	0,13	0,14	0,12	0,10	0,16	0,20
SiO₂	65,09	66,16	64,82	66,76	67,06	67,21	67,23	65,46	67,58	64,85	65,27	65,42	63,77	61,01	65,89	61,33	59,31
σ	0,33	0,45	0,68	0,70	0,30	0,34	0,37	0,47	0,43	0,32	0,25	0,38	0,69	0,36	0,90	0,37	0,38
MgO	1,21	1,05	1,09	0,99	0,93	1,08	0,92	0,97	0,94	1,16	1,21	1,06	1,11	1,39	0,82	1,24	1,16
σ	0,03	0,16	0,09	0,05	0,08	0,09	0,11	0,09	0,03	0,05	0,03	0,08	0,09	0,02	0,05	0,06	0,08
Al₂O₃	2,33	2,32	2,38	1,96	2,01	2,01	2,01	2,00	2,37	2,22	2,26	2,24	2,30	2,26	2,38	2,30	2,48
σ	0,10	0,04	0,09	0,07	0,06	0,05	0,06	0,08	0,08	0,04	0,06	0,05	0,04	0,09	0,02	0,07	0,09
P₂O₅	0,23	<0,18	<0,18	0,19	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	0,40	0,32	0,21	0,30	0,46	<0,18	0,35	0,28
σ	0,03			0,04					0,09	0,05	0,04	0,09	0,05		0,06	0,07	
SO₃	0,44	0,38	0,42	0,34	0,35	0,29	0,35	0,38	0,27	0,40	0,41	0,42	0,39	0,35	0,19	0,34	0,29
σ	0,09	0,05	0,03	0,04	0,06	0,04	0,06	0,05	0,08	0,05	0,10	0,05	0,04	0,10	0,04	0,04	0,04
Cl	1,12	0,85	0,82	1,11	1,19	1,44	1,08	1,05	1,61	1,10	1,22	0,99	0,98	0,86	1,29	0,83	0,71
σ	0,04	0,12	0,07	0,04	0,03	0,08	0,06	0,07	0,11	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,06	0,03	0,05
TiO₂	0,20	0,14	0,15	0,13	0,14	0,13	0,14	0,12	0,18	0,15	0,13	0,17	0,15	0,18	0,11	0,18	0,19
σ	0,03	0,01	0,06	0,04	0,03	0,05	0,03	0,05	0,04	0,04	0,02	0,04	0,06	0,06	0,03	0,04	0,04
MnO	1,95	2,02	2,19	1,35	1,25	1,16	1,45	1,35	1,49	1,74	1,83	1,91	2,00	0,98	0,75	1,23	1,03
σ	0,12	0,50	0,16	0,09	0,06	0,11	0,16	0,11	0,07	0,11	0,06	0,13	0,06	0,11	0,10	0,10	0,10
FeO	0,88	1,11	0,95	0,83	0,89	0,83	0,99	0,92	0,81	0,90	0,98	0,94	0,92	1,96	3,57	1,81	2,43
σ	0,09	0,43	0,08	0,09	0,09	0,09	0,08	0,28	0,10	0,08	0,07	0,12	0,10	0,17	0,19	0,09	0,16
Cr₂O₃	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12
σ																	
CoO	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,03	<0,03	<0,03	0,06
σ														0,02			0,02
NiO	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,07
σ																	0,02
CuO	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	1,21	1,09	1,05	1,62
σ														0,11	0,35	0,06	0,61
ZnO	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	0,43	<0,08	0,42	0,69
σ														0,04	0,02	0,04	
SnO₂	<0,06	<0,06	<0,06	0,68	0,29	0,38	0,42	0,35	<0,06	<0,06	0,11	0,08	0,13	1,33	<0,06	1,38	1,80
σ				1,12	0,05	0,35	0,07	0,11			0,01	0,03	0,02	0,08		0,05	0,06
Sb₂O₃	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	0,25	<0,07	<0,07
σ														0,03			
PbO	<0,12	<0,12	<0,12	0,46	1,00	0,99	0,50	0,52	<0,12	<0,12	0,23	0,28	0,21	3,95	0,18	3,54	6,92
σ				0,12	0,11	0,15	0,08	0,07			0,08	0,07	0,02	0,12	0,10	0,15	0,16
V₂O₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
σ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TOTALE	100,41	100,51	99,00	100,67	100,72	101,26	100,95	98,93	101,13	100,48	100,54	100,84	98,81	101,59	100,64	101,00	102,15

	M5	M6	M7	VG1	VG2	VG3	VG4	VP1	VP2	VP 3	VP4	VP5	VCH1 T	VCH1 C	VCH2	VCH3	VCH4
Na ₂ O	13,50	14,98	15,95	17,97	18,20	17,33	17,35	17,14	15,67	16,46	15,89	16,08	18,97	18,92	17,50	18,11	18,03
σ	0,25	0,27	0,23	0,15	0,33	0,28	0,37	0,40	0,47	0,59	0,31	0,41	0,09	0,25	2,22	0,28	0,35
K ₂ O	0,88	0,90	0,73	0,48	0,38	0,68	0,37	0,33	0,31	0,30	0,35	0,30	0,43	0,48	0,50	0,67	0,64
σ	0,07	0,08	0,10	0,04	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05	0,01	0,02	0,26	0,04	0,06
CaO	7,05	6,85	6,92	5,28	6,33	9,07	5,67	5,83	5,77	5,64	5,61	5,77	6,37	6,33	6,30	8,98	8,85
σ	0,12	0,12	0,31	0,11	0,37	0,30	0,18	0,16	0,19	0,11	0,16	0,15	0,09	0,14	0,33	0,13	0,12
SiO ₂	56,19	59,87	63,14	69,56	62,35	65,79	54,41	62,98	59,47	60,65	59,88	59,35	65,67	65,66	70,11	65,39	65,11
σ	0,75	0,41	0,78	0,36	0,84	0,54	0,66	0,71	0,59	0,22	0,54	0,63	0,28	0,29	0,81	0,41	0,30
MgO	1,22	0,89	0,88	0,53	1,02	1,13	0,72	0,85	0,81	0,79	0,84	0,85	1,37	1,26	0,56	1,28	1,14
σ	0,08	0,10	0,08	0,05	0,05	0,03	0,07	0,09	0,04	0,11	0,09	0,05	0,04	0,06	0,06	0,06	0,05
Al ₂ O ₃	3,01	2,59	2,20	1,95	1,84	2,34	1,65	1,63	1,64	1,59	1,52	1,53	2,67	2,50	1,95	2,25	2,27
σ	0,08	0,07	0,11	0,08	0,12	0,06	0,04	0,07	0,19	0,08	0,04	0,08	0,05	0,03	0,14	0,02	0,05
P ₂ O ₅	0,25	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	0,35	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	0,55	0,41
σ	0,05					0,02										0,08	0,14
SO ₃	0,19	0,22	0,23	0,31	0,33	0,33	0,28	0,28	0,26	0,25	0,26	0,30	0,26	0,29	0,38	0,41	0,43
σ	0,02	0,04	0,05	0,10	0,07	0,08	0,03	0,04	0,02	0,05	0,04	0,04	0,07	0,03	0,05	0,12	0,05
Cl	0,74	0,92	0,95	1,62	1,75	1,13	1,36	1,31	1,18	1,27	1,15	1,27	1,45	1,37	0,99	1,12	0,91
σ	0,05	0,06	0,06	0,04	0,09	0,10	0,10	0,06	0,09	0,07	0,04	0,09	0,09	0,06	0,04	0,07	0,05
TiO ₂	0,44	0,22	0,12	0,08	0,10	0,16	0,08	0,07	0,13	0,11	0,09	0,10	0,51	0,40	0,09	0,15	0,16
σ	0,06	0,05	0,03	0,03	0,06	0,02	0,04	0,03	0,06	0,04	0,05	0,06	0,03	0,05	0,04	0,02	0,05
MnO	0,94	1,24	0,51	<0,11	<0,11	1,36	<0,11	<0,11	<0,11	<0,11	<0,11	<0,11	1,86	2,43	0,47	1,25	1,41
σ	0,14	0,15	0,13			0,06							0,14	0,11	0,11	0,10	0,13
FeO	2,35	2,85	3,52	0,43	0,48	0,87	0,49	0,44	0,40	0,53	0,49	0,54	1,44	1,36	0,40	0,94	0,94
σ	0,18	0,23	1,13	0,09	0,08	0,10	0,07	0,11	0,04	0,07	0,08	0,06	0,13	0,05	0,06	0,12	0,09
Cr ₂ O ₃	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	-	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12
σ												-					
CoO	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
σ																	
NiO	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
σ												-					
CuO	2,28	1,35	0,48	0,80	0,45	0,07	0,07	0,68	0,80	0,72	0,79	0,79	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
σ	0,43	0,48	0,28	0,07	0,03	0,05	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04					
ZnO	0,40	0,08	<0,08	<0,08	0,11	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
σ	0,05	0,02			0,03												
SnO ₂	1,43	1,25	<0,06	0,07	0,77	<0,06	1,41	0,76	0,92	0,79	0,92	0,98	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
σ	0,38	0,07		0,02	0,20		0,13	0,07	0,16	0,04	0,04	0,06					
Sb ₂ O ₃	<0,07	<0,07	0,47	0,79	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
σ	0,00	0,00	0,12	0,10													
PbO	8,04	5,49	2,77	1,67	8,34	<0,12	15,78	9,39	10,79	9,82	11,15	10,76	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12
σ	0,71	0,09	0,92	0,29	0,47		0,45	0,79	0,44	0,58	0,34	0,23					
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-
σ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-
TOTALE	98,99	99,89	99,15	101,63	102,67	100,80	99,79	101,78	98,25	99,04	99,09	98,76	101,14	101,20	99,42	101,21	100,45

	VCH5	VCH6	VCH7	VS1	VS2	VS3	VS4	VS5	AQ1	AQ2	AQ3	AQ4	AQ5	TU1	TU2	TU3	TU4
Na ₂ O	18,11	17,73	18,07	16,66	16,81	17,37	17,94	17,34	14,78	14,82	15,06	15,39	15,52	14,74	14,57	14,72	15,37
σ	0,51	0,30	0,28	0,49	0,59	0,37	0,50	0,33	0,39	0,43	0,31	0,40	0,36	0,41	0,45	0,37	0,24
K ₂ O	0,70	0,70	0,72	0,51	0,52	0,59	0,61	0,58	0,65	0,63	0,65	0,67	0,66	0,62	0,63	0,63	0,66
σ	0,06	0,07	0,06	0,07	0,05	0,03	0,04	0,05	0,04	0,03	0,04	0,04	0,07	0,05	0,02	0,04	0,04
CaO	8,99	8,84	8,93	6,32	5,45	5,23	5,45	5,30	8,64	8,54	8,58	8,32	8,43	8,47	8,58	8,54	8,44
σ	0,16	0,17	0,15	0,13	0,13	0,63	0,17	0,14	0,20	0,10	0,10	0,15	0,21	0,08	0,07	0,08	0,15
SiO ₂	64,36	64,17	64,64	68,50	67,39	67,23	67,25	66,26	69,59	69,72	69,99	69,52	68,65	69,16	69,24	68,78	69,66
σ	0,41	0,34	0,76	0,68	0,67	0,76	0,63	0,51	0,84	0,28	0,67	0,30	0,35	0,24	0,44	0,51	0,38
MgO	1,15	1,19	1,18	0,50	0,50	0,62	0,59	0,55	0,55	0,66	0,62	0,63	0,59	0,55	0,60	0,62	0,59
σ	0,07	0,10	0,07	0,03	0,05	0,05	0,06	0,08	0,07	0,02	0,06	0,06	0,07	0,06	0,05	0,04	0,05
Al ₂ O ₃	2,30	2,34	2,36	1,91	2,05	2,84	2,24	2,22	2,64	2,66	2,68	2,67	2,71	2,62	2,60	2,59	2,67
σ	0,10	0,08	0,10	0,06	0,07	1,55	0,06	0,08	0,07	0,07	0,07	0,06	0,08	0,07	0,04	0,08	0,04
P ₂ O ₅	0,47	0,46	0,35	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18
σ	0,13	0,05	0,10														
SO ₃	0,50	0,47	0,49	0,28	0,28	0,29	0,31	0,32	0,12	0,12	0,14	0,15	0,18	0,14	0,16	0,16	0,15
σ	0,03	0,03	0,05	0,03	0,06	0,10	0,07	0,03	0,05	0,06	0,03	0,04	0,03	0,03	0,05	0,09	0,03
Cl	0,95	0,97	0,96	1,33	1,34	1,45	1,24	1,26	1,17	1,39	1,18	1,10	1,12	1,17	1,14	1,34	1,08
σ	0,10	0,06	0,06	0,04	0,05	0,13	0,08	0,06	0,04	0,07	0,05	0,06	0,08	0,03	0,04	0,05	0,07
TiO ₂	0,16	0,16	0,16	0,07	0,09	0,15	0,13	0,13	0,08	0,09	0,07	0,09	0,08	<0,07	0,07	0,09	<0,07
σ	0,06	0,03	0,07	0,02	0,05	0,06	0,04	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04		0,03	0,04	
MnO	1,40	1,39	1,42	0,22	0,20	0,37	0,44	0,30	<0,11	<0,11	<0,11	<0,11	<0,11	<0,11	<0,11	<0,11	<0,11
σ	0,12	0,13	0,15	0,04	0,03	0,08	0,08	0,10									
FeO	0,91	0,84	0,92	0,44	0,61	0,58	0,63	0,84	0,43	0,36	0,42	0,44	0,37	0,36	0,37	0,36	0,34
σ	0,15	0,15	0,13	0,10	0,16	0,08	0,12	0,14	0,12	0,04	0,09	0,07	0,08	0,07	0,06	0,07	0,13
Cr ₂ O ₃	-	-	-	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	-	<0,12	<0,12	<0,12
σ	-	-	-														
CoO	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
σ																	
NiO	-	-	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	<0,05
σ	-	-	-														
CuO	<0,06	<0,06	<0,06	1,19	1,94	1,76	1,62	1,88	0,76	0,78	0,76	1,00	0,99	0,95	1,43	1,33	1,13
σ				0,04	0,18	0,16	0,38	0,06	0,04	0,08	0,03	0,04	0,04	0,02	0,05	0,09	0,03
ZnO	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	0,13	0,13	0,13	0,15	0,15	0,16	0,24	0,21	0,18
σ									0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02
SnO ₂	<0,06	<0,06	<0,06	0,09	0,18	0,10	0,09	0,16	0,28	0,18	0,19	0,19	0,17	0,27	0,36	0,28	0,28
σ				0,08	0,05	0,04	0,03	0,04	0,32	0,03	0,03	0,04	0,04	0,24	0,19	0,03	0,28
Sb ₂ O ₃	<0,07	<0,07	<0,07	0,63	0,79	0,76	0,72	0,67	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
σ				0,32	0,09	0,02	0,18	0,04									
PbO	<0,12	<0,12	<0,12	0,95	1,09	1,13	1,37	1,16	0,57	0,48	0,57	0,52	0,53	0,57	0,53	0,48	0,45
σ				0,61	0,20	0,28	0,82	0,24	0,11	0,09	0,12	0,08	0,04	0,10	0,05	0,07	0,08
V ₂ O ₃	0,05	0,02	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	-	-	-	-
σ	0,06	0,05	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-
TOTALE	100,17	99,39	100,36	99,69	99,37	100,61	100,72	99,09	100,50	100,70	101,21	100,98	100,30	100,04	100,72	100,33	101,19

	TU5	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	BS1	BS2	BS3	BS4	BS5	BO1	BO2	BO3	BO4
Na ₂ O	14,98	17,61	14,50	17,78	17,72	17,05	16,71	18,69	17,85	18,18	17,59	17,41	17,75	14,07	17,07	17,04	17,60
σ	0,47	0,20	0,23	0,70	0,62	0,50	0,36	0,63	0,42	0,29	0,37	0,46	0,42	0,33	0,38	0,47	0,47
K ₂ O	0,69	0,79	0,66	0,59	0,71	0,50	0,61	0,45	0,68	0,51	0,68	0,66	0,68	0,39	0,60	0,59	0,45
σ	0,05	0,06	0,07	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,06	0,07	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04
CaO	8,49	8,45	7,38	7,07	7,56	6,10	6,19	6,33	8,52	6,29	8,50	8,44	8,32	7,64	6,23	6,07	6,33
σ	0,17	0,16	0,31	0,32	0,20	0,13	0,18	0,19	0,10	0,21	0,08	0,17	0,15	0,13	0,16	0,11	0,16
SiO ₂	68,28	65,42	65,92	67,75	67,67	67,99	67,74	66,46	65,97	66,20	64,96	64,64	64,48	70,37	67,41	67,62	67,20
σ	0,30	0,56	1,35	0,58	0,39	0,41	0,57	0,56	0,54	0,17	0,54	0,42	0,39	0,52	0,51	0,37	0,50
MgO	0,61	1,15	0,55	0,83	0,57	0,54	0,70	0,80	1,06	0,86	1,06	1,04	1,12	0,51	0,67	0,69	0,62
σ	0,07	0,07	0,05	0,10	0,06	0,08	0,08	0,08	0,05	0,10	0,04	0,08	0,12	0,05	0,06	0,06	0,05
Al ₂ O ₃	2,70	2,31	2,27	2,51	2,53	2,01	2,16	2,33	2,29	2,44	2,34	2,38	2,26	2,40	2,18	2,12	2,17
σ	0,12	0,08	0,05	0,12	0,07	0,05	0,07	0,05	0,09	0,06	0,06	0,11	0,08	0,06	0,06	0,08	0,05
P ₂ O ₅	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18
σ																	
SO ₃	0,17	0,35	0,37	0,25	0,21	0,37	0,34	0,29	0,42	0,28	0,41	0,39	0,38	0,32	0,35	0,30	0,35
σ	0,03	0,06	0,07	0,11	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,06	0,05	0,04	0,04	0,10	0,03	0,04
Cl	1,06	1,04	0,84	1,47	1,32	1,07	1,05	1,28	0,82	1,17	0,76	0,82	0,88	0,82	1,03	1,10	1,33
σ	0,07	0,10	0,05	0,14	0,09	0,06	0,06	0,08	0,08	0,11	0,04	0,05	0,05	0,06	0,07	0,09	0,09
TiO ₂	0,09	0,14	<0,07	0,22	0,12	0,11	0,12	0,13	0,15	0,13	0,15	0,14	0,13	<0,07	0,09	0,08	0,10
σ	0,01	0,02		0,08	0,04	0,06	0,04	0,06	0,06	0,03	0,04	0,03	0,04		0,02	0,05	0,03
MnO	<0,11	1,25	1,12	0,56	0,72	<0,11	0,36	0,57	1,42	1,04	1,45	1,45	1,44	0,12	0,42	0,37	0,46
σ		0,12	0,08	0,32	0,11		0,09	0,08	0,13	0,14	0,18	0,10	0,06	0,08	0,10	0,12	0,08
FeO	0,37	1,12	2,10	1,18	0,88	0,72	0,86	1,05	1,10	1,08	1,25	1,23	1,14	0,90	0,87	1,00	0,74
σ	0,09	0,13	0,11	0,28	0,11	0,14	0,15	0,12	0,07	0,09	0,16	0,13	0,11	0,08	0,07	0,22	0,21
Cr ₂ O ₃	-	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	-
σ	-																-
CoO	<0,03	0,08	0,23	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05	0,11	0,13	0,12	0,12	0,06	0,12	0,04	0,04	0,07
σ		0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01
NiO	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-
σ	-																-
CuO	1,38	0,09	0,48	0,16	0,17	0,09	0,19	0,17	0,10	0,19	0,10	0,09	0,08	0,21	0,21	0,22	0,12
σ	0,04	0,03	0,05	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01
ZnO	0,23	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
σ	0,02																
SnO ₂	0,29	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
σ	0,06																
Sb ₂ O ₃	<0,07	<0,07	3,28	0,34	0,50	2,12	1,89	0,66	<0,07	0,50	<0,07	<0,07	<0,07	1,96	1,98	1,57	0,91
σ			0,63	0,16	0,18	0,07	0,08	0,15		0,06				0,08	0,63	0,47	0,31
PbO	0,54	0,17	0,38	0,24	0,34	<0,12	0,42	0,34	0,45	0,25	0,47	0,49	0,18	0,62	0,36	0,30	0,52
σ	0,10	0,06	0,04	0,05	0,10	0,09	0,08	0,10	0,04	0,10	0,08	0,08	0,08	0,09	0,10	0,09	0,16
V ₂ O ₃	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06
σ	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07
TOTALE	100,05	100,19	100,35	101,12	101,16	98,89	99,52	99,68	101,07	99,31	100,01	99,47	99,04	100,58	99,62	99,21	99,10

	BO5	AZ1	AZ2	AZ3	AZ5	AZ6	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	AU1 T	AU1 C	AU2 T	AU2 C	AU3 T	AU3 C
Na ₂ O	17,11	17,07	17,08	16,97	14,14	16,58	17,29	17,30	17,65	17,38	16,65	19,55	18,57	18,49	18,03	17,07	16,45
σ	0,39	0,33	0,31	0,36	0,34	0,51	0,35	0,47	0,25	0,32	0,39	0,41	0,14	0,56	0,37	0,46	0,47
K ₂ O	0,60	0,52	0,49	0,51	0,44	0,49	0,64	0,69	0,56	0,55	0,70	0,33	0,26	0,38	0,39	0,33	0,35
σ	0,05	0,05	0,03	0,05	0,04	0,06	0,03	0,07	0,08	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,03	0,05
CaO	5,97	6,11	6,12	5,52	7,97	6,12	5,32	6,64	6,07	6,55	7,04	6,49	7,29	6,63	6,39	6,22	6,16
σ	0,11	0,13	0,10	0,06	0,13	0,12	0,21	0,12	0,14	0,12	0,08	0,08	0,12	0,33	0,11	0,15	0,13
SiO ₂	66,70	69,25	69,80	68,77	70,28	68,34	67,33	66,54	66,94	67,35	66,81	67,98	67,37	68,97	69,99	71,95	71,75
σ	0,39	0,30	0,42	0,42	0,55	0,32	0,67	0,29	0,46	0,44	0,23	0,58	0,42	1,09	0,48	0,47	0,70
MgO	0,64	0,58	0,58	0,58	0,51	0,47	0,67	0,77	0,70	0,84	0,78	0,97	0,96	0,59	0,54	0,54	0,55
σ	0,04	0,06	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05	0,08	0,05	0,08	0,10	0,04	0,04	0,06	0,03	0,04	0,03
Al ₂ O ₃	2,26	2,07	2,08	2,14	2,34	2,05	2,37	2,35	2,20	2,40	2,49	1,93	1,81	2,02	2,09	1,89	1,88
σ	0,05	0,04	0,07	0,10	0,10	0,08	0,05	0,07	0,08	0,04	0,08	0,07	0,06	0,12	0,06	0,04	0,09
P ₂ O ₅	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18
σ																	
SO ₃	0,43	0,33	0,38	0,30	0,38	0,44	0,35	0,30	0,33	0,39	0,34	0,26	0,22	0,36	0,40	0,27	0,32
σ	0,04	0,03	0,10	0,04	0,04	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,06	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04
Cl	1,07	1,15	1,23	1,29	0,76	1,05	1,11	1,11	1,15	1,21	1,16	1,73	1,90	1,34	1,27	1,22	1,22
σ	0,05	0,03	0,08	0,07	0,05	0,06	0,11	0,06	0,05	0,07	0,09	0,06	0,09	0,08	0,03	0,03	0,02
TiO ₂	0,10	0,07	0,07	0,09	0,05	<0,07	0,16	0,15	0,10	0,16	0,12	0,12	0,11	0,08	0,09	0,09	0,11
σ	0,03	0,03	0,04	0,04	0,02		0,03	0,05	0,03	0,04	0,05	0,03	0,04	0,03	0,02	0,04	0,03
MnO	0,55	0,36	0,36	1,01	0,45	0,37	0,44	0,67	0,56	0,81	0,67	0,84	0,94	0,61	0,38	<0,11	<0,11
σ	0,05	0,07	0,07	0,23	0,05	0,14	0,09	0,11	0,09	0,14	0,09	0,09	0,08	0,17	0,05		
FeO	0,73	0,54	0,44	0,61	0,48	0,31	0,82	0,67	0,50	0,62	0,62	0,85	0,89	0,49	0,48	0,40	0,42
σ	0,06	0,05	0,07	0,10	0,09	0,11	0,10	0,11	0,07	0,12	0,13	0,07	0,09	0,11	0,07	0,07	0,07
Cr ₂ O ₃	-	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	-	<0,12	<0,12	<0,12	-	-	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12
σ	-					-				-	-						
CoO	0,09	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
σ	0,01																
NiO	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
σ	-					-				-	-						
CuO	0,19	0,07	0,06	0,11	<0,06	<0,06	1,32	1,02	0,84	0,72	0,87	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
σ	0,02	0,02	0,04	0,02			0,02	0,05	0,03	0,02	0,03						
ZnO	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
σ																	
SnO ₂	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	0,10	0,08	<0,06	0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
σ							0,03	0,05		0,02							
Sb ₂ O ₃	2,34	1,48	2,18	3,65	1,97	1,89	2,00	0,91	1,24	0,91	0,90	0,07	<0,07	0,19	0,26	0,45	0,46
σ	0,88	0,09	0,06	0,09	0,12	0,06	0,30	0,07	0,09	0,88	0,06	0,04		0,07	0,03	0,02	0,06
PbO	0,42	0,18	<0,12	0,13	0,39	<0,12	0,35	0,22	0,21	0,22	0,17	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12
σ	0,05	0,06		0,04	0,06		0,07	0,04	0,04	0,08	0,05						
V ₂ O ₃	0,04	-	-	-	-	0,04	-	-	-	0,07	0,05	-	-	-	-	-	-
σ	0,07	-	-	-	-	0,06	-	-	-	0,08	0,05	-	-	-	-	-	-
TOTALE	99,33	99,92	101,02	101,81	100,37	98,39	100,40	99,54	99,20	100,30	99,49	101,19	100,44	100,26	100,42	100,55	99,83

	AU4 T	AU4 C	AG1 T	AG1 C	AG2 T	AG2 C	TRINC1	TRINC2	TRINC3	TRINC 4
Na ₂ O	17,90	18,22	17,49	17,02	17,39	17,37	18,04	17,38	18,16	18,17
σ	0,84	0,37	0,34	0,41	0,21	0,12	0,46	0,33	0,33	0,41
K ₂ O	0,48	0,47	0,66	0,69	0,66	0,65	0,37	0,34	0,36	0,43
σ	0,04	0,08	0,03	0,05	0,05	0,03	0,02	0,04	0,03	0,07
CaO	5,79	5,80	8,52	9,20	8,42	8,47	6,38	6,11	6,38	6,41
σ	0,11	0,08	0,18	0,16	0,20	0,11	0,11	0,18	0,18	0,15
SiO ₂	70,90	70,59	66,46	65,31	66,71	66,18	69,83	72,03	70,07	68,72
σ	0,55	0,30	0,62	0,46	0,47	0,39	0,58	0,43	0,58	0,47
MgO	0,46	0,47	1,17	1,15	1,28	1,27	0,53	0,66	0,55	0,59
σ	0,06	0,04	0,06	0,03	0,06	0,07	0,06	0,04	0,03	0,07
Al ₂ O ₃	2,00	1,98	2,31	2,36	2,41	2,33	2,06	1,93	2,09	2,11
σ	0,08	0,09	0,07	0,06	0,08	0,03	0,04	0,09	0,05	0,21
P ₂ O ₅	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18
σ										
SO ₃	0,30	0,30	0,32	0,34	0,33	0,33	0,43	0,27	0,38	0,34
σ	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,04	0,08	0,03	0,06
Cl	1,34	1,31	1,07	0,92	1,21	1,18	1,26	1,41	1,26	1,24
σ	0,07	0,08	0,04	0,05	0,03	0,05	0,03	0,08	0,04	0,05
TiO ₂	0,09	0,05	0,17	0,17	0,15	0,17	0,10	0,08	0,08	0,08
σ	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,02	0,04	0,03	0,02	0,03
MnO	0,26	0,24	1,46	1,61	1,60	1,51	0,37	<0,11	0,39	0,49
σ	0,08	0,06	0,10	0,14	0,16	0,19	0,06		0,06	0,19
FeO	0,37	0,35	0,83	0,83	0,86	0,85	0,46	0,39	0,44	0,43
σ	0,08	0,07	0,09	0,10	0,06	0,08	0,06	0,08	0,09	0,08
Cr ₂ O ₃	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12
σ										
CoO	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
σ										
NiO	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
σ										
CuO	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
σ										
ZnO	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
σ										
SnO ₂	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
σ										
Sb ₂ O ₃	0,57	0,58	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	0,24	0,50	0,25	0,22
σ	0,02	0,03					0,03	0,02	0,02	0,06
PbO	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12
σ										
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
σ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TOTALE	100,58	100,47	100,68	99,81	101,31	100,52	100,17	101,22	100,53	99,36

Appendice 3

Analisi chimiche realizzate tramite microsonda elettronica (EMPA) e spettrometria di massa associata ad ablazione laser (LA-ICP-MS) delle tessere trasparenti provenienti dal Sacello di S. Prosdocimo.

Sono di seguito riportati i risultati delle analisi chimiche condotte sulle tessere trasparenti del Sacello di S. Prosdocimo.

Nella **Tabella 1** sono riportate le analisi espresse in ppm degli elementi (Ti, Mn, Fe, Cl) che sono stati misurati sia mediante EMPA che LA-ICP-MS al fine di valutare l'accuratezza delle due tecniche analitiche. Nella colonna colorata è evidenziato lo scarto (Δ) tra le due misure.

Come è possibile notare si assiste ad una generale sovrastima degli elementi dosati da parte della microsonda rispetto alla spettrometria di massa. Mediamente la differenza tra i due valori oscilla tra lo 0,02% e lo 0,3% in peso, valore prossimo all'errore sperimentale della microsonda elettronica.

Nella **Tabella 2** sono riportati i risultati delle analisi chimiche eseguite sulle 80 tessere trasparenti e cartelline provenienti dal sacello padovano. Gli elementi maggiori e minori sono stati misurati tramite EMPA (righe in campo bianco) e sono riportate le medie di 8 punti analisi eseguiti su ciascun campione con le relative deviazioni standard, mentre le tracce sono state analizzate mediante LA-ICP-MS (righe in campo giallo) e riportate in ppm.

	CI (LA-ICP-MS)	CI (EMPA)	Δ
CAR 1	13021,66	13657,60	-635,94
CAR 2	10349,75	11030,70	-680,95
CAR v 6	8669,77	13279,40	-4609,63
CAR v 7	8898,13	9742,40	-844,27
CAR v 8	9324,56	11978,00	-2653,44
CAR 15	6977,18	14349,20	-7372,02
CAR 16	6049,00	11928,20	-5879,20
CAR 17	12186,33	14791,50	-2605,17
CAR 23	9834,99	14932,00	-5097,01
CAR 24	10313,61	12808,80	-2495,19
CAR 25	8145,19	12742,60	-4597,41
CAR 26	10901,29	13744,80	-2843,51
CAR 29	11135,13	13392,80	-2257,67
CAR 30	8751,73	11816,60	-3064,87
CAR 31	8301,58	12102,60	-3801,02
CAR 32	9055,89	11881,00	-2825,11
CAR 36	9386,46	11800,90	-2414,44
CAR 37	8613,28	10654,80	-2041,52
CAR 38	8677,60	12827,10	-4149,50
CAR 39	8640,43	11733,70	-3093,27
CAR 40	7886,67	11500,90	-3614,23
AUV 9	10792,12	12682,80	-1890,68
TRV 1	8152,31	12575,50	-4423,19
TRV 2	9802,00	15508,22	-5706,22
TRV 4	8766,58	13431,90	-4665,32
TRV 5	8272,97	11839,00	-3566,03
TRV 7	9621,51	16124,40	-6502,89
TRV 9	14848,06	15423,30	-575,24
TRV 10	10873,05	12939,60	-2066,55
TRI 1	6186,17	11786,83	-5600,66
TRI 2	6767,84	12570,20	-5802,36
TRI 10	9271,96	15584,50	-6312,54
AUI 3	10897,75	13234,80	-2337,05
AUI 4	10976,34	13793,30	-2816,96
AUI 6	7964,53	12568,60	-4604,07
CAR 3	11498,03	12651,40	-1153,37
CAR 18	10755,81	13202,60	-2446,79
CAR 20	8749,17	12423,10	-3673,93
CAR 21	9637,84	12359,40	-2721,56
CAR 22	6505,49	10240,30	-3734,81
CAR 28	8434,19	13082,30	-4648,11
CAR 34	8851,98	13195,30	-4343,32
TRV 3	8019,71	12474,20	-4454,49
TRV 8	6330,32	14364,20	-8033,88
TRI 3	7495,75	13729,50	-6233,75
TRI 4	5346,00	9457,20	-4111,20
TRI 5	7209,63	13218,50	-6008,87
TRI 6	15334,06	10777,50	4556,56
TRI 7	14122,44	13079,40	1043,04
TRI 8	8713,44	13433,30	-4719,86
TRI 9	12173,19	13012,00	-838,81
AUI 1	11371,50	10182,56	1188,94
AUI 2	10513,64	13301,60	-2787,96
AUI 5	10864,60	12825,40	-1960,80
AUI 7	8947,76	11394,70	-2446,94
AUI 8	7961,94	12513,00	-4551,06
AUI 9	7880,52	13300,90	-5420,38
AUI 10	6230,50	11235,90	-5005,40
CAR v 9	6260,90	9986,80	-3725,90
CAR v 10	9695,64	11965,80	-2270,16
CAR 12	8038,40	9900,50	-1862,10
CAR v 13	9343,82	12091,90	-2748,08
CAR 14	5483,79	9978,50	-4494,71
CAR 19	7843,42	11607,70	-3764,28
CAR 27	7800,04	11056,40	-3256,36
CAR v 33	6162,77	10018,00	-3855,23
CAR 35	7212,17	11141,00	-3928,83
AUV 1	9405,71	11695,50	-2289,79
AUV 2	8723,28	11246,90	-2523,62
AUV 3	8233,23	10198,80	-1965,57
AUV 4	9323,14	11663,30	-2340,16
AUV 5	10002,79	13805,40	-3802,61
AUV 6	8042,17	12613,30	-4571,13
AUV 7	6609,47	9558,40	-2948,93
AUV 8	8436,06	9783,00	-1346,94
AUV 10	9849,00	10815,80	-966,80
TRV 6	6678,69	10075,10	-3396,41
CAR 4	7859,38	8520,60	-661,22
CAR 5	7823,96	8691,70	-867,74
CAR 11	7823,40	8427,40	-604,00

	AUV 7	AUV 8	AUV 10	TRV 6		gruppo 3	CAR 4	CAR 5	CAR 11	
Na ₂ O	16,07	17,49	17,41	17,02	18,05		10,65	11,68	11,09	11,14
σ	0,35	0,40	0,70	0,35			0,22	0,35	0,20	
MgO	1,24	1,09	1,11	1,13	1,11		3,56	3,61	3,54	3,57
σ	0,01	0,08	0,07	0,08			0,11	0,09	0,09	
Al ₂ O ₃	2,56	3,45	2,60	2,35	2,58		1,71	1,74	1,64	1,69
σ	0,05	0,26	0,16	0,05			0,06	0,06	0,03	
SiO ₂	68,56	67,36	66,66	66,43	66,23		68,49	67,99	68,68	68,39
σ	0,30	0,54	0,40	0,27			0,34	0,35	0,78	
K ₂ O	0,39	0,40	0,53	0,69	0,47		2,39	2,19	2,30	2,29
σ	0,03	0,04	0,05	0,03			0,09	0,09	0,04	
CaO	5,72	6,04	6,86	8,58	7,01		10,97	10,34	10,93	10,75
σ	0,10	0,16	0,28	0,19			0,18	0,10	0,14	
TiO ₂	0,53	0,67	0,39	0,16	0,41		0,09	0,08	0,08	0,08
σ	0,07	0,06	0,04	0,02			0,04	0,04	0,03	
MnO	2,45	1,95	2,31	1,78	2,08		0,86	0,87	0,78	0,83
σ	0,17	0,16	0,20	0,13			0,08	0,10	0,09	
FeO	1,78	2,03	1,94	0,94	1,47		0,68	0,67	0,62	0,66
σ	0,06	0,03	0,47	0,03			0,02	0,02	0,07	
SO ₃	0,21	0,28	0,29	0,28	0,26		0,24	0,25	0,24	0,24
σ	0,04	0,06	0,04	0,04			0,03	0,04	0,04	
Cl	0,96	0,98	1,08	1,01	1,10		0,85	0,87	0,84	0,85
σ	0,03	0,02	0,04	0,04			0,06	0,03	0,02	
Sb ₂ O ₃	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07			<0,07	<0,07	<0,07	
σ										
Co	8,63	10,45	11,2	9,05	10,17		5,41	4,49	8,98	6,29
Ni	14,79	16,09	15,26	13,1	15,62		12,25	10,98	16	13,08
Cu	40,89	62,49	82,54	181,41	91,62		22,15	26,24	30,85	26,41
Zn	29,04	26,86	31,19	32,67	30,42		30,99	45,61	33,11	36,57
Sn	0,594	0,76	10,07	47,1	16,41		25,62	3,16	31,74	20,17
Cr	61,8	76,11	40,9	18,23	45,30		11,54	12,81	13,27	12,54
Sb	1,037	0,746	9,61	109,12	28,21		12,24	11,4	10,56	11,40
Pb	18,82	10,94	120,88	285,71	116,64		71,97	18,56	74,46	55,00
Li	4,4	4,47	5,25	7,5	5,41		10,63	14,89	11,2	12,24
Be	0,76	<1.76	2,35	<2.13	0,84		<1.75	<1.13	1,18	1,18
B	124,08	233,51	186,18	173,77	171,10		85,68	86,29	82,99	84,99
Sc	7,12	7,23	4,47	3,71	5,47		2,38	2,4	2,77	2,52
V	51,66	63,42	38,32	25,13	41,44		11,56	10,27	11,75	11,19
Rb	4,81	6,19	4,91	7,92	5,52		17,48	19,21	17,49	18,06
Sr	497,8	430,58	631,46	734,82	580,64		661,88	544,88	642,47	616,41
Y	9,94	12,05	9,7	7,85	9,54		4,17	4,03	3,81	4,00
Zr	250,04	316,69	202,93	92,92	196,84		25,4	29,18	23,46	26,01
Nb	5,27	6,65	4,32	2,59	4,32		1,674	1,758	1,644	1,69
Cs	0,0671	0,068	0,0461	0,119	0,07		0,398	0,424	0,412	0,41
Ba	3839,83	514,31	408,55	404,22	632,72		137,14	129,96	131,28	132,79
La	9,77	11,17	9,59	8,27	9,79		4,31	4,36	4,08	4,25
Ce	17,59	19,51	15,78	14,31	16,10		8,07	8,02	8,03	8,04
Nd	9,48	10,82	8,81	7,68	9,07		3,77	3,78	3,61	3,72
Sm	1,905	2,61	1,61	1,539	1,86		0,646	0,801	0,651	0,70
Eu	0,575	0,546	0,5	0,386	0,48		0,203	0,164	0,187	0,18
Gd	1,838	1,96	1,64	1,43	1,68		0,593	0,656	0,815	0,69
Tb	0,294	0,316	0,255	0,2	0,27		0,1155	0,1087	0,1292	0,12
Dy	1,833	2,14	1,63	1,333	1,68		0,806	0,571	0,729	0,70
Er	0,926	1,246	1,023	0,682	0,98		0,394	0,37	0,399	0,39
Yb	1,197	1,32	0,97	0,808	1,09		0,397	0,395	0,392	0,39
Lu	0,1505	0,238	0,144	0,1253	0,15		0,0505	0,0418	0,0652	0,05
Hf	5,57	7,16	4,6	2,37	4,60		0,653	0,761	0,526	0,65
Ta	0,295	0,374	0,28	0,1413	0,26		0,16	0,1427	0,226	0,18
Au	0,0125	<0.0128	<0.027	0,0147	0,01		0,096	0,0391	0,067	0,07
Th	2,169	2,5	2,021	1,421	1,86		1,058	1,117	0,952	1,04
U	1,033	2	1,48	1,26	1,38		0,578	0,524	0,578	0,56
As	3,23	4,04	6,59	6,02	5,02		9,53	8,98	9,7	9,40
Ag	0,059	0,121	0,657	0,114	41,07		0,581	0,109	0,376	0,36
Ga	66,48	8,35	6,75	6,49	12,58		3,36	3,33	3,17	3,29
Cd	0,172	<0.131	<0.240	<0.168	0,23		0,22	<0.191	0,97	0,60
Mo	3,45	1,85	4,85	2,78	3,87		0,833	0,894	1,15	0,96
W	0,623	0,522	0,364	0,218	0,40		0,509	0,566	0,45	0,51

Appendice 4

Analisi chimiche realizzate tramite microsonda elettronica (EMPA) delle tessere colorate provenienti dal Sacello di Santa Maria Mater Domini (Vicenza).

Sono di seguito riportate le medie degli 8 punti analisi e le relative deviazioni standard (σ) delle indagini EMPA sulle tessere colorate del Sacello di Santa Maria Mater Domini (Vicenza). I valori sono riportati in percentuale in peso degli ossidi misurati.

	VI-BIOP1	VI-GSO1	VI-GSO2	VI-AV1	VI-AV2A	VI-AV2R	VI-RO1	VI-RO2	VI-PR1	VI-NC1	VI-NS1	VI-M1	VI-VG1	VI-VS1	VI-AQ1	VI-TU1	VI-B1	VI-BS1
Na ₂ O	14,15	16,42	16,76	7,10	11,27	13,24	16,91	18,78	17,86	18,19	18,52	13,72	17,86	18,08	19,99	17,86	17,89	17,82
σ	0,07	0,39	0,33	0,32	0,35	0,41	0,42	0,71	0,28	0,41	0,51	0,41	0,32	0,38	0,80	0,27	0,19	0,32
K ₂ O	0,40	0,45	0,53	1,27	1,54	2,43	0,67	0,58	0,47	0,45	0,50	1,12	0,52	0,62	0,54	0,44	0,42	0,47
σ	0,05	0,04	0,04	0,07	0,08	0,10	0,06	0,07	0,05	0,04	0,04	0,03	0,05	0,07	0,09	0,06	0,06	0,05
CaO	6,81	5,91	5,11	6,63	6,98	7,86	7,00	5,14	6,07	6,11	6,37	6,11	5,56	5,86	2,24	6,22	6,07	6,14
σ	0,16	0,11	0,18	0,20	0,16	0,16	0,10	0,20	0,10	0,08	0,14	0,21	0,10	0,13	0,08	0,15	0,09	0,14
SiO ₂	67,30	64,51	65,06	37,69	46,78	58,56	64,63	63,65	66,17	69,02	67,29	53,18	65,12	66,13	65,10	67,78	67,85	65,05
σ	0,37	0,44	0,75	0,50	0,68	0,50	0,34	0,38	0,30	0,13	0,29	0,43	0,61	0,41	0,67	0,62	0,18	0,36
MgO	0,44	0,47	0,52	1,70	1,53	1,83	0,71	0,44	0,98	0,52	0,70	1,39	0,55	0,55	0,61	0,53	0,45	0,99
σ	0,07	0,05	0,08	0,09	0,07	0,07	0,07	0,05	0,03	0,03	0,06	0,06	0,06	0,10	0,03	0,06	0,05	0,07
Al ₂ O ₃	2,38	1,93	2,37	2,71	1,51	1,64	2,50	2,19	2,52	1,93	2,14	3,01	2,05	2,04	2,40	1,94	1,83	2,42
σ	0,11	0,12	0,18	0,10	0,07	0,07	0,08	0,08	0,05	0,11	0,07	0,08	0,05	0,12	0,09	0,05	0,08	0,10
P ₂ O ₅	<0.18	<0.18	<0.18	0,42	0,40	0,59	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	0,22	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
σ				0,12	0,06	0,09						0,09						
SO ₃	0,46	0,38	0,36	0,14	0,60	0,18	0,29	0,45	0,30	0,39	0,35	0,25	0,44	0,42	0,40	0,39	0,46	0,29
σ	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	0,03	0,04
Cl	0,62	1,36	1,30	0,44	0,73	1,05	1,04	1,36	1,22	1,26	1,35	0,90	1,13	1,28	1,85	1,28	1,25	1,11
σ	0,05	0,08	0,09	0,05	0,07	0,05	0,06	0,05	0,07	0,09	0,09	0,09	0,08	0,05	0,09	0,05	0,04	0,05
TiO ₂	<0.07	<0.07	0,11	0,23	0,10	0,15	0,10	0,07	0,32	<0.07	0,12	0,43	0,08	0,09	0,24	0,10	0,09	0,29
σ			0,03	0,08	0,05	0,05	0,07	0,04	0,04		0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,08
MnO	0,32	0,20	0,25	0,21	0,21	0,26	0,92	0,15	2,12	0,14	1,26	0,75				0,27	0,14	2,00
σ	0,11	0,09	0,10	0,12	0,07	0,07	0,13	0,05	0,23	0,07	0,13	0,17				0,13	0,07	0,15
FeO	0,41	0,37	0,47	3,94	1,07	0,99	2,90	3,58	1,02	0,38	0,56	2,82	0,57	0,65	0,85	0,49	0,91	1,04
σ	0,05	0,11	0,07	0,18	0,11	0,11	0,13	0,27	0,08	0,06	0,11	0,31	0,12	0,10	0,13	0,09	0,11	0,08
Cr ₂ O ₃																		
σ																		
CoO	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
σ																		
NiO																		
σ																		
CuO		0,00	0,00	7,38	11,32	1,97	0,86	0,86				1,91	1,36	1,78	3,08	1,55	0,27	1,39
σ				0,58	1,20	0,21	0,11	0,39				0,52	0,04	0,09	0,02	0,07	0,03	0,11
ZnO	<0.08	<0.08	<0.08	0,37	0,13	<0.08	<0.08	0,11	<0.08	<0.08	<0.08	0,87	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08
σ				0,03	0,03			0,05				0,14						
SnO ₂				0,98	0,83	0,24						1,17	0,06	0,11	0,25	0,11		
σ				0,04	0,03	0,03						0,19	0,03	0,03	0,03	0,02		
Sb ₂ O ₃	3,59	0,51	0,71	0,11	1,06	0,16	0,16	0,64		0,58			0,78	0,69	1,45	0,61	1,05	
σ	0,34	0,05	0,07	0,04	0,05	0,03	0,02	0,03		0,04			0,15	0,04	0,08	0,02	0,04	
PbO	1,79	6,28	4,96	27,69	14,21	6,90	0,33	0,59		0,40		11,30	2,85	0,78	0,19	0,13		0,16
σ	0,15	0,50	0,42	0,28	0,35	0,19	0,04	0,06		0,03		0,78	0,54	0,11	0,06	0,09		0,07
V ₂ O ₃	0,03	0,05	0,02	0,04	0,03	0,04	0,03	0,05	0,03	0,03	0,05	0,01	0,04	0,04	0,04	0,06	0,07	0,04
σ	0,04	0,04	0,03	0,06	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	0,04	0,02	0,03	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06
TOTALE	98,84	98,96	98,63	99,06	100,33	98,13	99,15	98,71	99,18	99,50	99,37	99,18	99,05	99,23	99,32	99,81	98,91	99,30

	VI-BO1	VI-AZ1	VI-AU1T	VI-AU1C	VI-AU2	VI-AU3	VI-CAR1	VI-CAR2	VI-TR1
Na ₂ O	14,53	17,16	18,20	18,22	17,97	17,89	19,55	18,84	18,58
σ	0,29	0,36	0,42	0,49	0,40	0,48	0,42	0,48	0,33
K ₂ O	0,67	0,52	0,36	0,36	0,31	0,30	0,51	0,52	0,54
σ	0,07	0,04	0,03	0,02	0,05	0,05	0,12	0,07	0,05
CaO	7,60	5,56	5,89	5,90	5,99	5,93	7,95	6,10	6,03
σ	0,12	0,18	0,17	0,09	0,09	0,14	0,48	0,60	0,15
SiO ₂	67,42	67,55	70,99	71,08	70,58	70,40	66,27	69,31	69,66
σ	0,71	0,21	0,48	0,43	0,62	0,38	1,71	1,23	0,28
MgO	0,62	0,46	0,50	0,50	0,72	0,68	0,74	0,47	0,48
σ	0,04	0,05	0,06	0,07	0,06	0,05	0,26	0,09	0,09
Al ₂ O ₃	2,23	2,04	1,72	1,71	1,89	1,90	1,90	1,98	1,91
σ	0,05	0,04	0,07	0,06	0,05	0,07	0,65	0,05	0,07
P ₂ O ₅	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
σ									
SO ₃	0,49	0,59	0,31	0,29	0,22	0,20	0,36	0,34	0,29
σ	0,02	0,05	0,03	0,05	0,04	0,05	0,12	0,05	0,05
Cl	0,76	0,81	1,30	1,33	1,36	1,36	1,12	1,32	1,23
σ	0,09	0,09	0,09	0,05	0,03	0,07	0,39	0,07	0,13
TiO ₂	<0.07	0,07	0,08	0,09	0,13	0,11	0,11	0,07	0,08
σ		0,05	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,04	0,05
MnO	0,83	0,19	0,55	0,59	1,29	1,33	1,00	0,36	0,12
σ	0,10	0,05	0,06	0,08	0,13	0,08	0,34	0,36	0,06
FeO	1,09	0,49	0,33	0,35	0,49	0,42	0,71	0,40	0,37
σ	0,15	0,14	0,06	0,06	0,11	0,09	0,10	0,12	0,07
Cr ₂ O ₃			<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12
σ									
CoO	0,13	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
σ									
NiO			<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
σ									
CuO	0,27								
σ	0,03								
ZnO	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08
σ									
SnO ₂									
σ									
Sb ₂ O ₃	1,92	2,91	0,09	0,09				0,64	0,54
σ	0,07	0,03	0,02	0,03				0,21	0,03
PbO	0,32								
σ	0,03								
V ₂ O ₃	0,04	0,01							
σ	0,07	0,03							
TOTALE	99,06	98,52	100,41	100,64	101,07	100,66	100,33	100,50	99,97

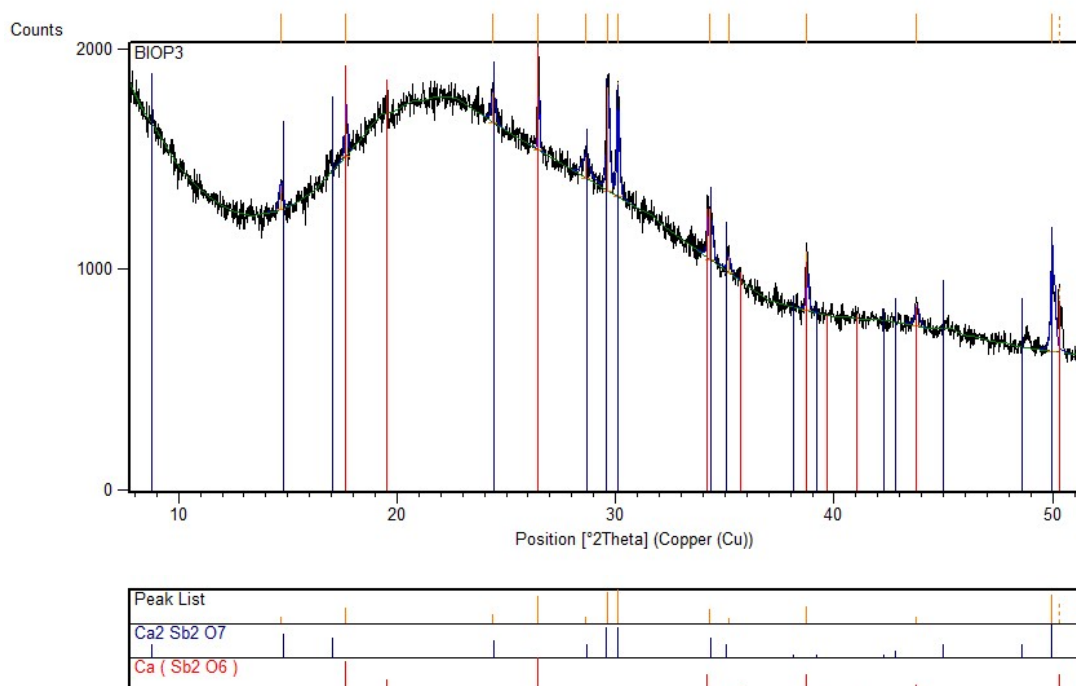
Appendice 5

Diffattogrammi delle fasi cristalline opacizzanti individuate mediante diffrazione X (XRPD) sui campioni provenienti dal Sacello di S. Prodocimo (Padova) e dal Sacello di S. Maria Mater Domini (Vicenza).

Sono di seguito riportati i diffattogrammi relativi alle fasi opacizzanti cristalline presenti nei campioni di Padova e di Vicenza. È riportato un diffattogramma per ogni fase individuata e la relativa scheda identificativa afferente alla banca dati del programma X-Pert Panalytical software.

Antimoniato di Calcio

Analisi eseguita sul campione BIOP3. Le stesse fasi cristalline sono state individuate nei campioni BIOP1, BIOP2, BIOP4, BIOP5, BO1, BO2, BO3, BO4, BO5. Nei campioni CE1, VI-BIOP1, VI-TU1, VI-B1, VI-BO1, VI-AZ1, VI-PR1 è stata individuata la fase esagonale mentre nel campione B2 è stata riscontrata la fase ortorombica.



Name and formula

Reference code: 00-026-0293
PDF index name: Calcium Antimony Oxide
Empirical formula: Ca₂O₇Sb₂
Chemical formula: Ca₂Sb₂O₇

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
a (Å): 7,2900
b (Å): 7,4500
c (Å): 10,2000
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Volume of cell (10⁶ pm³): 553,97
Z: 4,00
RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Quality: Blank (B)

Comments

Color: Yellowish white
Additional pattern: To replace 2-1384.

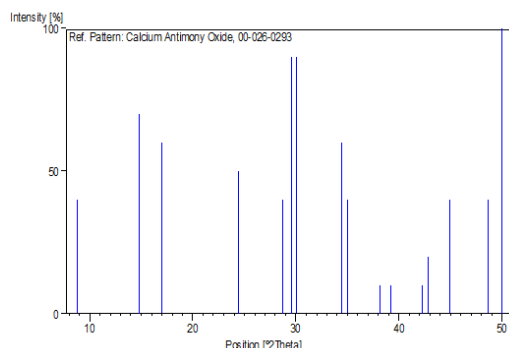
References

Primary reference: Butler et al., *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 117, (1950)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	10,10000	8,748	40,0
2	0	1	1	5,98000	14,802	70,0
3	1	1	0	5,20000	17,038	60,0
4	1	1	2	3,64000	24,435	50,0
5	2	1	1	3,11000	28,681	40,0
6	0	2	2	3,02000	29,555	90,0
7	2	0	2	2,96600	30,106	90,0
8	2	2	0	2,60600	34,385	60,0
9	0	0	4	2,55700	35,066	40,0
10	2	1	3	2,35600	38,168	10,0
11	1	3	1	2,29500	39,223	10,0
12	1	3	2	2,13700	42,257	10,0
13	3	1	2	2,11100	42,803	20,0
14	2	3	1	2,01400	44,974	40,0
15	0	4	0	1,87200	48,596	40,0
16	4	0	0	1,82400	49,961	100,0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 01-082-0518
ICSD name: Calcium Antimony Oxide
Empirical formula: CaO_6Sb_2
Chemical formula: $\text{Ca}(\text{Sb}_2\text{O}_6)$

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P-31m
Space group number: 162
a (Å): 5,2405
b (Å): 5,2405
c (Å): 5,0221
Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 120,0000
 Calculated density (g/cm³): 5,28
 Volume of cell (10⁶ pm³): 119,44
 Z: 1,00
 RIR: 6,67

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Modelled additional pattern
 Quality: Calculated (C)

Comments

Additional pattern: See PDF 46-1496.
 ICSD collection code: 074539

References

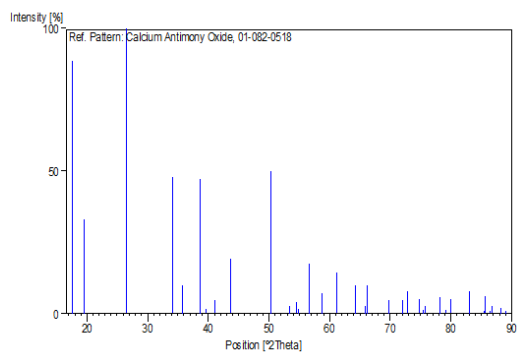
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
 Structure: DeBoer, B.G., Young, R.A., Sakthivel, A., *Acta Crystallogr., Sec. C*, **50**, 476, (1994)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	5,02210	17,646	88,6
2	1	0	0	4,53841	19,544	33,1
3	1	0	1	3,36719	26,449	100,0
4	1	1	0	2,62025	34,193	47,9
5	0	0	2	2,51105	35,729	10,1
6	-1	-1	1	2,32307	38,730	47,1
7	2	0	0	2,26920	39,688	1,5
8	1	0	2	2,19716	41,047	4,5
9	2	0	1	2,06791	43,740	19,3
10	-1	-1	2	1,81296	50,287	50,1
11	2	1	0	1,71536	53,367	2,6
12	2	0	2	1,68360	54,456	3,9
13	0	0	3	1,67403	54,793	1,5
14	-2	-1	1	1,62328	56,658	17,6
15	1	0	3	1,57059	58,741	7,0
16	3	0	0	1,51280	61,220	14,5
17	3	0	1	1,44851	64,253	9,9
18	-2	-1	2	1,41641	65,891	2,8
19	-1	-1	3	1,41071	66,191	10,0
20	2	0	3	1,34713	69,753	4,8
21	2	2	0	1,31012	72,025	4,8
22	3	0	2	1,29581	72,948	7,8
23	-2	-2	1	1,26770	74,838	5,1
24	3	1	0	1,25873	75,464	1,3
25	0	0	4	1,25553	75,690	2,6
26	-3	-1	1	1,22096	78,233	5,9
27	1	0	4	1,21007	79,074	0,8
28	-2	-1	3	1,19806	80,025	5,1

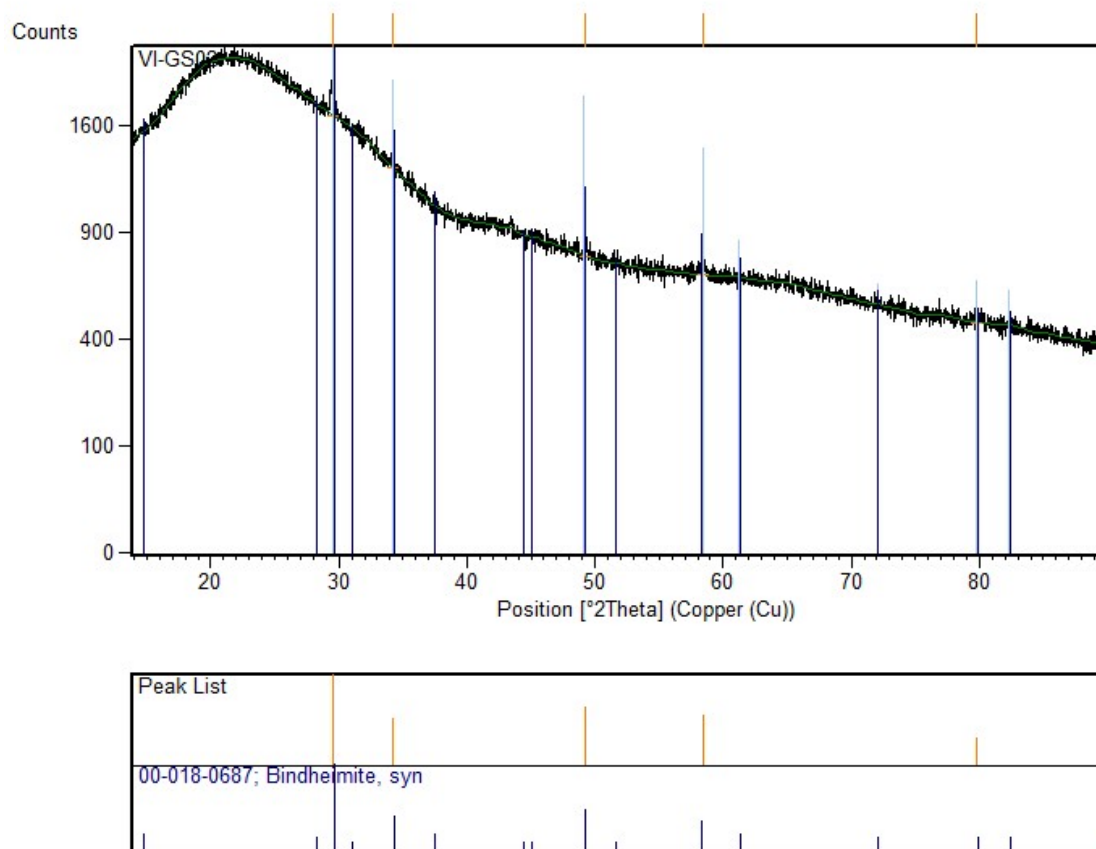
29	-2	-2	2	1,16153	83,085	7,8
30	4	0	0	1,13460	85,518	0,7
31	-1	-1	4	1,13225	85,738	6,0
32	-3	-1	2	1,12527	86,400	0,9
33	3	0	3	1,12240	86,675	2,8
34	4	0	1	1,10671	88,218	2,0
35	2	0	4	1,09858	89,043	0,4

Stick Pattern



Bindheimite

Analisi eseguita sui campioni VI-GSO2. La stessa fase è stata riscontrata nei campioni GSO2, GSO3, GSO4, GSO5, GSO7, VI-GSO1, VG1, VG3, VI-VG1.



Name and formula

Reference code:	00-018-0687
Mineral name:	Bindheimite, syn
PDF index name:	Lead Antimony Oxide
Empirical formula:	$O_7Pb_2Sb_2$
Chemical formula:	$Pb_2Sb_2O_6 (O, OH)$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fd3m
Space group number:	227
a (Å):	10,4700
b (Å):	10,4700
c (Å):	10,4700
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	7,50
Measured density (g/cm ³):	7,32
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	1147,73

Z: 8,00
RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Mineral
Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Deleted by 42-1355, lower Fn, PB 4/91.
General comments: Synthetic.
 $\text{Pb}_{2.33}\text{Sb}_{1.77}\text{As}_{0.10}\text{O}_7$ ·
Analysis: Chemical analysis (wt.%): Sb_2O_5 34.5, As_2O_5 1.4, PbO 62.8,
FeO 0.9, MgO 0.3.
Optical data: B=184
Additional pattern: To replace 2-1375 and 7-321.

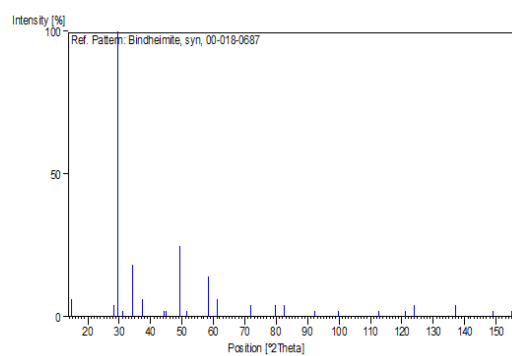
References

Primary reference: Friedrich, Marse., *Z. Erzbergbau Metallhuettenwes.*, **15**, 72,
(1962)

Peak list

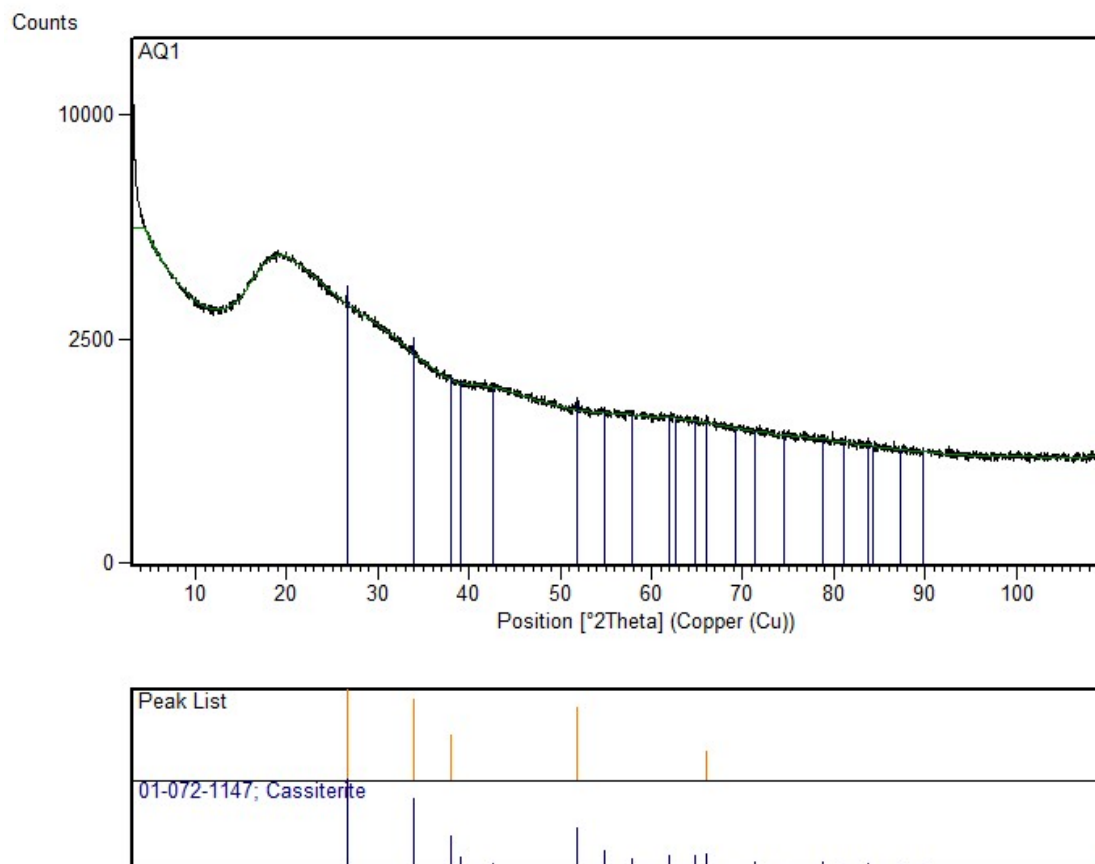
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	5,97000	14,827	6,0
2	3	1	1	3,15000	28,309	4,0
3	2	2	2	3,01000	29,655	100,0
4				2,88000	31,027	2,0
5	4	0	0	2,61000	34,331	18,0
6	3	3	1	2,40000	37,442	6,0
7				2,04000	44,370	2,0
8	5	1	1	2,01000	45,068	2,0
9	4	4	0	1,85000	49,212	25,0
10	5	3	1	1,77000	51,596	2,0
11	6	2	2	1,58000	58,357	14,0
12	4	4	4	1,51000	61,345	6,0
13	8	0	0	1,31000	72,033	4,0
14	6	6	2	1,20000	79,870	4,0
15	8	4	0	1,17000	82,352	4,0
16	8	4	4	1,07000	92,094	2,0
17	10	2	2	1,00800	99,669	2,0
18	8	8	0	0,92600	112,580	2,0
19	10	6	2	0,88500	121,009	2,0
20	12	0	0	0,87300	123,857	4,0
21	12	4	0	0,82800	136,968	4,0
22	10	6	6	0,79900	149,193	2,0
23	12	4	4	0,78900	155,002	2,0

Stick Pattern



Cassiterite

Analisi realizzata sul campione AQ1. Tale fase cristallina è stata individuata anche nei campioni NC1, NC2, NC3, NC4, NC5, NS3, NS4, AQ2, AQ3, AQ4, TU1, TU2, TU3, TU4, TU5, VI-BS1.



Name and formula

Reference code:	01-072-1147
Mineral name:	Cassiterite
ICSD name:	Tin Oxide
Empirical formula:	O ₂ Sn
Chemical formula:	SnO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P42/mnm
Space group number:	136
a (Å):	4,7370
b (Å):	4,7370
c (Å):	3,1850
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	7,00
Measured density (g/cm ³):	7,00
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	71,47
Z:	2,00
RIR:	7,07

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

Sample source: Specimen from Cornwall, England, UK.
Additional pattern: See PDF 88-0287.
ICSD collection code: 016635
Test from ICSD: At least one TF missing.

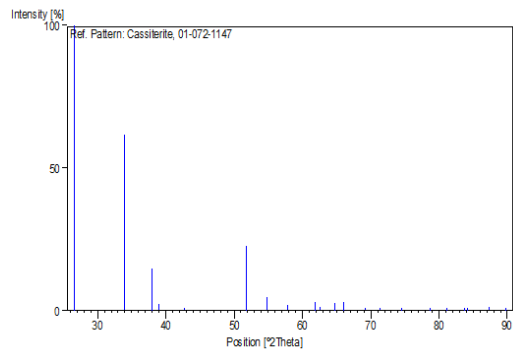
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Baur, W.H., *Acta Crystallogr.*, **9**, 515, (1956)

Peak list

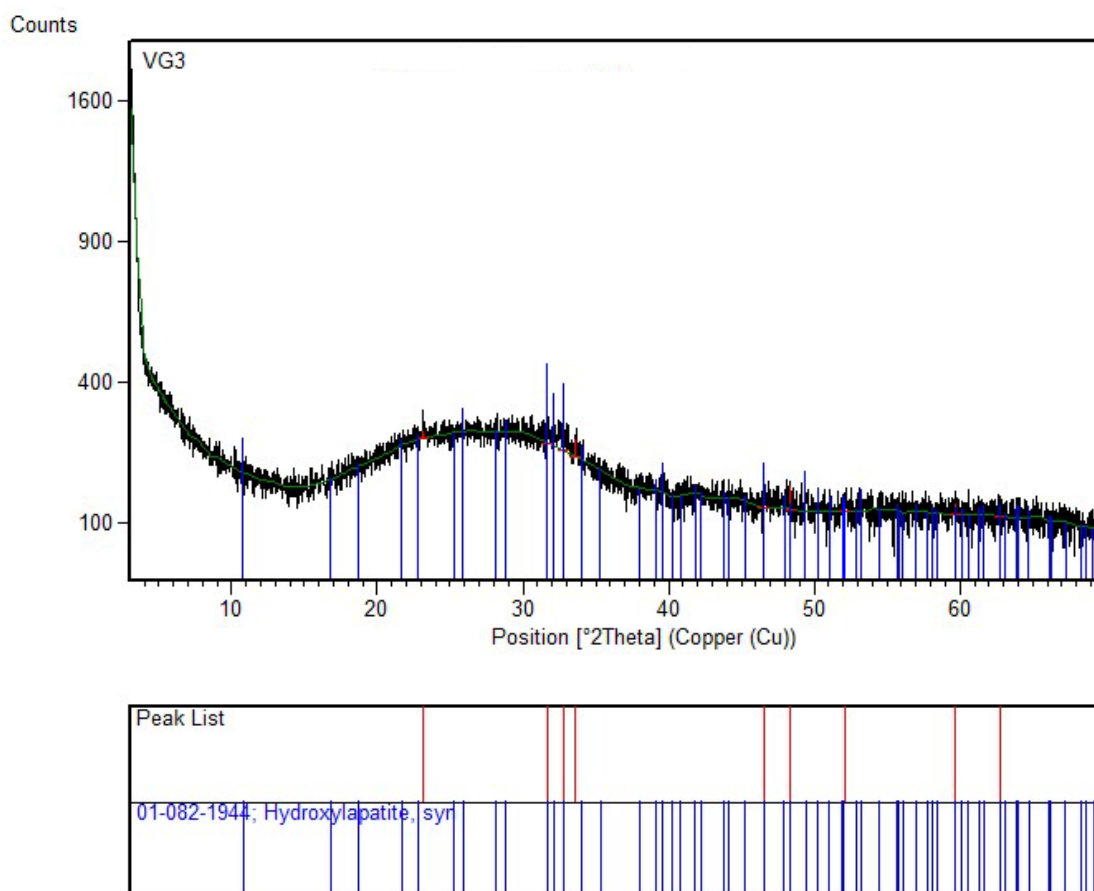
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3,34956	26,591	100,0
2	1	0	1	2,64311	33,888	61,6
3	2	0	0	2,36850	37,959	14,9
4	1	1	1	2,30812	38,991	2,4
5	2	1	0	2,11845	42,645	0,7
6	2	1	1	1,76390	51,787	22,6
7	2	2	0	1,67478	54,767	4,6
8	0	0	2	1,59250	57,855	1,9
9	3	1	0	1,49797	61,892	2,9
10	2	2	1	1,48234	62,618	0,1
11	1	1	2	1,43823	64,768	2,6
12	3	0	1	1,41469	65,981	3,1
13	3	1	1	1,35553	69,259	0,1
14	2	0	2	1,32155	71,306	0,9
15	2	1	2	1,27294	74,477	0,1
16	3	2	1	1,21453	78,727	0,9
17	4	0	0	1,18425	81,152	0,3
18	2	2	2	1,15406	83,744	0,5
19	4	1	0	1,14889	84,207	0,1
20	3	3	0	1,11652	87,246	0,2
21	3	1	2	1,09111	89,817	0,4

Stick Pattern



Idrossiapatite

Analisi realizzata sul campione VG3. Sugli altri campioni dove idrossiapatite è stata identificata tramite indagini SEM-EDS non è stato possibile rilevarla tramite analisi XRPD a causa della sporadicità degli inclusi.



Name and formula

Reference code:	01-082-1944
Mineral name:	Hydroxylapatite, syn
ICSD name:	Calcium Cadmium Phosphate Hydrate
Empirical formula:	$\text{Ca}_{7.7}\text{Cd}_{0.8}\text{H}_{4.8}\text{O}_{26.4}\text{P}_6$
Chemical formula:	$(\text{Ca}_{7.7}\text{Cd}_{0.8})(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{2.4}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/m
Space group number:	176
a (Å):	9,4600
b (Å):	9,4600
c (Å):	6,8800
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm ³):	3,15
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	533,21
Z:	1,00

RIR: 1,03

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

General comments: Cd-exchanged.
ICSD collection code: 078048
Test from ICSD: Charge sum slightly deviates from zero.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Jeanjean, J., Vincent, U., Fedoroff, M., *J. Solid State Chem.*, **108**, 68, (1994)

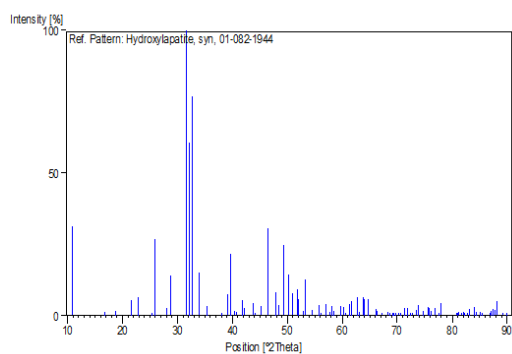
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8,19260	10,790	31,3
2	1	0	1	5,26861	16,814	1,4
3	1	1	0	4,73000	18,745	1,7
4	2	0	0	4,09630	21,678	5,4
5	1	1	1	3,89772	22,797	6,4
6	2	0	1	3,51968	25,284	0,8
7	0	0	2	3,44000	25,879	27,1
8	1	0	2	3,17174	28,111	2,8
9	2	1	0	3,09651	28,809	14,1
10	2	1	1	2,82370	31,662	100,0
11	1	1	2	2,78205	32,148	60,7
12	3	0	0	2,73087	32,768	77,0
13	2	0	2	2,63431	34,005	15,0
14	3	0	1	2,53823	35,333	3,5
15	2	2	0	2,36500	38,017	0,1
16	1	2	2	2,30145	39,109	7,5
17	1	3	0	2,27222	39,633	21,8
18	2	2	1	2,23655	40,292	1,6
19	1	0	3	2,20844	40,828	0,5
20	1	3	1	2,15759	41,834	5,5
21	3	0	2	2,13884	42,219	2,5
22	1	1	3	2,06357	43,837	4,3
23	4	0	0	2,04815	44,184	1,0
24	2	0	3	2,00107	45,281	3,4
25	2	2	2	1,94886	46,564	30,4
26	1	3	2	1,89595	47,944	8,0
27	2	3	0	1,87951	48,390	3,7
28	2	1	3	1,84293	49,414	24,6
29	3	2	1	1,81307	50,284	14,4
30	4	1	0	1,78777	51,046	7,7

31	4	0	2	1,75984	51,916	9,2
32	3	0	3	1,75620	52,031	5,9
33	4	1	1	1,73031	52,870	1,6
34	0	0	4	1,72000	53,212	12,5
35	1	0	4	1,68330	54,466	1,9
36	3	2	2	1,64938	55,683	3,8
37	2	2	3	1,64638	55,793	2,0
38	5	0	0	1,63852	56,084	0,2
39	3	1	3	1,61411	57,009	4,0
40	5	0	1	1,59394	57,798	0,9
41	4	1	2	1,58634	58,101	3,4
42	3	3	0	1,57667	58,492	1,5
43	2	4	0	1,54826	59,673	3,4
44	3	3	1	1,53683	60,162	3,0
45	4	0	3	1,52762	60,563	0,1
46	2	4	1	1,51048	61,324	4,3
47	1	2	4	1,50361	61,634	5,0
48	5	0	2	1,47928	62,762	6,3
49	5	1	0	1,47143	63,135	1,3
50	3	0	4	1,45538	63,913	6,5
51	3	2	3	1,45368	63,997	5,8
52	5	1	1	1,43889	64,734	5,8
53	4	2	2	1,41185	66,131	2,4
54	1	4	3	1,40997	66,230	1,5
55	2	2	4	1,39103	67,251	0,1
56	3	1	4	1,37140	68,345	1,0
57	6	0	0	1,36543	68,686	0,4
58	1	0	5	1,35699	69,174	0,1
59	5	1	2	1,35287	69,414	1,1
60	4	3	0	1,34686	69,769	0,2
61	6	0	1	1,33931	70,220	0,2
62	5	0	3	1,33320	70,589	0,3
63	4	3	1	1,32177	71,293	2,7
64	5	2	0	1,31187	71,914	2,6
65	2	0	5	1,30438	72,392	0,2
66	3	3	3	1,29924	72,724	0,3
67	5	2	1	1,28865	73,419	1,9
68	2	4	3	1,28320	73,782	3,8
69	2	3	4	1,26888	74,756	1,6
70	2	1	5	1,25744	75,555	3,1
71	3	4	2	1,25415	75,788	2,8
72	6	1	0	1,24936	76,130	1,6
73	5	1	3	1,23844	76,924	2,8
74	1	6	1	1,22926	77,605	0,3
75	2	5	2	1,22576	77,868	4,4
76	2	2	5	1,18934	80,732	0,3
77	5	0	4	1,18637	80,976	0,3
78	4	4	0	1,18250	81,297	1,0
79	1	3	5	1,17701	81,757	0,5
80	1	6	2	1,17431	81,985	1,0
81	5	3	0	1,17037	82,321	0,6

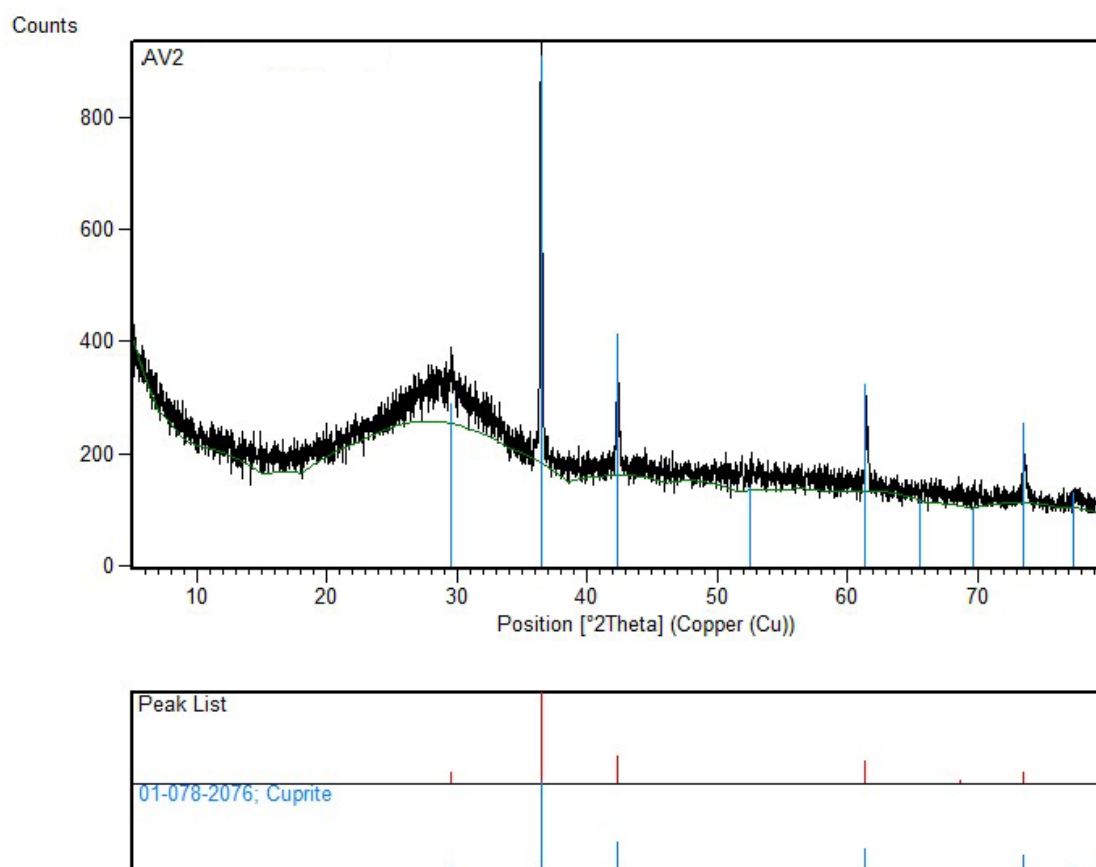
82	4	4	1	1,16541	82,748	0,6
83	4	3	3	1,16138	83,098	2,3
84	2	4	4	1,15072	84,043	3,0
85	0	0	6	1,14667	84,408	1,2
86	5	2	3	1,13872	85,135	1,2
87	6	2	0	1,13560	85,425	0,9
88	6	2	1	1,12093	86,817	0,1
89	5	1	4	1,11811	87,091	1,7
90	1	1	6	1,11439	87,455	2,2
91	2	3	5	1,11026	87,864	1,9
92	5	3	2	1,10800	88,089	4,9
93	6	1	3	1,09712	89,193	0,2
94	4	1	5	1,09042	89,890	0,1

Stick Pattern



Cuprite

Analisi realizzata sul campione AV2. Tale fase cristallina è stata individuata anche nei campioni AV1, AV3, AV4, AV5, AV6, AV7, VI-AV1, VI-AV2.



Name and formula

Reference code:	01-078-2076
Mineral name:	Cuprite
ICSD name:	Copper Oxide
Empirical formula:	Cu ₂ O
Chemical formula:	Cu ₂ O

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Pn-3m
Space group number:	224
a (Å):	4,2670
b (Å):	4,2670
c (Å):	4,2670
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	6,12
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	77,69
Z:	2,00

RIR: 8,28

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

Sample source: Specimen from USA.
Additional pattern: See PDF 5-667.
ICSD collection code: 063281

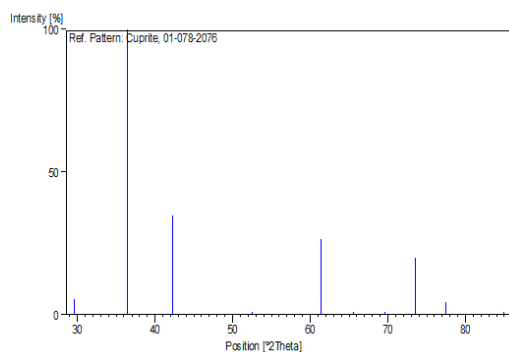
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Restori, R., Schwarzenbach, D., *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*, **42**, 201, (1986)

Peak list

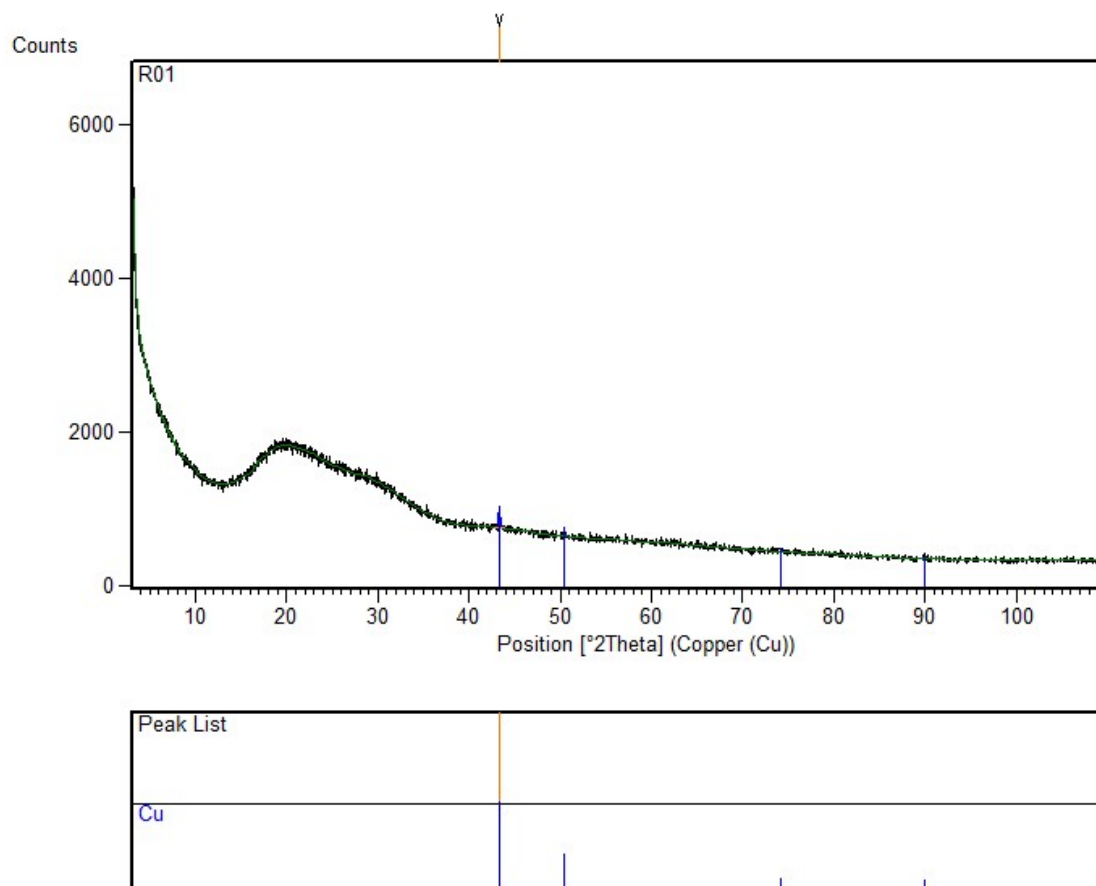
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3,01723	29,583	5,3
2	1	1	1	2,46355	36,441	100,0
3	2	0	0	2,13350	42,329	34,7
4	2	1	1	1,74200	52,488	1,1
5	2	2	0	1,50861	61,408	26,5
6	2	2	1	1,42233	65,582	0,1
7	3	1	0	1,34934	69,622	0,3
8	3	1	1	1,28655	73,558	19,8
9	2	2	2	1,23178	77,417	4,3
10	3	2	1	1,14040	84,980	0,2

Stick Pattern



Rame metallico

Analisi realizzata sul campione RO1. Tale fase cristallina è stata individuata anche nei campioni RO2, RO3, RO4, RO5, RO6, RO7, VI-RO1, VI-RO2, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, VI-M1.



Name and formula

Reference code:	01-085-1326
Mineral name:	Copper
ICSD name:	Copper
Empirical formula:	Cu
Chemical formula:	Cu

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	3,6150
b (Å):	3,6150
c (Å):	3,6150
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

Calculated density (g/cm³): 8,93
 Measured density (g/cm³): 8,96
 Volume of cell (10⁶ pm³): 47,24
 Z: 4,00
 RIR: 8,86

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Alloy, metal or intermetallic
 Corrosion
 Modelled additional pattern
 Quality: Calculated (C)

Comments

Additional pattern: See PDF 4-836.
 ICSD collection code: 064699
 Test from ICSD: No R value given.
 At least one TF missing.

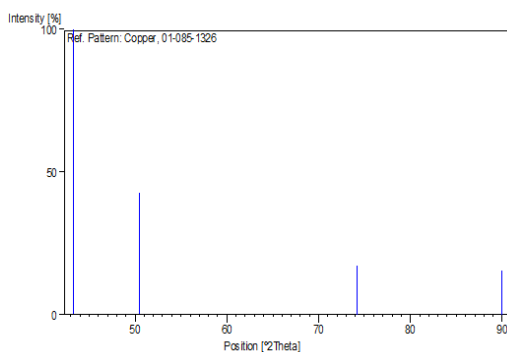
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
 Structure: Swanson, H.E., Tatge, E., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 359, 1, (1953)*

Peak list

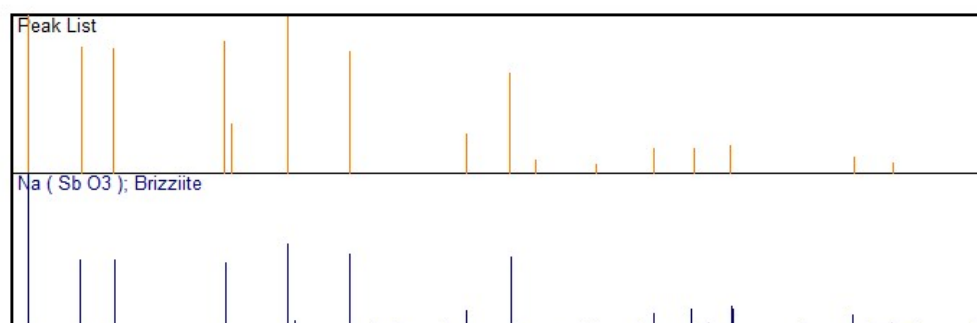
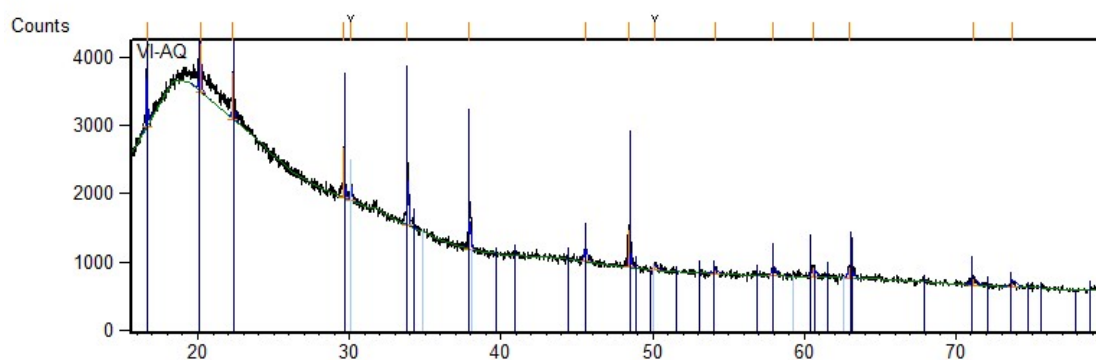
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,08712	43,317	100,0
2	2	0	0	1,80750	50,449	42,7
3	2	2	0	1,27810	74,126	17,1
4	3	1	1	1,08996	89,938	15,6

Stick Pattern



Brizziite

Analisi realizzata sul campione VI-AQ1



Name and formula

Reference code:	01-082-2253
Mineral name:	Brizziite
ICSD name:	Sodium Antimony Oxide
Empirical formula:	NaO ₃ Sb
Chemical formula:	Na (SbO ₃)

Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3
Space group number:	148
a (Å):	5,3010
b (Å):	5,3010
c (Å):	15,9320
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm ³):	4,95
Measured density (g/cm ³):	4,80
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	387,72
Z:	6,00
RIR:	5,51

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral
-----------	----------------------

Quality: Modelled additional pattern
Calculated (C)

Comments

Sample source: Specimen from Cetine mine, Tuscany, Italy.
Additional pattern: See PDF 47-1843.
ICSD collection code: 078416
Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable.

References

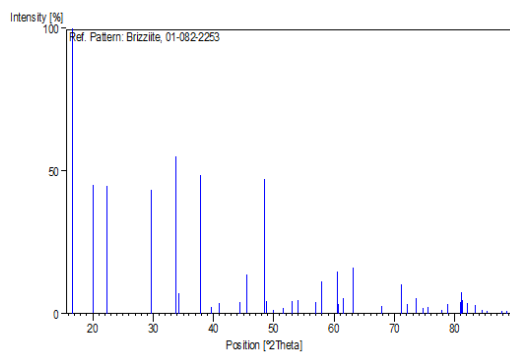
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Olmi, F., Sabelli, C., *Eur. J. Mineral.*, **6**, 667, (1994)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	3	5,31067	16,680	100,0
2	1	0	1	4,41132	20,113	44,9
3	0	1	2	3,97756	22,333	45,0
4	1	0	4	3,00851	29,670	43,4
5	0	0	6	2,65050	33,791	55,2
6	0	1	5	2,61766	34,228	7,2
7	1	1	3	2,37154	37,908	48,4
8	0	2	1	2,27194	39,638	2,2
9	2	0	2	2,20566	40,881	3,6
10	1	0	7	2,03915	44,389	4,1
11	0	2	4	1,98878	45,576	13,6
12	1	1	-6	1,87589	48,489	47,1
13	2	0	5	1,86247	48,861	4,4
14	0	1	8	1,82700	49,874	0,1
15	0	0	9	1,77022	51,589	2,0
16	2	1	1	1,72496	53,047	4,5
17	1	2	2	1,69541	54,046	4,8
18	0	2	7	1,61619	56,929	4,0
19	1	2	-4	1,59076	57,925	11,3
20	3	0	0	1,53027	60,447	14,8
21	2	1	-5	1,52387	60,728	3,3
22	1	0	10	1,50514	61,565	5,6
23	1	1	-9	1,47209	63,104	16,2
24	3	0	3	1,47044	63,183	14,2
25	1	2	-7	1,37989	67,867	2,8
26	0	3	6	1,32525	71,077	10,3
27	0	2	10	1,30883	72,107	3,4
28	2	2	-3	1,28582	73,607	5,5
29	3	1	-1	1,26921	74,733	2,0
30	1	3	-2	1,25730	75,564	2,2
31	2	0	11	1,22490	77,933	0,2
32	3	1	-4	1,21280	78,861	3,3
33	1	1	-12	1,18707	80,919	4,2
34	2	2	-6	1,18577	81,026	7,4
35	1	0	13	1,18407	81,167	4,4
36	1	3	-5	1,18236	81,309	4,5

37	1	2	-10	1,17355	82,049	3,9
38	0	3	9	1,15768	83,423	3,1
39	4	0	1	1,14473	84,584	0,6
40	0	4	2	1,13597	85,391	0,7
41	3	1	-7	1,11120	87,770	1,0
42	4	0	4	1,10283	88,610	1,0

Stick Pattern



Appendice 6

Gli opacizzanti e i coloranti delle tessere dei Sacelli di San Prodocimo (Padova) e di S. Maria Mater Domini (Vicenza).

Sono di seguito riportati tutti campioni analizzati ordinati per categoria cromatica con indicati i rispettivi opacizzanti e coloranti e le tecniche analitiche che sono state necessarie per identificarli.

Categoria Cromatica	Campione	Opacizzante	Tecnica Analitica			Cromoforo	Tecnica Analitica		
			SEM	XRPD	XRSCD		EMPA	Colorimetria	XAS
Bianco Opaco	BIOP1	Antimoniato di calcio	X	X		-	X	X	
	BIOP2	Antimoniato di calcio	X	X		-	X	X	
	BIOP3	Antimoniato di calcio	X	X		-		X	
	BIOP4	Antimoniato di calcio	X	X		-	X	X	
	BIOP5	Antimoniato di calcio	X	X		-	X	X	
	VI-BIOP1	Antimoniato di calcio	X	X		-	X	X	
Giallo Trasparente	GTR1	-	X			Fe	X		
	GTR2	-	X			Fe	X		
	GTR3	-	X			Fe	X		
	GTR4	-	X			Fe	X		
	GTR5	-	X			Fe	X		
Giallo Opaco	GSO1	Antimoniato di piombo e stagno	X	X		Antimoniato di piombo e stagno	X	X	
	GSO2	Antimoniato di piombo	X	X		Antimoniato di piombo	X	X	
	GSO3	Antimoniato di piombo	X	X		Antimoniato di piombo	X	X	
	GSO4	Antimoniato di piombo	X	X		Antimoniato di piombo	X	X	
	GSO5	Antimoniato di piombo	X			Antimoniato di piombo	X	X	
	GSO6	Antimoniato di piombo e stagno	X			Antimoniato di piombo e stagno	X	X	
	GSO7	Antimoniato di piombo	X			Antimoniato di piombo	X	X	
	VI-GSO1	Antimoniato di piombo	X	X		Antimoniato di piombo	X	X	
	VI-GSO2	Antimoniato di piombo	X	X		Antimoniato di piombo	X	X	
Arancione	AV1	Cuprite e Cu metallico	X	X		Cuprite e Cu metallico	X	X	
	AV2	Cuprite	X	X		Cuprite	X	X	
	AV3	Cuprite	X	X		Cuprite	X	X	
	AV4	Cuprite e cpx	X	X	X	Cuprite	X	X	X
	AV5	Cuprite e Cu metallico	X			Cuprite e Cu metallico	X	X	
	AV6	Cuprite	X			Cuprite	X	X	
	AV7	Cuprite	X			Cuprite	X	X	
	VI-AV1	Cuprite e Cu metallico	X	X		Cuprite e Cu metallico	X	X	
	VI-AV2	Cuprite e cpx	X	X	X	Cuprite	X	X	
Rosso Opaco	RO1	Cu metallico	X	X		Cu metallico	X	X	
	RO2	Cu metallico	X	X		Cu metallico	X	X	
	RO3	Cu metallico	X	X		Cu metallico	X	X	
	RO4	Cu metallico	X	X		Cu metallico	X	X	X

Categoria Cromatica	Campione	Opacizzante	Tecnica Analitica			Cromoforo	Tecnica Analitica		
			SEM	XRPD	XRSCD		EMPA	Colorimetria	XAS
Rosso Opaco	RO5	Cu metallico	X			Cu metallico	X	X	
	RO6	Cu metallico	X			Cu metallico	X	X	
	RO7	Cu metallico	X			Cu metallico	X	X	
	VI-RO1	Cu metallico	X	X		Cu metallico	X	X	
	VI-RO2	Cu metallico	X	X		Cu metallico	X	X	
Viola	PR1	-	X			Mn	X	X	
	PR2	-	X			Mn	X		
	PR3	Idrossiapatite	X			Mn	X		
	PR4	-	X			Mn	X	X	
	PR5	-	X			Mn	X	X	
	VI-PR1	Antimoniato di calcio	X	X		Mn	X	X	
Nocciola Chiaro	NC1	Cassiterite	X	X		Mn	X	X	
	NC2	Cassiterite	X	X		Mn	X	X	
	NC3	Cassiterite	X	X		Mn	X	X	
	NC4	Cassiterite	X	X		Mn	X	X	
	NC5	Cassiterite	X			Mn	X	X	
	VI-NC1	Antimoniato di piombo e ferro	X	X		Antimoniato di piombo e ferro	X	X	
Nocciola Scuro	NS1	-	X			Mn	X	X	
	NS2	Idrossiapatite	X			Mn	X	X	
	NS3	Cassiterite	X	X		Mn	X	X	
	NS4	Cassiterite	X	X		Mn	X	X	
	NS5	Idrossiapatite	X			Mn	X	X	
	VI-NS1	-	X			Mn	X	X	
Marrone	M1	Cu metallico	X	X		Cu metallico	X	X	
	M2	Cu metallico	X	X		Cu metallico	X	X	
	M3	Cu metallico	X	X		Cu metallico	X	X	
	M4	Cu metallico	X	X		Cu metallico	X	X	X
	M5	Cu metallico	X			Cu metallico	X	X	
	M6	Cu metallico	X			Cu metallico	X	X	
	M7	Cu metallico	X			Cu metallico	X	X	
	VI-M1	Cu metallico	X	X		Cu metallico	X	X	
Verde Giallo	VG1	Antimoniato di piombo	X	X		Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo	X	X	X
	VG2	Antimoniato di piombo e stagno	X	X		Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo e stagno	X	X	
	VG3	Antimoniato di piombo	X	X		Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo	X	X	
	VG4	Antimoniato di piombo e stagno	X	X		Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo e stagno	X	X	
	VI-VG1	Antimoniato di piombo	X	X		Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo	X	X	

Categoria Cromatica	Campione	Opacizzante	Tecnica Analitica			Cromoforo	Tecnica Analitica		
			SEM	XRPD	XRSCD		EMPA	Colorimetria	XAS
Verde Chiaro	VCH1	-	X			Fe	X		
	VCH2	Idrossiapatite	X	X		Fe	X	X	
	VCH3	Idrossiapatite	X	X		Fe	X	X	
	VCH4	Idrossiapatite	X	X		Fe	X	X	
	VCH5	Idrossiapatite	X			Fe	X	X	
	VCH6	Idrossiapatite	X			Fe	X	X	
	VCH7	Idrossiapatite	X			Fe	X	X	
Acquamarina	AQ1	Cassiterite	X	X		Cu ²⁺	X	X	
	AQ2	Cassiterite	X	X		Cu ²⁺	X	X	
	AQ3	Cassiterite	X	X		Cu ²⁺	X	X	
	AQ4	Cassiterite	X	X		Cu ²⁺	X	X	X
	AQ5	Antimoniato di calcio	X	X		Cu ²⁺	X	X	
	VI-AQ1	Brizzite	X	X		Cu ²⁺	X	X	
Turchese	TU1	Cassiterite	X	X		Cu ²⁺	X	X	
	TU2	Cassiterite	X	X		Cu ²⁺	X	X	
	TU3	Cassiterite	X	X		Cu ²⁺	X	X	
	TU4	Cassiterite	X	X		Cu ²⁺	X	X	X
	TU5	Cassiterite	X	X		Cu ²⁺	X	X	
	VI-TU1	Antimoniato di calcio	X	X		Cu ²⁺	X	X	
Verde Scuro	VS1	Antimoniato di piombo e ferro	X	X		Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo e ferro	X	X	
	VS2	Antimoniato di piombo e ferro	X	X		Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo e ferro	X	X	
	VS3	Antimoniato di piombo e ferro	X	X		Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo e ferro	X	X	
	VS4	Antimoniato di piombo e ferro	X			Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo e ferro	X	X	X
	VS5	Antimoniato di piombo e ferro	X			Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo e ferro	X	X	
	VI-VS1	Antimoniato di piombo e ferro	X	X		Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo e ferro	X	X	
Azzurro	AZ1	Antimoniato di calcio	X	X		Co	X	X	
	AZ2	Antimoniato di calcio	X	X		Co	X	X	
	AZ3	Antimoniato di calcio	X			Co	X	X	
	AZ5	Antimoniato di calcio	X			Co	X	X	
	AZ6	Antimoniato di calcio	X			Co	X	X	X
	VI-AZ1	Antimoniato di calcio	X	X		Co	X	X	

Categoria Cromatica	Campione	Opacizzante	Tecnica Analitica			Cromoforo	Tecnica Analitica		
			SEM	XRPD	XRSCD		EMPA	Colorimetria	XAS
Blu	B1	-	X			Co	X	X	
	B2	Antimoniato di calcio	X	X		Co	X	X	
	B3	Antimoniato di calcio	X	X		Co	X	X	
	B4	Antimoniato di calcio	X	X		Co	X	X	X
	B5	-	X			Co	X	X	
	B6	Antimoniato di calcio	X	X		Co	X	X	
	B7	-	X			Co	X	X	
	VI-B1	Antimoniato di calcio	X	X		Co	X	X	
Blu Opaco	BO1	Antimoniato di calcio	X	X		Co	X	X	
	BO2	Antimoniato di calcio	X	X		Co	X	X	
	BO3	Antimoniato di calcio	X	X		Co	X	X	
	BO4	Antimoniato di calcio	X	X		Co	X	X	X
	BO5	Antimoniato di calcio	X	X		Co	X	X	
	VI-BO1	Antimoniato di calcio	X	X		Co	X	X	
Blu Scuro	BS1	-	X			Co	X	X	
	BS2	Antimoniato di calcio	X	X		Co	X	X	
	BS3	-	X			Co	X	X	
	BS4	-	X			Co	X	X	X
	BS5	-	X			Co	X	X	
	VI-BS1	Cassiterite	X	X		Co	X	X	
Celeste	CE1	Antimoniato di calcio	X	X		Cu ²⁺	X	X	
	CE2	Antimoniato di calcio	X	X		Cu ²⁺	X	X	
	CE3	Antimoniato di calcio	X	X		Cu ²⁺	X	X	
	CE4	Antimoniato di calcio	X	X		Cu ²⁺	X	X	X
	CE5	Antimoniato di calcio	X			Cu ²⁺	X	X	
Verde Prato	VP1	Antimoniato di piombo e stagno	X	X		Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo e stagno	X	X	X
	VP2	Antimoniato di piombo e stagno	X	X		Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo e stagno	X	X	
	VP3	Antimoniato di piombo e stagno	X	X		Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo e stagno	X	X	

Categoria Cromatica	Campione	Opacizzante	Tecnica Analitica			Cromoforo	Tecnica Analitica		
			SEM	XRPD	XRSCD		EMPA	Colorimetria	XAS
	VP4	Antimoniato di piombo e stagno	X	X		Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo e stagno	X	X	
	VP5	Antimoniato di piombo e stagno	X			Cu ²⁺ + Antimoniato di piombo e stagno	X		

