ARCHEOCLUB D'ITALIA
SEDE DI SAN SEVERO

18° CONVEGNO NAZIONALE

sulla

Preistoria - Protostoria - Storia della Daunia

San Severo 29 - 30 Novembre 1997

La Capitanata tra medioevo ed età moderna (secc. XIII-XVII)

Coordinamento scientifico di Pasquale Corsi

A T T I

a cura di
Armando Gravina

con gli auspici della Società di Storia Patria per la Puglia

SAN SEVERO 1999

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - Tel. 0881 728177 - www.centrograficofoggia.it

C. LAGANARA FABIANO*
M. L. CURRI** - A. TRAINI**

Un minerale prezioso in oggetti d'uso comune. Contributo archeometrico allo studio di alcune ceramiche medievali del sito di Castel Fiorentino

* Ist. Storia dell'Arte Medievale - Università di Bari - ** Dip. Chimica - Università di Bari

A cinque anni di distanza dal XXIII Convegno Internazionale della Ceramica, tenutosi nel maggio del 1990 ad Albisola sul tema "La protomaiolica e la maiolica arcaica dalle origini al Trecento"[1], l'interesse per la protomaiolica, termine "storico" invalso in letteratura ad indicare la prima ceramica ricoperta da rivestimento stannifero, decorata con motivi dipinti, prodotta nell'Italia meridionale ed in Sicilia, è ancora così vivo nell'ambito degli studi ceramologici, che allo stesso argomento viene dedicata una successiva giornata di studi "per una rivisitazione delle tematiche ... sulla base dei numerosi dati emersi dagli scavi condotti dalla fine degli anni Settanta fino al 1995"[2].

Sulla definizione di questa classe, sulle sue origini, sulla cronologia, sui centri manifatturieri e la circolazione dei prodotti, sul rapporto con la coeva produzione dell'Italia centro-settentrionale, la cosiddetta maiolica arcaica, non si può che non fare riferimento ai bilanci storico-critici tracciati in più sedi dalla Patitucci Uggeri, che ha sempre volto il suo interesse a questa categoria ceramica, indagandola in tutti i suoi aspetti e particolarmente nei rapporti con i prodotti coevi rinvenuti nei siti del Mediterraneo orientale[3].

---

1 *La protomaiolica e la maiolica arcaica dalle origini al Trecento,* Atti XXIII Convegno Internazionale della ceramica, 1990.

2 PATITUCCI UGGERI S., *Introduzione,* in La protomaiolica: bilancio e aggiornamenti, Quaderni di Archeologia Medievale II, Firenze 1997, p.7.

3 PATITUCCI UGGERI S., *La protomaiolica del Mediterraneo orientale in rapporto ai centri di produzione italiani,* in: XXXII Corso di Cultura sull'Arte Ravennate e Bizantina, Ravenna, pp. 337-402.

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

La riflessione su alcuni di questi temi è giunta ormai a risultati pressocché definitivi. Si sono quanto meno spenti i toni polemici delle fasi iniziali della ricerca relativamente, ad esempio, al problema delle origini[4] e le recenti puntualizzazioni di Graziella Berti[5] su un più articolato approccio alla problematica non possono che essere condivise.

Anche sulla rigida demarcazione tra protomaiolica e maiolica arcaica[6] ed in merito al dibattito sul rapporto di dipendenza o meno delle due classi, molto acceso negli anni Sessanta e Settanta tra ceramologi ed archeologi, ma già da tempo fortemente attenuato in considerazione del fatto che i due termini racchiudono una ricca e diversificata serie di prodotti riferibili ad aree e periodi differenti, ci si è espressi in termini conclusivi soprattutto sulla base della inequivocabile constatazione che i due gruppi "testimoniano nel loro insieme una molteplicità di eventi più o meno contemporanei, ma autonomi" e che delle "prime produzioni smaltate italiane … nessuna riveste il ruolo di prototipo"[7].

Restano tuttavia ancora aperti alcuni problemi di natura tecnologica, tipologica, cronologica e manifatturiera. Quanto al riconoscimento dei connotati intrinseci dei manufatti, in particolare della caratterizzazione dei rivestimenti e dei pigmenti usati per la decorazione, un approccio corretto non può che derivare dall'ausilio dell'archeometria, sistematicamente applicata su campionature opportunamente selezionate.

La definizione della cronologia della classe, che compare in quasi tutti i contesti tra la fine del XII secolo e l'inizio del XIII secolo[8], ma non cade in disuso

---

EAD., *Protomaiolica: un bilancio,* in Atti XXIII Convegno Interanzionale della Ceramica, 1990, pp. 7-40.

4 La disputa sulle origini, scaturita tra studiosi italiani e stranieri a seguito dei primi rinvenimenti effettuati nelle campagne di scavo compiute in Grecia e sulle coste siro-palestinesi tra la fine degli anni Venti e gli inizi degli anni Quaranta, si risolse per i sempre più consistenti recuperi in Puglia, in Sicilia ed in Campania a favore della tesi "occidentalista", che riconosceva nell'Italia meridionale ed insulare i centri di fabbrica di questi prodotti, probabilmente poi esportati in modo sporadico sulle sponde orientali del Mediterraneo, in quel favorevole clima di scambi e rapporti culturali tra Oriente ed Occidente, creatosi nell'ambito del movimento crociato.

5 BERTI G., *Le protomaioliche in Toscana,* in: *La protomaiolica: bilancio e aggiornamenti,* Quaderni di Archeologia Medievale II, Firenze 1997, p.86.

6 Geograficamente la linea di demarcazione era individuata tra Fermo ed Ascoli, cfr BUERGER J. B., Ceramica smaltata tardomedievale della costa adriatica, in: Atti del VII Convegno Internazionale della Ceramica, Albisola 1974, p.246.

7 BERTI G., loc. cit.

8 Solo in Sicilia la comparsa della protomaiolica è segnalata già nella prima metà dell'XI secolo sulla base di alcune analisi condotte su bacini ceramici con rivestimento analogo a quello delle ceramiche trovate a Monte Iato: cfr D'ANGELO F., *La ceramica della Sicilia medievale ed i suoi rapporti con la ceramica islamica,* in: *La ceramica medievale di San*

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

contemporaneamente, non può che trovare adeguata risposta solo dall'incremento degli scavi stratigrafici. Ed alla ricerca archeologica *in itinere* spetta anche il compito di individuare nuovi centri di produzione e seguire i flussi di diffusione dei manufatti, esiti che comunque cominciano già a prospettarsi. Alle tre grandi aree di produzione finora note - la Puglia, la Campania e la Sicilia - si sono già aggiunte infatti attraverso un'interessante documentazione archeologica l'Abruzzo e la Calabria, oltre ad essere attestati esempi sempre più numerosi di importazione nell'Italia centro-settentrionale, in particolare nell'area tirrenica[9]. Per quanto attiene la Puglia, i dati a disposizione si sono accresciuti con l'edizione, anche se preliminare, dei reperti provenienti dallo scavo condotto nel sito di Castel Fiorentino (Torremaggiore, FG)[10] e con la pubblicazione definitiva dello scavo di Otranto[11].

La ceramica rinvenuta a Castel Fiorentino, in particolare, ha consentito oltre che di ipotizzare sulla base degli indizi documentari ed archeologici un probabile nuovo centro di produzione, che si affianca a quelli finora noti di Lucera e Torrione del Casone, anche di individuare nell'ambito della protomaiolica un nuovo tipo che si affianca alle più comuni ceramiche dipinte in bruno, verde, giallo e blu, variamente combinati su fondo bianco, note finora dai contesti dell'Italia meridionale. Ciò è stato reso possibile valendosi dell'indagine archeometrica, oltre che dello studio condotto tramite il tradizionale metodo tipologico-stilistico.

Dagli scavi effettuati nella zona urbana del sito sono stati ritrovati circa sessanta frammenti (fig.1) caratterizzati da un fondo colorato blu, su cui sono tracciati motivi decorativi in bruno. Essi appartengono tutti, tranne uno, a piccole forme aperte, ciotole o coppe, di diametro massimo inferiore ai 15 cm, con fondi dal piede ad anello del diametro di circa 5 cm. Ad un semplice esame visivo i corpi ceramici sono di due diversi tipi: uno di colore grigio-beige, l'altro più rosato, sempre duri e mediamente depurati. Le superfici esterne presentano probabilmente una lieve ingubbiatura rosata o crema, ma la differente colorazione potrebbe anche derivare da uno schiarimento superficiale determinatosi in cottura. Il

---

Lorenzo Maggiore a Napoli, a cura di M. V. Fontana e G. Ventrone Vassallo, Atti del Convegno "La Ceramica medievale di San Lorenzo Maggiore in Napoli nel quadro della produzione dell'Italia centro-meridionale e i suoi rapporti con la ceramica islamica" (Napoli, Basilica di San Lorenzo Maggiore 25-27 giugno 1980), Napoli 1984, p. 483.

9 Si rinvia alle relazioni contenute in: *La protomaiolica: bilancio e aggiornamenti,* Quaderni di Archeologia Medievale II, Firenze 1997.

10 P. Beck, Calò Mariani M. S., Laganara Fabiano C. A. M. , Martin J. M. e Piponnier F., *Cinq ans de recherches archéoloqiques à Fiorentino,* in: Mélanges École Française de Rome, Moyen Âge, 101, II, 1989, pp.641-699.

11 *Excavations at Otranto,* vol. I: *The excavation,* edited by Demetrios Michaelides and David Wilkinson, Galatina 1992.

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

rivestimento in più casi è molto devetrificato, spesso presenta fenomeni di *craquelure* o assume una tonalità giallastra, probabilmente dovuta ad accumuli di calcare. La decorazione, che interessa gli elementi principali ed accessori del vaso, ricorre al repertorio geometrico-vegetale. Si segnalano: "S" rovesciate comprese tra coppie di linee parallele, motivo presente anche su alcuni frammenti salpitani di RMR[12], reticolato sempre iscritto tra coppie di linee parallele, palmette, ovuli, grydiron contornato da un doppio cerchio in due varianti, con punti all'incrocio della quadrettatura o con punti tangenti all'esterno della quadrettatura, fiore a quattro petali.

Quarantanove frammenti provengono dall'ambiente II, uno degli edifici abitativi, ed undici da una piccola chiesetta localizzata nella stessa zona di intervento (fig.2).

I primi sono stati recuperati in alcune unità stratigrafiche scavate nel settore meridionale dell'edificio: UUSS 719-720-721-723-727-730, strati di riempimento relativi alla fase più tarda di occupazione; in una fossa (US 709) e nell'US 703. Indicatori cronologici di questi contesti sono una moneta datata al XIII secolo[13], trovata in un'altra unità stratigrafica, la US 554, appartenente al settore settentrionale dello stesso ambiente ed alla medesima fase, e la più comune ceramica smaltata dipinta, databile tra la seconda metà del XIII ed il XIV secolo.

Dalla chiesa, più precisamente dall'US 1412, uno spesso strato di riempimento, molto ricco di materiale, localizzato al centro della zona absidale, proviene l'oggetto più significativo: una ciotola ricomposta da otto frammenti ed integrata con il restauro. Questo strato è anteriore alla fase C, databile alla prima metà del XIV secolo sulla base del rinvenimento di due fibbie circolari, una in lega di rame e l'altra in ferro, disposte ai lati di una sepoltura in piena terra di un adulto (US 1097). Inoltre sono state trovate nella stessa unità stratigrafica sei monete: tre denari di Federico II, coniati a Brindisi nel 1239, due denari della stessa autorità emittente e coniati nella stessa zecca rispettivamente nel 1243 e nel 1248 ed infine un denaro di Corrado di Svevia del 1250-1254.

Un altro frammento proviene da uno strato di riempimento (US 1402), che copre la su menzionata US 1412. Anche in questo strato sono state recuperate due monete: un denaro di Federico II del 1243 ed un denaro di Corrado II del 1254-1258.

Due piccoli frammenti provengono dalla zona occidentale della chiesetta: uno dall'US 1611, sottosuolo della fase C, localizzato presso il muro settentrionale della

[12] GENIOLA A., Saggi di scavo nel settore nord-occidentale di Salapia, in: Archivio Storico Pugliese, XXIV, 1973, p.511 e fig. 7 f.

[13] Per la datazione delle monete si ringrazia il prof. Aldo Siciliano

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

navata; l'altro dalla parte meridionale dell'edificio dall'US 1612, riempimento nel quale era scavata la sepoltura (US 1620). Questi contesti si legano ad un'unità stratigrafica (l'US 1615) dove è stato trovato un denaro di Manfredi, coniato a Brindisi tra il 1258 ed il 1266. Appare evidente e significativo che i contesti siano pressocché contemporanei.

La ciotola (fig. 3), realizzata con un corpo ceramico di colore Reddish Yellow 5YR 7/6 (MUNSELL), simile a quello degli altri frammenti, eccetto un esempio di colore Pale Yellow 2.5 Y 8/4 (MUNSELL), è decorata nel cavetto da un quadrato formato da segmenti paralleli con anelli sormontati da una serie di trattini sovrapposti e sulla parete da triangoli pendenti campiti con reticoli. Lo stesso motivo, realizzato però in verde, bruno e giallo su fondo bianco, forse di natura stannifera, si ritrova su un reperto recuperato dagli scavi condotti nel castello di Bari[14] (fig. 4). A Fiorentino il quadrato realizzato con una serie di segmenti paralleli è ulteriormente presente su un frammento di ceramica smaltata dipinta con decorazione bicroma in verde e bruno e su un frammento di ceramica del tipo RMR, entrambi recuperati sempre dall'edificio religioso.

La rarità del rinvenimento, più che per i connotati morfologici o iconografici, deriva dalla natura e dal colore del rivestimento. L'azzurro, infatti, considerato distintivo della protomaiolica prodotta a Brindisi e presente anche nel primo gruppo della protomaiolica di Ordona, è utilizzato in questi contesti soltanto per le campiture dei motivi decorativi[15] ed è riferito sempre all'impiego del cobalto.

In letteratura sono pochissime le segnalazioni di esempi forse affini a quelli in esame; di esse alcune non sono neanche più direttamente verificabili. Il Bradford cita un ritrovamento a Salpi[16], alcuni frammenti, che parrebbero analoghi, sono stati individuati nel sito di San Lorenzo in Carminiano[17] e da Ordona proviene un esiguo gruppo, costituito da pochi "strani" pezzi appartenenti a forme aperte decorati in bruno su fondo blu[18].

Ma il raffronto più stringente è istituibile con un frammento di Lucera, realizzato nella stessa cromia, (fig. 5) che all'atto della pubblicazione fu così definito

---

14 Scheda n. 13.3.5 in *Federico II Immagine e potere,* a cura di M. S. Calò Mariani e R. Cassano, Venezia 1995, p.518.

15 PATITUCCI UGGERI S., *op. cit.* (cfr nota 3), pp.13 e ss.

16 BRADFORD J. P., *The Apulian Expedition. An Interim Report,* in: Antiquity, XXXIV, 1950, p. 92.

17 FAVIA P., *San Lorenzo in Carminiano: studio preliminare della ceramica raccolta in superficie (ricognizione 1985),* in: *Fiorentino. Campagne di scavo 1984-1985,* Quaderni di Archeologia e Storia dell'Arte in Capitanata, 3, Galatina 1987, p. 86.

18 PATITUCCI UGGERI S., *op. cit.* (cfr nota 3), p.14.

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

"coppa … decorata in una inconsueta combinazione di colori, ovvero … bruno su azzurro"[19].

Già la prova della perla al borace, eseguita in occasione di una tesi di laurea che aveva per oggetto lo studio della ceramica dell'ambiente II[20], aveva evidenziato la presenza di stagno nella vetrina. Del resto, l'impiego di una bassa percentuale di stagno per opacizzare vetrine colorate non risulta affatto una novità, essendo documentato in contesti della Francia meridionale datati alla fine del XIII o al più agli inizi del XIV secolo su rivestimenti monocromi verdi o gialli[21]. In Puglia, e più in generale nell'Italia meridionale, la monocromia del fondo verde o giallo è invece stata associata solo alla natura piombifera del rivestimento.

Le diverse tecniche analitiche utilizzate hanno confermato non soltanto la presenza dello stagno nel rivestimento, consentendo così di inserire sicuramente il gruppo nella protomaiolica, ma hanno evidenziato l'impiego nella vetrina del pigmento "ultramarine blu", derivante dal lapis lazuli, minerale prezioso, documentato finora nel Medioevo solo su manoscritti ed affreschi.

Aperti ancora molti interrogativi: quale il centro di produzione di questa tipologia? Sono prodotti locali o di importazione? Come motivare l'uso di questo minerale su manufatti di uso quotidiano? Particolare destinazione sociale del committente, dato il contesto di provenienza: un edificio religioso? Imitazione di oggetti pregiati, forse un lontano richiamo alla Rakka ware[22], o sperimentazione autonoma? Ulteriori approfondimenti della ricerca[23], già in atto, ci si augura possano fornire risposte più soddisfacenti ed esaustive.

(C. L. F.)

---

19 VENTRONE VASSALLO G., *La maiolica di San Lorenzo Maggiore,* in *La ceramica medievale di San Lorenzo Maggiore a Napoli,* a cura di M. V. Fontana e G. Ventrone Vassallo, Atti del Convegno "La Ceramica medievale di San Lorenzo Maggiore in Napoli nel quadro della produzione dell'Italia centro-meridionale e i suoi rapporti con la ceramica islamica" (Napoli, Basilica di San Lorenzo Maggiore 25-27 giugno 1980), Napoli 1984, p.273 e tav. CLII, C.

20 BRACCIO B., tesi di laurea in Archeologia Medievale, A.A., 1987-1988, Università degli Studi di Bari.

21 BROECKER R., *Céramiques émaillées médiévales de Saint-Félix-de-Montceau en Languedoc méditerranéen,* in Archéologie Médiévale, tome XII, 1982, p.321.

22 Prodotto tipico dell'Egitto e del Vicino Oriente, caratterizzato da una decorazione in bruno sotto vetrina azzurra e da un impasto tenero, bianco, di consistenza granulosa e zuccherina (cfr: WHITEHOUSE D., *La Liguria e la ceramica medievale nel Mediterraneo,* in Atti IV Convegno Intern. della Ceramica, Albisola, 1971, pp. 281-282), di cui si attestano in Italia alcuni bacini architettonici trovati in Liguria ed a Ravello, ed in Puglia un esempio a Salpi (cfr nota 16).

23 Sono in corso le analisi del pezzo lucerino, recuperato nel deposito del Museo Civico Fiorelli. Si ringrazia per la collaborazione il direttore dr Orsitto.

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

La ricerca archeometrica, rivolta alla definizione della composizione del rivestimento e delle decorazioni in bruno, è stata condotta con un approccio che utilizzasse le diverse tecniche analitiche in considerazione dei quesiti di interesse e delle capacità delle singole tecniche di rispondere efficacemente a tali quesiti.

La problematica è stata affrontata mediante analisi della campionatura selezionata (tab. 1) attraverso la caratterizzazione chimica dei materiali usati.

Le tecniche analitiche impiegate sono state la microscopia Raman, la spettroscopia a raggi x di fotoelettroni e la diffrazione a raggi x delle polveri. Gli esperimenti sono stati per la maggior parte realizzati presso il Chemistry Departement dell'University College of London, durante la tesi di dottorato di ricerca della Dr. M. L. Curri[24].

La microscopia Raman, utilizzata per l'identificazione dei pigmenti, rappresenta una tecnica decisamente innovativa per quanto riguarda lo studio di ceramiche. Nonostante infatti le sue numerose applicazioni su materiali di interesse archeologico di vario tipo - è correntemente applicata all'analisi di pigmenti su diversi tipi di oggetti d'arte, quali dipinti, manoscritti, affreschi e pitture murali[25] - in questo studio è stata per la prima volta applicata a manufatti ceramici.

Dall'analisi dei frammenti appartenenti a questa tipologia è emersa la presenza di numerosi cristalli, di dimensioni variabili da < 1 a 20 - 30 μm, dispersi nello spessore dello strato di rivestimento vetroso (200 - 250 μm) e talvolta raggruppati insieme. In alcune zone il pigmento si è visto essere diffuso insieme alla vetrina nel corpo ceramico probabilmente durante il processo di cottura (fig. 6).

Gli spettri Raman raccolti da questi granuli blu risultano essere in perfetto accordo con quello del lapis lazuli e del suo equivalente di sintesi, l'ultramarine blu (fig. 7), mostrando la caratteristica banda a 551 cm^{-1}, già in precedenza identificata ed assegnata allo ione S^{3-}, cromoforo isolato nella matrice del reticolo dell'allumino-silicato[26].

Lo stesso tipo di spettro, con identiche bande Raman, è stato registrato relativamente a tutti i campioni presi in esame (fig. 8).

Questa attribuzione è stata confermata dal confronto con la grande quantità di

---

24 CURRI M. L. *Archeometria della ceramica mediterranea,* Tesi di Dottorato, 1996.

25 DAVEY R., GARDINER D. J., SINGER B. W., SPOKES M., *J. Raman Spectroscopy,* **25**, 1994, p.53, GUINEAU B., *Studies in Conservation,* **34**, 1989, p. 38 COUPRY C., LAUTIÉ A., REVAULT M., DUFILHO J., *J. Raman Spectroscopy,* **25**, 1994, p. 89, BEST S. P., CLARK R. J. H., DANIELS M. A. M., PORTER C.A., WITHNALL R., *Studies in Conservation,* -, 1995, CLARK R. J. H., *Chem. Soc. Rev.,* **24,** 1991, p. 187.

26 CLARK R. J. H., FRANKS M.L., *Chem. Phys. Lett.,* **34,** 69-72 (1975), CLARK R. J. H., DINES T.J., KURMOO M., *Inorg. Chem.,* **22,** 2766 (1983), CLARK R. J. H, DINES T.J., *Angew. Chem. Internat.* Ed. Engl., **25,** 131 (1986).

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

dati di riferimento disponibili in letteratura su questo ben noto e ampiamente studiato composto[27]. L'ultramarine blu è un allumino-silicato contenente zolfo, la cui formula è approssimativamente $Na8[Al_6Si_6O_{24}]Sn$. Il lapis lazuli, minerale raro, e perciò prezioso e costoso, da cui il pigmento viene estratto, è una complessa miscela di rocce, contenente cristalli del minerale cubico, blu, chiamato lazurite che è il suo principale costituente.

L'identificazione del pigmento nei frammenti è stata così univocamente determinata.

Oltre ai cristalli blu, altri tipi di particelle sono stati individuati nella matrice vetrosa del rivestimento, fra cui cristalli neri, di dimensioni comprese tra <1 a 20-30 μm, responsabili delle decorazioni in bruno, ma la cui natura la microscopia Raman non è stata in grado di definire.

Dal canto suo, l'indagine condotta mediante la spettroscopia a raggi x di fotoelettroni (XPS) ha permesso di acquisire spettri da campioni di vetrina blu e di definirne qualitativamente la composizione. Negli spettri registrati, infatti, è evidente la presenza di picchi attribuibili ai seguenti elementi: C, N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Sn, Pb (vedi tab. 2).

Le posizioni, negli spettri registrati, dei picchi dei cationi indicano che Pb, Si, Na, Mg, Al, Sn, e Ca sono presenti come ossidi e perciò questi elementi possono essere ragionevolmente attribuiti alla composizione della vetrina.

I segnali relativi a S 2p, P 2p e N 1s sono indicativi rispettivamente degli ioni solfato, fosfato e ammonio e probabilmente provengono da contaminazione esterna dovuta a fenomeni di diffusione e scambio tra la ceramica ed il suolo circostante, dato che non è plausibile che tali composti siano in grado di sopravvivere alle temperature tipicamente raggiunte durante la cottura, nelle fornaci. Sono stati anche individuati elementi come il Fe ed il Cl, che possono essere migrati dalla zona del corpo ceramico vero e proprio, in seguito a processi di trasporto ionico.

Gli spettri relativi alle zone colorate in bruno hanno rivelato lo stesso pattern composizionale del campione di vetrina blu, se si eccettua la presenza di un debole segnale dovuto al Mn (fig. 9 a). Nella regione del Mn 2p si nota la presenza di tre picchi: due attribuiti al segnale del Mn 2p ed uno dovuto alla sovrapposizione del picco del Pb 4p3/2 (fig. 9 b).

La maggior parte del manganese nel pigmento è plausibilmente presente come MnO_2, con la probabilità che piccole quantità di ossidi contenenti manganese ternari, o anche più complessi, si possano formare durante la cottura della vetrina.

---

[27] PRENER J.S., WARD R., *J. Amer. Chem. Soc.,* **72**, 1950, p. 2780, PLESTERS J., *Studies in Conservation,* **11**, 62, (1966) and in *Artist's Pigments. A Handbook of their History and Characteristics,* A. Roy Ed., vol. 2, Oxford University Press, Oxford, (1993), CLARK R. J. H., COBBOLD D.G., *Inorg. Chem.,* **19**, 1978, p. 3169.

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

Gli esperimenti di diffrazione di raggi X sono stati condotti su campioni polverizzati rispettivamente bruni e blu, prelevati da aree diversamente colorate delle vetrine dei frammenti. Le linee più intense dei diffrattogrammi sono state assegnate mediante una procedura di confronto con le righe di composti cristallini noti disponibili nel database utilizzato.

La presenza di stagnoIV ossido - cassiterite[28] - è stata rivelata sotto forma di fase cristallina nel materiale amorfo della matrice vetrosa (vedi tab. 3).

I diffrattogrammi registrati dai campioni in polvere del pigmento bruno hanno mostrato, oltre alle righe caratteristiche del SnO_2, anche le righe del MnO_2, sebbene possano sorgere alcune ambiguità dalla sovrapposizione di righe dovuta al rapporto segnale/rumore piuttosto basso.

L'insieme dei risultati ottenuti permette in definitiva di tracciare il seguente quadro.

Il manganese è il responsabile delle decorazioni in bruno, avendo l'XPS consentito la definizione del pigmento quale ossido di manganese e con buona probabilità MnO_2.

Il pigmento blu è attribuibile alle particelle di lapis lazuli presente, quale componente intrinseco del rivestimento, sebbene in bassa concentrazione.

Questo pigmento, estremamente prezioso, noto per essere stato utilizzato in Italia sin dal XIV secolo, è stato riscontrato nei più diversi tipi di opere d'arte, quali dipinti, manoscritti miniati, dipinti murali, affreschi, avori dipinti, dipinti su seta e su legno[29]; tuttavia non è mai stato individuato come responsabile delle decorazioni su manufatti ceramici, presumibilmente a causa del suo elevato costo, e comunque in nessun caso è stato reso noto il suo utilizzo nel XIII secolo in Italia.

Vari tipi di pigmenti blu sono stati utilizzati in passato sia per colorare le vetrine che per i motivi decorativi veri e propri, quali il blu egiziano, l'ossido di cobalto con tutte le sue miscele con ossidi di ferro, manganese, e zinco, combinazioni di ossidi di cobalto, rame, e cromo e composti del rame, sebbene, questi ultimi raramente usati nelle decorazioni sottovetrina dato che si dissolvono troppo facilmente nella vetrina stessa e tendono a bruciare[30].

---

28 DANA J. D., DANA E. S., *The System of Mineralogy,* vol. 1, J. Wiley and Sons, New York, 1944.

29 PLESTERS J., *Studies in conservation,* **11**, 1966, p. 62, VAN GEERSDAELE P. C., GOLDSWORTHY L. J., *The Conservator,* **3**, 1978, p. 9, DE HAMEL C., *Medieval Craftsmen. Scribes and Illuminators,* University of Toronto Press, Toronto *1992.*

30 PARMELEE C. W., *Ceramic Glazes* 3rd edition Ceramic Industry Boston, Boston 1973. SHEPARD A. O. *Ceramic for the Archaeologist*, Carnagie Institution of Washington, Washington 1963, KINGERY W.D., VANDIVER P. B., *Ceramic Masterpieces,* Free Press, New York, 1986, CHARLES B. H., *Pottery and Porcelain: a dictionary of terms*, David & Charles Newton Abbot 1974.

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

Molti pigmenti, anche di tipo inorganico, non resistono alle possibili temperature di cottura raggiunte durante la produzione della ceramica invetriata, ad ogni modo la stabilità termica del lapis lazuli è piuttosto alta[31] e l'ultramarine blu è preparato ad una temperatura intorno ai 900 °C[32], temperatura che non ne precluderebbe l'uso nel materiale fittile.

L'XRD ha consentito l'identificazione nella vetrina della fase del composto dello stagno presente ed individuato come cassiterite.

I pigmenti e le caratteristiche della vetrina individuati in questa ricerca indicano pertanto una tecnologia di produzione che accosta materiali piuttosto convenzionali con elementi del tutto nuovi ed originali.

---

[31] EITEL W., *The Physical Chemistry of the Silicates,* The University of Chicago Press, Chicago, 1954.

[32] PRENER J.S., WARD R., *J. Amer. Chem. Soc.,* **72**, 1950 p. 2780, HARLEY P. D, *Artists' Pigments c.1600-1835. A Study in English Documentary Sources,* The International Institute of Conservation of Historic and Artistic Works, Butterworths, London, (1970).

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

Tab. 1: reperti analizzati

Codice	Caratteristiche	Indagine
CF 1402	frammento invetriato dipinto in bruno su fondo blu	Raman, XRD
CF 703	frammento invetriato dipinto in bruno su fondo blu	Raman, XPS, XRD
CF 719	frammento invetriato dipinto in bruno su fondo blu	Raman, XPS, XRD
CF 720a	frammento invetriato dipinto in bruno su fondo blu	Raman, XPS, XRD
CF 720b	frammento invetriato dipinto in bruno su fondo blu	Raman, XRD
CF 719/730	frammento invetriato dipinto in bruno su fondo blu	Raman, XPS, XRD
CF 1412	framm. inv. in bruno su fondo blu (ciotola parzialmente ricostruita)	Raman, XRD

Tab. 2: Analisi XPS. Elementi composizionali della vetrina blu

Elemento	Binding Energy /eV [a]
C 1s	284.8
N 1s	399.9
O 1s	531.6
Na 1s	1071.0
Mg 2p	50.2
Al 2p	74.3
Si 2p	102.3
P 2p	133.2
S 2p	168.6
Cl 2p	199.0
K $2p_{3/2}$	293.1
Ca $2p_{3/2}$	347.5
Mn $2p_{3/2}$	641.0
Fe $2p_{3/2}$	712.0
Sn $3d_{5/2}$	486.6
Pb $4f_{7/2}$	138.5

[a] ± 0.2 eV

Tab. 3: Diffrazione di raggi X dei campioni di vetri

d / Å [a] *(sperimentale)*		SnO_2 *cassiterite* 41-1445 [b]
		$\lvert\Delta d\rvert 10^3$
3.352	3.347	5
2.643	2.643	0
2.366	2.369	3
1.762	1.764	2
1.670	1.675	5
1.498	1.498	0
1.414	1.415	1

[a] I valori di *d/Å* delle 8 principali righe di diffrazione ottenute dall'analisi dei sette frammenti sono identici entro i limiti di ± 0.001.

[b] JCPDS file number

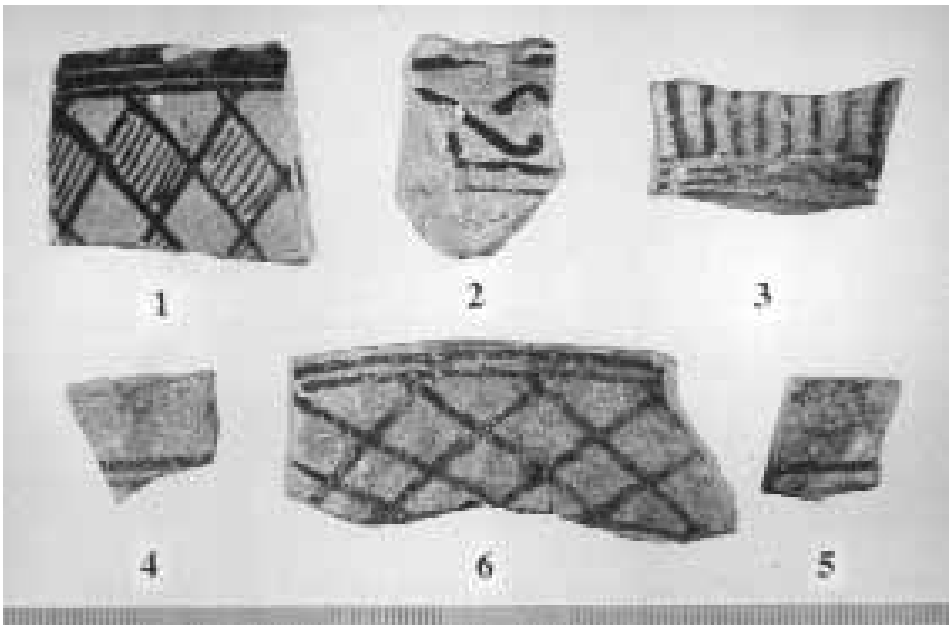

Fig. 1 - Castel Fiorentino, zona urbana, campionatura relativa ai frammenti dipinti in bruno su fondo blu

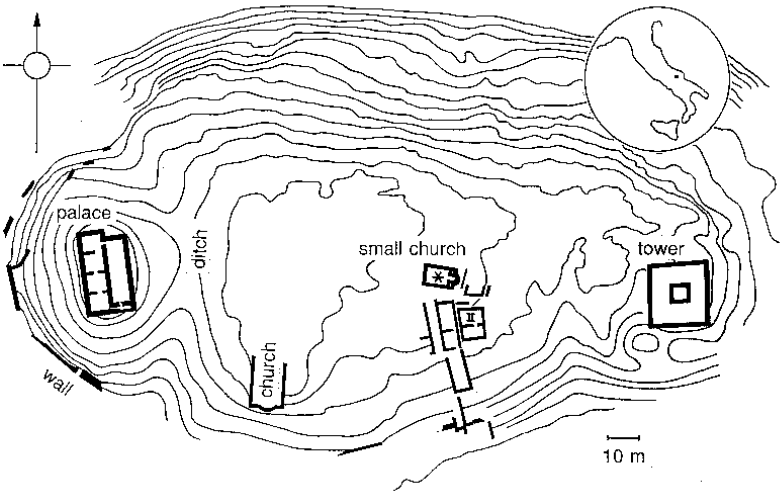

Fig. 2 - Pianta del sito di Castel Fiorentino

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

Fig. 3 - Castel Fiorentino, zona urbana, Chiesan, ciotola

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

Fig. 4 - Bari, Castello Svevo, frammento di ciotola

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

Fig. 5 - Lucera, frammento di ciotola

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

Fig. 6 - Microfotografia di cristalli blu nella vetrina che ricopre il corpo ceramico (ingrandimento x 50) del frammento CF 1412

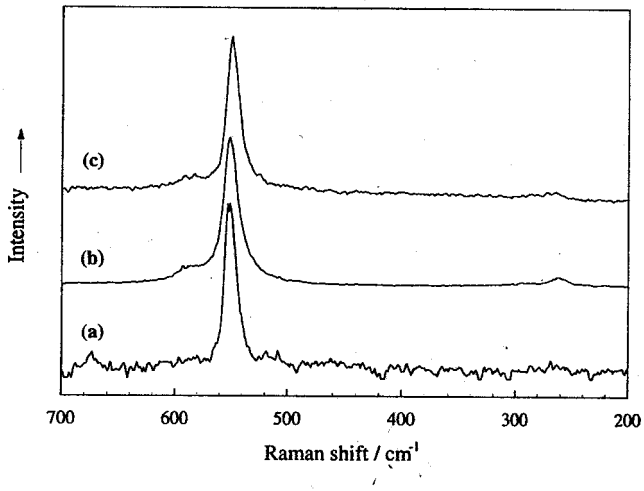

Fig. 7 - Spettri Raman: a) lapis lazuli - campione geologico; b) pigmento commerciale Ultramarine Blue (Winsor & Newton); c) cristalli di pigmento blu della vetrina del frammento CF 1412. λ_0= 488.0nm, tempo di integrazione 100 secondi, 100 accumuli

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

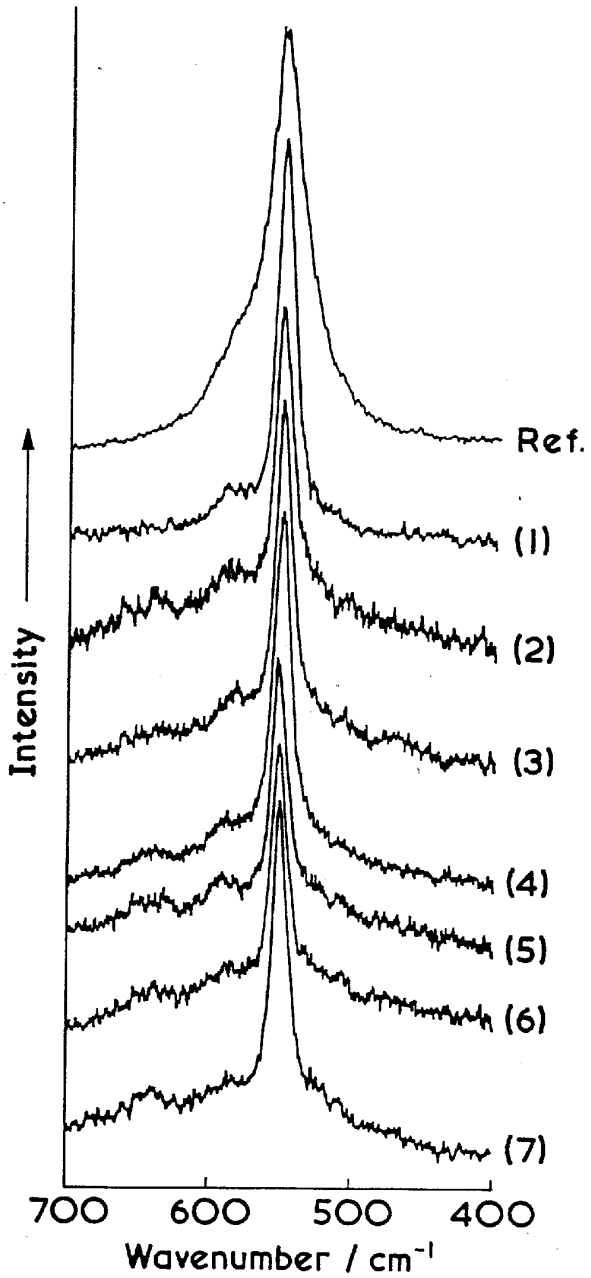

Fig. 8 - Spettri Raman del pigmento Ultramarine Blue (Winsor & Newton) e dei cristalliblu nella vetrina dei sette frammenti ceramici:
1) CF1402;
2) CF703;
3) CF719;
4) CF720a;
5) CF720b;
6) CF719/730;
7) CF1412. λ_0 *= 514.5 nm, tempo di integrazione 4 sec, 50 accumuli*

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

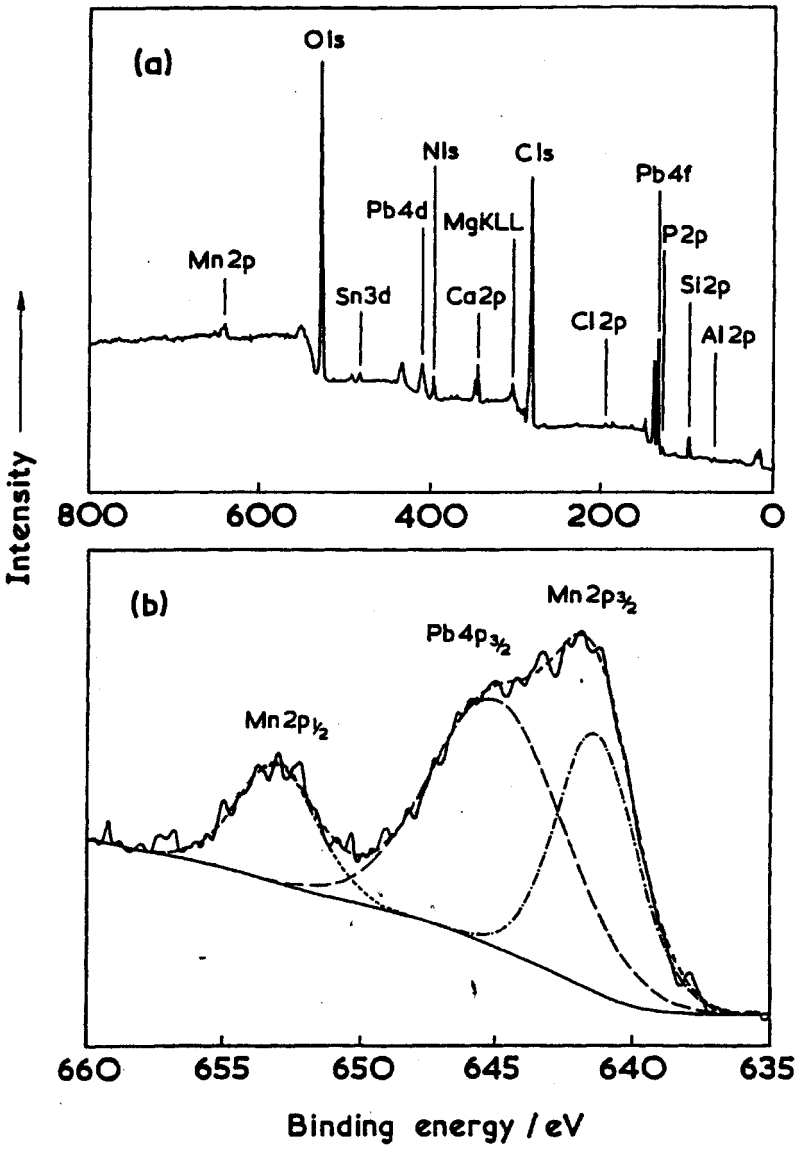

Fig. 9 - a) spettro XPS "survey" del pigmento bruno nel frammento invetriato CF719 (tempo di acquisizione 6 min.); b) spettro XPS del pigmento bruno nello stesso frammento invetriato relativo alla regione del $Mn2p_{3/2}$. Tempo di acquisizione 8 min.

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

Indice

Introduzione . . . . . pag. 7

Francesco M. De Robertis
Lo sconcertante 'voltafaccia', nel 1081, di Desiderio, abate di Montecassino, nei confronti del Monastero di S. Maria di Tremiti: alla base un disegno di Papa Ildebrando . . . . . » 9

Antonio De Robertis
L'Abbazia di S. Maria di Tremiti e i suoi impegni nella navigazione durante i secoli XI e XII. . . . . . » 15

C. Laganara Fabiano - M. L. Curri - A. Traini
Un minerale prezioso in oggetti d'uso comune. Contributo archeometrico allo studio di alcune ceramiche medievali del sito di Castel Fiorentino . . . . . » 19

Carmelo G. Severino
L'insediamento dei frati Mendicanti di San Francesco d'Assisi a San Severo . . . . . » 39

Armando Gravina
Il "Castello" e i circuiti urbani della San Severo medioevale. Ipotesi ed elementi di topografia . . . . . » 47

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it

GIOVANNI DI CAPUA
Il Castello di San Severo prima del terremoto del 1627 . . . pag. 69

PASQUALE CORSI
La Capitanata nel Quattrocento: problemi e prospettive . . » 95

DANILA A. R. FIORELLA
Insediamenti albanesi nella Daunia tardo medievale . . . . » 107

ADRIANA PEPE
Architettura in Capitanata fra Quattro e Cinquecento.
Gli interventi rinascimentali in S. Maria delle Tremiti . . . » 123

DOMENICO DEFILIPPIS
La Daunia degli umanisti . . . . . » 147

GIUSEPPE POLI
Economia e società in Capitanata
tra Cinquecento e Seicento
(appunti e ipotesi di ricerca) . . . . . » 193

MARIO SPEDICATO
Diocesi e vescovi nella Capitanata
nella prima età moderna . . . . . » 207

ANTONELLA PRIGIONIERI
Città e monasteri a San Severo in antico regime . . . . . » 229

MARIA C. NARDELLA
Lo "fatto del tumulto insolente":
Foggia, 13 maggio 1585 . . . . . » 247

P. FERDINANDO L. MAGGIORE
Le fondazioni cappuccine della Provincia di Foggia
tra XVI e XVII secolo . . . . . » 259

Stampa: Centro Grafico S.r.l. - www.centrograficofoggia.it