

F. BALENZANO (*), M. MORESI (*)

SCORIE VETROSE DA FORNACI PER LA PRODUZIONE ARTIGIANALE DI CALCE VIVA (MINERVINO MURGE - BARI)

Riassunto - Il rinvenimento, nei dintorni di Minervino Murge (Bari), di abbondanti resti di materiale a struttura vetrosa, di colore nero lucente, molto simile ad ossidiana, aveva suscitato l'interesse di ricercatori coinvolti in indagini di carattere archeologico. Tuttavia, l'ubicazione di questi materiali nei pressi di fornaci adibite, nel passato, alla produzione di calce viva, ha immediatamente suggerito di escludere una loro origine naturale e di inquadrarli tra i prodotti generati dall'uso di combustibili vegetali. Infatti, indagini petrografiche, mineralogiche e chimiche hanno mostrato che i loro caratteri composizionali sono significativamente diversi da quelli dei «vetri» vulcanici, mentre trovano ampia giustificazione nei processi di fusione delle ceneri di paglia di frumento, di frasche di ulivo, di frasche di mandorlo e di gusci di noccioli di mandorle, quali tipici prodotti delle coltivazioni storicamente prevalenti nelle zone murgiane. La composizione finale di queste scorie vetrose risente di varie trasformazioni che si susseguono durante i processi di combustione, fusione e raffreddamento. In particolare, i risultati delle indagini di laboratorio hanno permesso di formulare le seguenti considerazioni:

- SiO₂ è portata prevalentemente dalla paglia di frumento e resta concentrata in modo significativo nel solido finale dove cristallizza parzialmente e localmente sia come silice opalina e/o tridimite, sia come wollastonite e/o pseudowollastonite.
- Gran parte del Fosforo è perduto durante la combustione come anidride fosforica.
- Significative quantità di Na e K sono portate dalle frasche di ulivo e di mandorlo, ma la loro abbondanza decresce nel solido finale perché durante i processi di combustione e di fusione entrano a far parte di sali solubili (prevalentemente cloruri) che vengono facilmente lisciviati.
- Ca (e un po' di Mg), anch'essi forniti dalla calcite (associata ad un po' di dolomite) presente nelle frasche di ulivo e di mandorlo, restano parzialmente bloccati nel solido per effetto della cristallizzazione di wollastonite.

Parole chiave - Scorie vetrose, fornaci, combustibili vegetali.

Abstract - *Vitreous slags from furnaces for the quicklime production (Minervino Murge - Bari - Southern Italy)*. In the environs of Minervino Murge (Bari, Apulia, Southern Italy), the recovery of some materials with vitreous structure and shining black colour, quite similar to obsidian, had aroused the interest of some researchers involved in archaeological studies. However, the arrangement of these materials, near some furnaces used in the past for the quicklime production, has immediately suggested excluding their natural origin and fitting them into the products generated by the use of vegetable fuels.

In fact, petrographical, mineralogical and chemical analyses have shown that their composition is quite different from that of natural «volcanic glass», while they find whole justification in the processes of fusion of the ashes taken from wheat

straw, from olive branches and from almond-tree branches, which are typical elements of the historically prevailing cultivations in the Murge.

The final composition of these vitreous materials depends on several transformations that occur during the processes of combustion, fusion and cooling. In particular, on the basis of the analytical results, the following considerations may be formulated:

- SiO₂ mostly derives from the wheat straw and it is significantly kept in the final solid product, where partially and locally it crystallizes as opaline silica (and/or tridimite) and as wollastonite (and/or pseudowollastonite).
- A great part of Phosphorus is lost during the combustion as phosphoric anhydride.
- Meaningful amounts of Na and K derive from the olive branches and from the almond-tree branches, but their abundance decreases in the final solid product because during the processes of combustion and fusion they crystallize as soluble salts (mainly chlorides) that are easily removed.
- Ca (with a small quantity of Mg), mostly related to calcite (and to a small quantity of dolomite) present in the olive branches and in the almond-tree branches too, are partially kept in the last solid product in consequence of the crystallization of wollastonite.

Key words - Vitreous slags, furnaces, vegetable fuels.

INTRODUZIONE

Durante una serie di ricerche archeologiche condotte nei pressi dell'abitato di Minervino Murge (BA), in località «Madonna del Sabato», Ricercatori del Dipartimento di Scienze dell'Antichità dell'Università di Bari hanno rinvenuto grossi frammenti di un materiale a struttura vetrosa, di colore nero lucente, a luoghi poroso, erroneamente interpretato come ossidiana sulla base di questi caratteri macroscopici.

L'interesse suscitato da questi frammenti ha stimolato la nascita di una collaborazione tra Ricercatori del Dipartimento Geomineralogico e del Dipartimento di Scienze dell'Antichità, mirata a definire la natura e l'eventuale provenienza dei materiali, attraverso l'analisi e l'interpretazione dei loro caratteri mineralogici, petrografici e chimici.

Alcune indagini preliminari, eseguite nei laboratori del Dipartimento Geomineralogico, avevano già messo in dubbio l'attribuzione dei materiali in questione a rocce di natura vulcanica. Per altro, la loro ubicazione nei pressi di vecchie fornaci adibite alla preparazione di calce viva rendeva molto probabile la loro attribuzione

(*) Dipartimento Geomineralogico, Università degli Studi di Bari.

a materiali scoriacei prodotti durante i relativi processi di calcinazione.

L'obiettivo della ricerca è di giustificare queste idee attraverso un adeguato lavoro di confronto e di interpretazione di dati analitici e bibliografici.

UBICAZIONE E DESCRIZIONE DELLE SCORIE

Numerose fornaci utilizzate nel secolo scorso per la produzione di calce viva sono ancora presenti, più o meno profondamente rimaneggiate, lungo il solco erosivo a nord ovest dell'abitato di Minervino Murge, in località «Madonna del Sabato».

I frammenti di scorie, misti a terreno agrario, terra rossa e concii di calcare non completamente calcinato, sono stati rinvenuti tra i materiali di scarto accatastati sia all'interno delle fornaci sia nelle loro immediate vicinanze (Figg. 1 e 2).

Di seguito vengono descritti i loro più frequenti caratteri macroscopici, in parte osservabili nelle foto delle Figure 3, 4 e 5.

I frammenti hanno dimensioni che vanno da pochi centimetri a qualche decina di centimetri. Sono di colore variabile dal nero al grigio scuro lucente, talvolta con sfumature e riflessi tra il verde e l'azzurrognolo. Presentano struttura vetrosa, con frattura concoide e con vacuoli che testimoniano un degassamento legato alle trasformazioni termiche. Le bolle di degassamento hanno generalmente dimensioni comprese fra 1 mm

ed 1 cm; talvolta sono di forma ellittica, probabilmente a causa di movimenti di «colamento» della massa fusa. Sulla superficie di alcuni frammenti sono riconoscibili, già ad occhio nudo, strutture a maglia disegnate da serie di cristallini aghiformi che si intersecano tra loro. Numerosi frammenti presentano, in superficie, anche incrostazioni biancastre più o meno spesse.

Il selezionamento dei materiali ha condotto alla raccolta di dodici campioni, rappresentativi dei caratteri macroscopici descritti.

METODOLOGIE ANALITICHE E COMPOSIZIONE DELLE SCORIE

Su ciascuno dei dodici campioni sono state condotte analisi petrografiche tramite osservazioni al microscopio su sezioni sottili, analisi mineralogiche per Diffrazione di raggi X (XRD), analisi termiche (DTA e TG) ed analisi chimiche per Fluorescenza di raggi X (XRF); per questo ultimo gruppo di analisi, le correzioni degli effetti di matrice intrinseci alla tecnica analitica sono state effettuate secondo la metodologia proposta da Franzini *et al.* (1975).

Le analisi petrografiche su sezioni sottili hanno messo in evidenza caratteri microscopici indicativi di differenti modalità di raffreddamento delle masse fuse. In linea generale, possono individuarsi tre gruppi di strutture:



Fig. 1 - Fornace risalente a metà del secolo scorso, in condizione di profondo degrado. Nulla più che un rudere.



Fig. 2 - Resti di una fornace con materiale di risulta comprendente scorie vetrose.

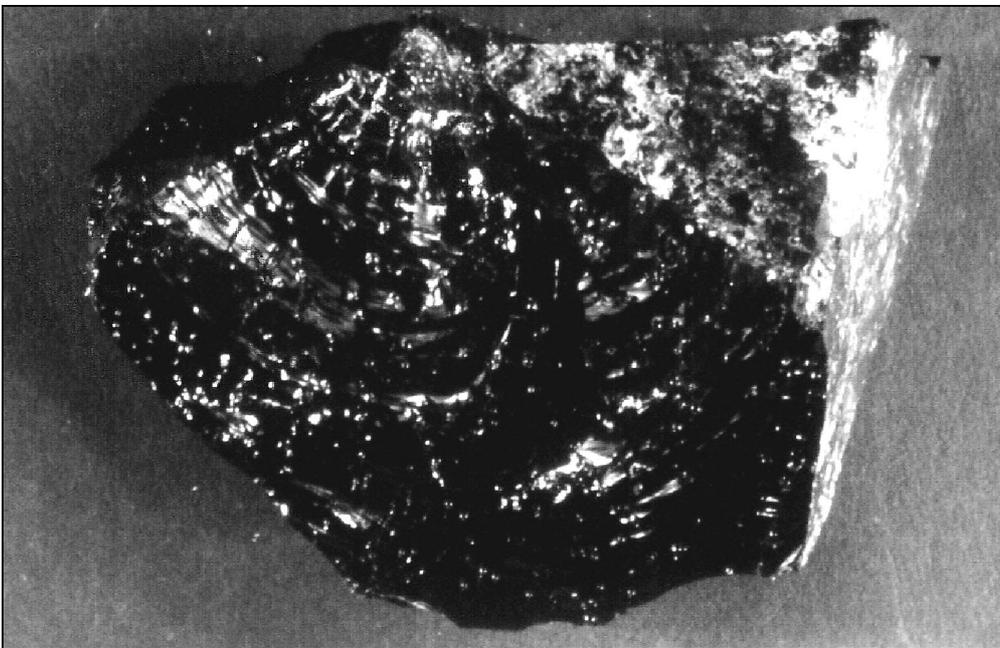


Fig. 3 - Campione 1 (dimensioni osservabili in foto ca. 9 x 7 cm): aspetto vetroso, di colore nero lucente, a fratture concoidi, con frequenti bolle di degassamento di piccole dimensioni.

- strutture quasi completamente amorfe (campioni 1, 3, 6, 11), con presenza di rare chiazze ed isole in via di devettrificazione, contenenti minutissimi cristallini non risolvibili al microscopio ottico;

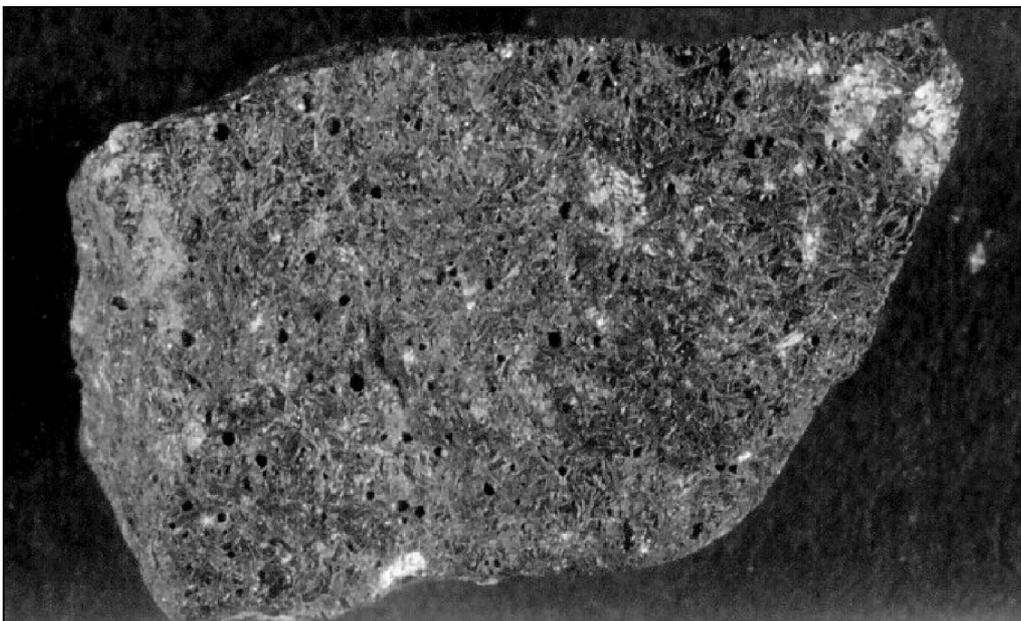


Fig. 4 - Campione 5 (dimensioni osservabili in foto ca. 5 x 4 cm): matrice di fondo di colore grigio scuro opaco, con vuoti da bolle di degassamento. In superficie si nota una specie di grata formata da aghetti che si intersecano fra loro.

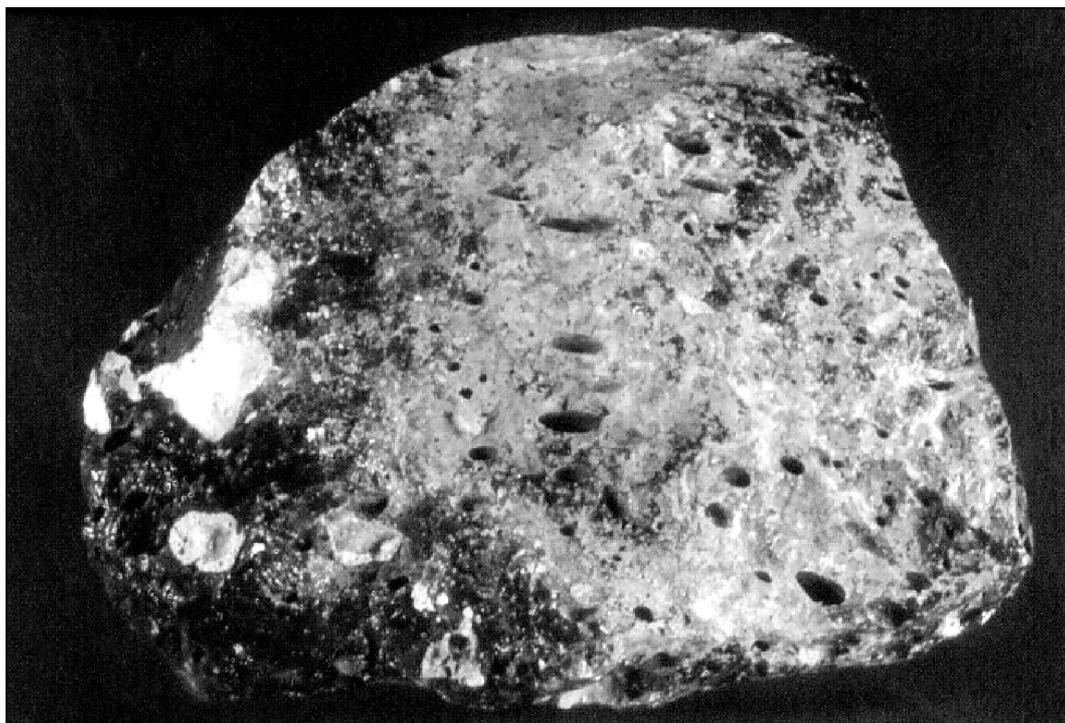


Fig. 5 - Campione 6 (dimensioni osservabili in foto ca. 12 x 9 cm): struttura vetrosa compatta, di colore grigio con riflessi e sfumature azzurrognole. Le bolle di degassamento piccole, medie e grandi, sono di forma ellittica a dimostrazione di un probabile «colamento» della massa fusa.

- strutture parzialmente cristallizzate (campioni 2, 4, 7, 8, 10, 12; figure 6, 7, 8), con plaghe vetrose frammentate a plaghe caratterizzate da «maglie» di micro-
- cristalli aciculari che si intersecano tra loro e che, talvolta, si incrociano a formare caratteristiche forme geometriche singole, che simulano strutture rag-

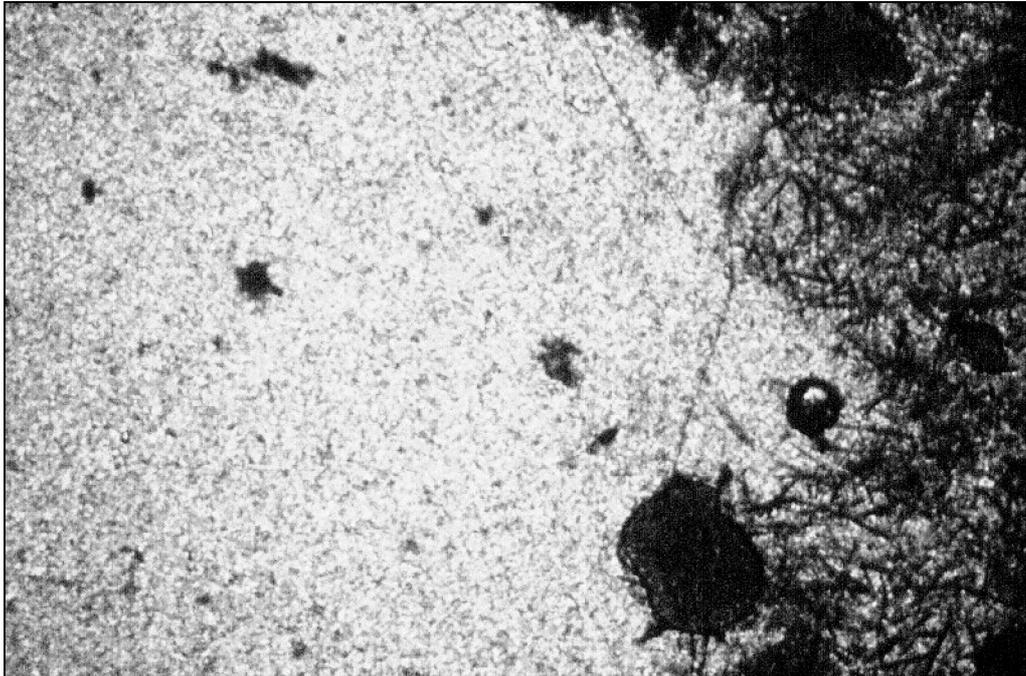


Fig. 6 - Campione 2; sezione sottile, ingrandimento x 39; // N. Contatto tra zone con struttura completamente vetrosa (a sinistra) e con struttura a «maglia» (a destra), disegnata da cristalliti ed isole di cristallizzazione.

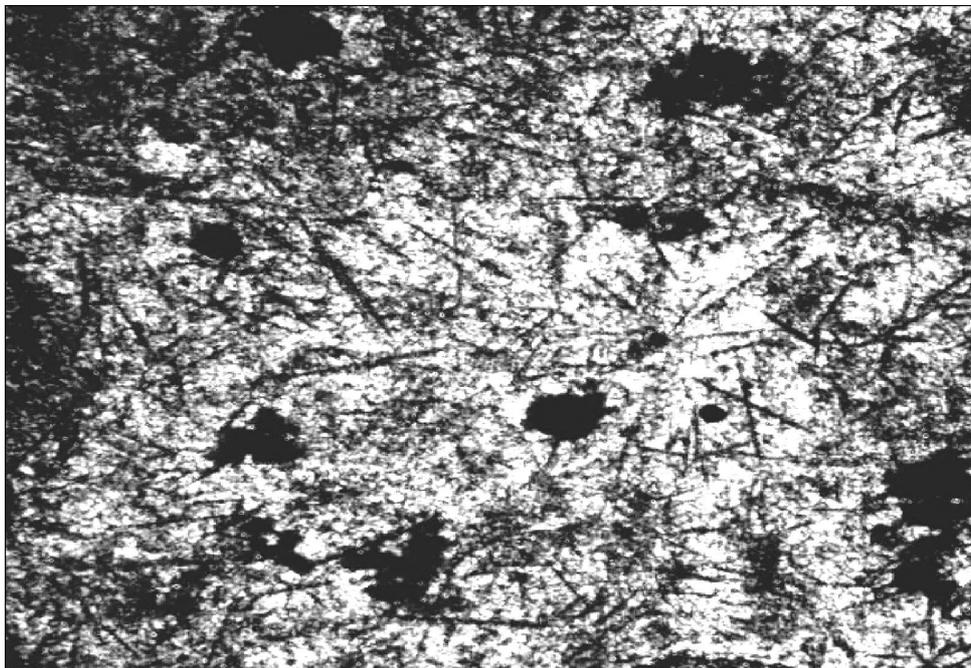


Fig. 7 - Campione 7; sezione sottile, ingrandimento x 39; // N. Porzione di area abbondantemente cristallizzata. I piccoli cristalli allungati che disegnano la struttura a «maglia» sono costituiti da wollastonite.

giate. L'estinzione obliqua di questi cristalli fa supporre che siano costituiti da pirossenoidi: probabilmente wollastonite; la loro forma aciculare è indi-

cativa di rapida cristallizzazione in condizioni di veloce raffreddamento;

– strutture quasi completamente cristallizzate (cam-

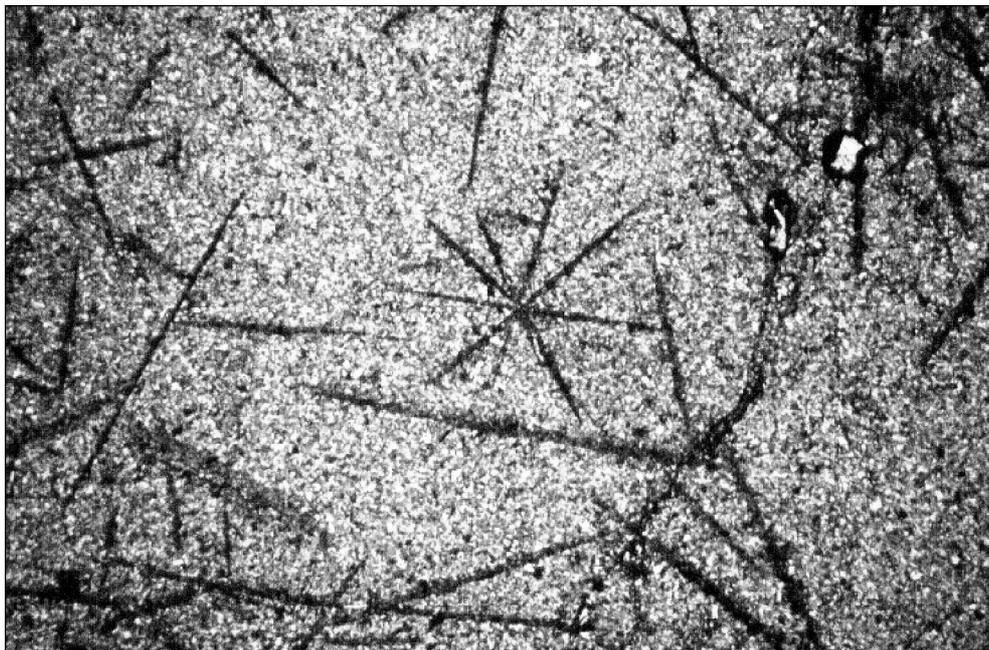


Fig. 8 - Campione 10; sezione sottile, ingrandimento x 39, // N. Abbondanti cristalliti che disegnano una struttura a figure geometriche e raggiate. I cristalli sono caratterizzati da una netta sproporzione tra lunghezza e spessore, come normalmente avviene in una cristallizzazione rapida.

pioni 5 e 9; Figg. 9 e 10), con grandi e ben riconoscibili cristalli di wollastonite frequentemente associati in fasci a forma di «covoni» o di «ventaglio». Nei cristalli più grossi sono ben osservabili le ter-

minazioni cave e slargate (strutture a clessidra) anch'esse testimonianza del rapido raffreddamento della massa fusa.

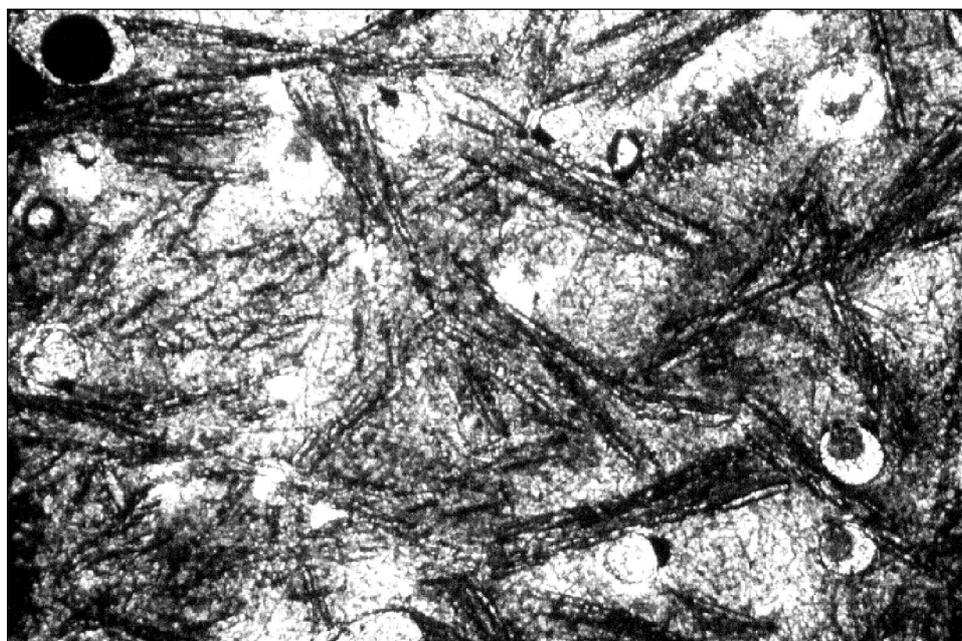


Fig. 9 - Campione 5; sezione sottile, ingrandimento x 39, // N. Cristallizzazione evidente, estremamente disordinata, di cristalli di wollastonite che presentano la caratteristica struttura a clessidra, testimonianza di un rapido raffreddamento.

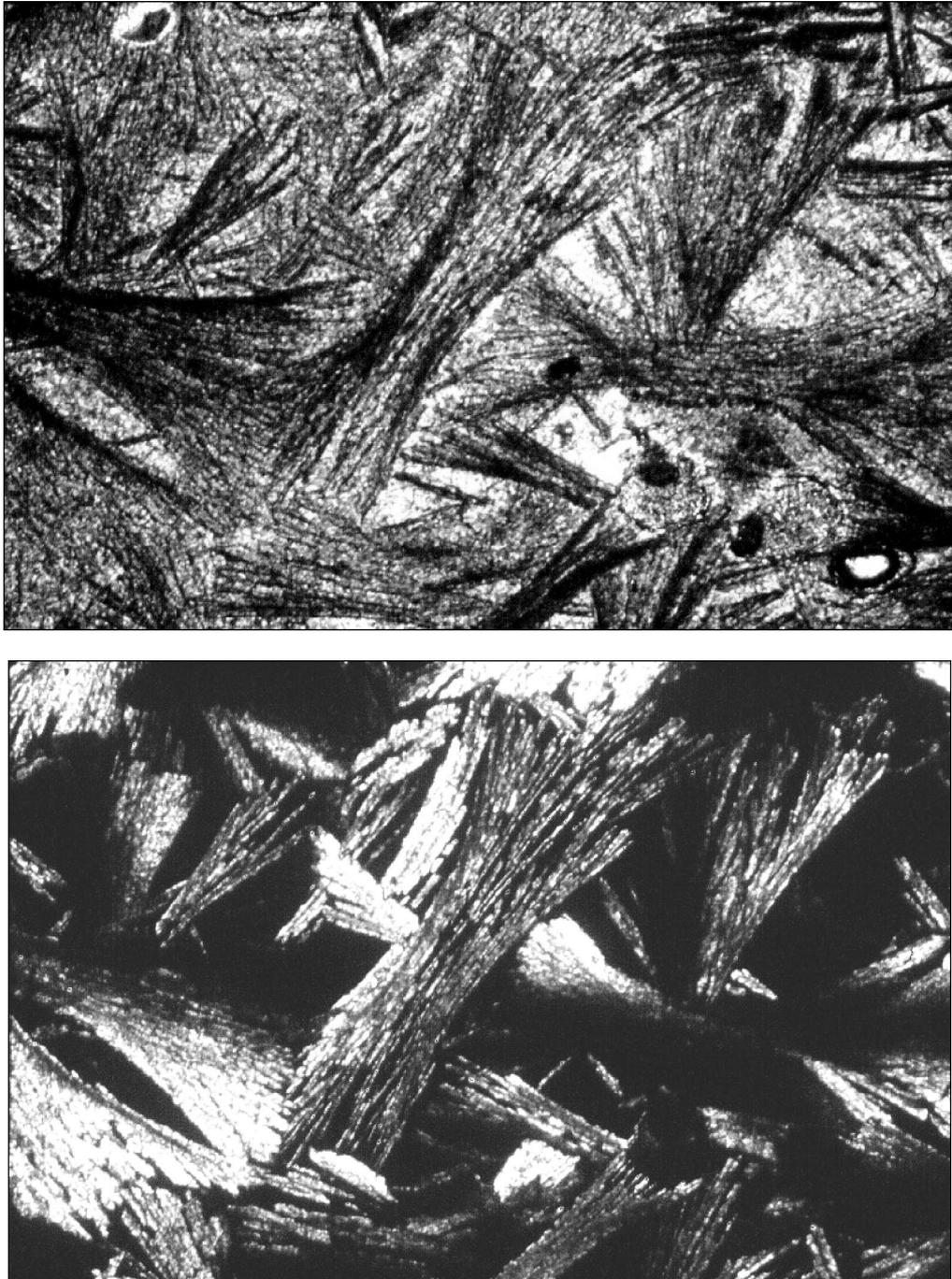


Fig. 10 - Campione 9; sezione sottile, ingrandimento x 39, in alto // N, in basso X N. Altro esempio di frammento completamente cristallizzato, con tipiche strutture a ventaglio dei fasci prismatici di wollastonite, caratterizzati da forti colori di interferenza.

Le analisi mineralogiche XRD hanno sostanzialmente confermato i risultati delle osservazioni condotte al microscopio. In particolare:

- gli spettri dei campioni con struttura prevalentemente amorfa sono caratterizzati dalla assoluta assenza di riflessi e dall'innalzamento ad arco del fondo strumentale nel range $18-40^\circ 2\theta$ (queste caratteristiche sono del tutto simili a quelle dello spettro eseguito, a titolo di confronto, su un campione di ossidiana proveniente da Lipari);
- gli spettri dei campioni con struttura parzialmente cristallizzata mostrano debolissimi effetti di diffra-

zione riconducibili alla presenza di silice opalina (e/o tridimite) e pseudowollastonite (schede ASTM n. 0-486 e 19-248);

- gli spettri dei campioni con struttura quasi completamente cristallizzata presentano tutti i riflessi più intensi della wollastonite.

Le riprese diffrattometriche eseguite sulle incrostazioni biancastre separate da alcuni frammenti di scorie hanno evidenziato una composizione data essenzialmente da calcite associata a piccole quantità di silice opalina, ossidi e idrossidi di Fe ed Al.

Le analisi termiche TG e DTA hanno dato risultati pressoché identici su tutti i campioni, indipendentemente dai loro variabili rapporti di abbondanza tra strutture vetrose e strutture cristalline.

I diagrammi evidenziano un picco endotermico alla temperatura di 720°C, in corrispondenza del punto di rifusione della massa che comporta assorbimento di energia, senza alcuna perdita in peso.

La termoanalisi eseguita sul campione di ossidiana proveniente da Lipari non ha evidenziato, per riscaldamento fino 1100°C, alcun effetto di perdita in peso o di assorbimento di energia legata ad eventuali cambiamenti di stato.

Le analisi chimiche XRF hanno fornito i risultati esposti in Tabella 1, unitamente ai parametri statistici utilizzati per la discussione.

Anzitutto va detto che, dal punto di vista chimico, non c'è alcuna possibilità di confondere la composizione di queste scorie vetrose con quella delle ossidiane. Il confronto riportato in Tabella 2 evidenzia come le prime si differenzino significativamente dalle seconde per i più elevati tenori di SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O ed i più bassi tenori di MgO , CaO , K_2O , P_2O_5 .

Per altro, l'elevato tenore di calcio dosato nelle scorie vetrose giustifica anche la presenza, in esse, della wollastonite, fase invece mai individuata nelle ossidiane (Acquafredda *et al.*, 1999).

I dati statistici riportati in Tabella 1 mostrano che la composizione chimica tende ad acquisire una maggiore omogeneità passando dall'insieme di tutti i campioni a ciascuno dei gruppi selezionati sulla base del grado di cristallizzazione (diminuzione del parametro di dispersione, osservabile per quasi tutti gli ossidi considerati).

Tuttavia, tra i diversi gruppi di campioni non si individua una variazione di composizione di tipo sistematico, almeno tenendo in considerazione il parametro legato al grado di cristallizzazione. Infatti, la composizione dei campioni completamente amorfi è mediamente compresa fra quella dei campioni parzialmente cristallizzati e quella dei campioni completamente cristallizzati. Ciò significa che non esiste una relazione di interdipendenza tra il grado di cristallizzazione e la composizione delle scorie vetrose.

Allo scopo di individuare i fattori che possono essere messi in relazione alle variazioni di composizione tra i diversi campioni, è stata impostata la matrice di correlazione i cui risultati sono esposti in Tabella 3.

Appare chiaro che le variazioni di abbondanza della silice condizionano significativamente le variazioni di abbondanza di quasi tutti gli altri ossidi, tra i quali ovviamente si instaurano correlazioni positive. Si individua cioè un effetto di diluizione passiva esercitata dalla silice sulla restante parte di materiale, a composizione quasi costante. Da questo quadro risultano esclusi K_2O , P_2O_5 ed MnO che non presentano mai correlazioni significative, né con alcuno degli altri componenti chimici, né tra di loro.

I MATERIALI DA CUI DERIVANO LE SCORIE VETROSE

A questo punto, considerando il contesto delle attività produttive cui sembra riferibile l'origine delle scorie vetrose, si è impostata una indagine sulla composizione delle ceneri di materiali che, verosimilmente, furono impiegati come combustibili all'interno delle fornaci da calce:

- paglia di frumento (per ravvivare la fiamma);
- endocarpo legnoso di noccioli di mandorle;
- frasche di ulivi e frasche di mandorli (utilizzati per mantenere più a lungo il fuoco e per raggiungere temperature più alte: anche oltre 900°C).

Per ciascun materiale sono stati preparati separatamente tre campioni di cenere, analizzati dal punto di vista mineralogico e chimico.

Le analisi mineralogiche hanno evidenziato che la cenere ottenuta dalla paglia di frumento è caratterizzata da una struttura essenzialmente vetrosa, tipica di una silice opalina, con presenza di silvite (KCl) e con tracce di quarzo (SiO_2), di calcite (CaCO_3) e di probabile dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$].

Le ceneri degli altri combustibili (frasche di ulivi e di mandorli e noccioli di mandorle) invece, sono costituite essenzialmente da calcite, ancora associata a silvite e tracce di quarzo.

La composizione chimica delle ceneri, calcinate a 1000°C, è riportata in Tabella 4.

Il confronto con i dati di Tabella 1 indica che le scorie vetrose presentano, rispetto alle ceneri, le seguenti analogie e/o differenze di caratteri chimici, considerate in riferimento ai componenti più rappresentati:

- il tenore di SiO_2 risulta particolarmente elevato e, coerentemente con i dati bibliografici (ad esempio: Bottini, 1963), confrontabile solo con quello della cenere di paglia di frumento;
- le concentrazioni di Al_2O_3 ed Fe_2O_3 sono quasi simili a quelle dosate nelle ceneri dove, per altro, risultano alquanto variabili nell'ambito di valori non elevati;
- CaO ed MgO presentano concentrazioni intermedie fra quelle significativamente diverse mostrate dalle ceneri della paglia di frumento da un lato (valori più bassi) e dalle ceneri di ulivi e mandorli dall'altro (valori più alti);
- K_2O , Na_2O , P_2O_5 hanno concentrazioni sistematicamente più basse di quelle dosate nelle ceneri.

Questi risultati non permettono di ipotizzare che la composizione dei vetri sia da legarsi ad un semplice mesco-

Tab. 1 - Analisi chimiche e parametri statistici.

Camp	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
1	72,00	0,11	2,55	0,91	0,08	2,25	10,98	0,68	9,76	0,68
2	76,37	0,06	1,49	0,60	0,07	1,68	7,57	0,56	9,88	1,71
3	73,14	0,04	1,03	0,33	0,05	1,98	10,49	0,56	11,54	0,84
4	77,76	0,05	1,39	0,52	0,08	1,83	8,36	0,39	8,90	0,72
5	65,88	0,25	5,02	1,58	0,08	2,45	12,34	0,80	10,73	0,86
6	73,41	0,17	3,77	1,23	0,08	2,10	9,50	0,66	8,21	0,87
7	79,96	0,04	1,28	0,39	0,06	1,58	7,22	0,46	8,30	0,70
8	74,88	0,13	2,79	0,96	0,07	1,80	8,87	0,55	8,99	0,95
9	68,92	0,20	4,14	1,72	0,09	2,16	13,14	0,58	7,98	1,07
10	70,06	0,12	2,87	1,00	0,08	2,13	11,04	0,67	11,11	0,92
11	70,33	0,12	2,77	0,96	0,08	2,12	10,98	0,67	11,06	0,91
12	76,03	0,03	0,78	0,23	0,06	1,85	8,79	0,57	10,98	0,67
Tutti i campioni (n = 12)										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Media	73,228	0,110	2,490	0,869	0,073	1,994	9,940	0,596	9,787	0,908
Dev. St.	4,032	0,070	1,342	0,478	0,012	0,253	1,855	0,109	1,285	0,281
C%	5,506	63,813	53,892	55,045	15,746	12,669	18,661	18,266	13,126	30,907
Campioni completamente amorfi (n = 4)										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Media	72,220	0,110	2,530	0,858	0,073	2,113	10,488	0,643	10,143	0,825
Dev. St.	1,400	0,054	1,132	0,379	0,015	0,111	0,698	0,056	1,492	0,101
C%	1,939	48,674	44,751	44,165	20,690	5,234	6,652	8,654	14,708	12,222
Campioni parzialmente cristallizzati (n = 6)										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Media	75,843	0,072	1,767	0,617	0,070	1,812	8,642	0,533	9,693	0,945
Dev. St.	3,326	0,043	0,859	0,308	0,009	0,187	1,347	0,097	1,163	0,393
C%	4,385	59,473	48,649	49,999	12,778	10,305	15,590	18,166	11,998	41,585
Campioni completamente cristallizzati (n = 2)										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Media	67,400	0,225	4,580	1,650	0,085	2,305	12,740	0,690	9,355	0,965
Minimo	65,88	0,20	4,14	1,58	0,08	2,16	12,34	0,58	7,98	0,86
Massimo	68,92	0,25	5,02	1,72	0,09	2,45	13,14	0,80	10,73	1,07

lamento e fusione delle ceneri dei diversi tipi di combustibili, anche considerando la partecipazione di questi ultimi con rapporti di abbondanza variamente articolati. Basta osservare, ad esempio, come la silice fornita dalla paglia di frumento non è diluita dalla composizione delle altre ceneri, e come i tenori degli altri ossidi sono talvolta compresi nel *range* di variazione mostrato dalle ceneri, mentre talvolta ne sono al di fuori.

Devono quindi essere presi in considerazione processi capaci di modificare la composizione dei materiali nel corso della formazione dei «vetri», considerando anche il possibile effetto di trasformazioni in momenti successivi alla loro solidificazione.

Lo spunto interpretativo più immediato deriva dall'osservazione che nella composizione mineralogica delle ceneri analizzate è compreso il cloruro di K, cioè un composto altamente solubile e, quindi, facilmente asportabile. Per altro è noto, in accordo con questo

dato, che anche nella produzione industriale del vetro, durante il processo di fusione si forma una schiuma superficiale (bile o fiele del vetro) costituito principalmente da sali di Na, K, Mg (Platone, 1981).

- Diventa quindi proponibile l'idea che i bassi tenori di Na e K riscontrati nelle scorie vetrose siano legati alla solubilizzazione, in condizioni di successiva esposizione agli agenti atmosferici, di composti salini formati durante il processo di fusione.
- Diversa sarebbe invece la causa della perdita di P₂O₅, quasi sicuramente legata alla formazione di composti volatili.
- Un'ultima considerazione va fatta, infine, a proposito della distribuzione di Ca e Mg che vengono trattiene nel fuso più stabilmente di quanto non si verifici per Na e K. Questo risultato è sicuramente ascrivibile, almeno in parte, ai processi di neocristallizzazione di fasi non facilmente dilavabili.

Tab. 2 - Confronto tra i caratteri chimici delle scorie vetrose analizzate e di ossidiane dell'area mediterranea (Acquafredda *et al.*, 1999).

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Media ossidiane (n = 79)	75,98	0,13	12,70	1,92	0,07	0,06	0,94	3,96	4,23	0,01
Media scorie vetrose (n = 12)	73,23	0,11	2,49	0,87	0,07	1,99	9,94	0,60	9,79	0,91

Tab. 3 - Matrice di correlazione tra ossidi. In corsivo le correlazioni negative; in neretto quelle significative ad un livello di probabilità ≥ 99%.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
			r = 0.7079 per liv. Prob. = 99%							
TiO ₂	-0,8195									
Al ₂ O ₃	-0,8064	0,9958								
Fe ₂ O ₃	-0,7916	0,9707	0,9745							
MnO	<i>-0,5448</i>	0,7066	0,7375	0,8036						
MgO	-0,9278	0,7736	0,7694	0,7261	0,5713					
CaO	-0,9387	0,7365	0,7232	0,7565	0,5403	0,8964				
Na ₂ O	-0,8449	0,7116	0,7071	0,6162	0,3593	0,8352	0,6737			
K ₂ O	<i>-0,3360</i>	<i>-0,1822</i>	<i>-0,2064</i>	<i>-0,2857</i>	<i>-0,3540</i>	0,2763	0,2135	0,4125		
P ₂ O ₅	<i>-0,0353</i>	0,0743	0,0637	0,1519	0,1168	<i>-0,2093</i>	<i>-0,1132</i>	0,0355	<i>-0,0352</i>	

Tab. 4 - Composizione delle ceneri ricavate da materiali utilizzati come probabili combustibili nelle fornaci da calce.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Paglia di frumento	72,20	0,06	1,27	0,93	0,03	1,43	3,90	3,15	15,33	1,70
Frasche di ulivi	4,82	2,05	2,08	1,22	0,13	3,94	59,50	2,26	20,30	3,70
Frasche di mandorli	2,13	0,07	0,66	0,68	0,10	3,73	74,28	1,02	13,15	4,18
Noccioli di mandorle	0,80	0,04	0,27	0,34	0,13	3,32	35,73	1,38	56,76	1,22

Infatti, l'analisi mineralogica delle ceneri ha evidenziato la presenza di calcite e di probabile dolomite che, successivamente decomposte dall'incremento di temperatura, avrebbero reso disponibile il Ca (e forse il Mg) per la neocristallizzazione di fasi silicatiche. Tra queste, tuttavia, risulta chiaramente individuabile solo la pseudowollastonite, la cui cristallizzazione, in un fuso essenzialmente siliceo, è favorita da condizioni di rapido raffreddamento e da presenza di CO₂ (Deer *et al.*, 1994).

CONCLUSIONI

Nei dintorni di Minervino Murge era ampiamente diffusa, in passato, la produzione artigianale di calce viva ottenuta attraverso la cottura del calcare in fornaci delle quali si ritrovano, ancora oggi, varie testimonianze con diverso grado di conservazione (maggiori informazioni in appendice).

All'interno o nelle immediate vicinanze di queste vecchie fornaci sono presenti accumuli di materiale di risulta, utilizzati o prodotti durante la lavorazione, e tra questi particolare interesse hanno suscitato numerosi frammenti di colore molto scuro, quasi nero, a lucen-

tezza vitrea, con fratture conoidi e, quindi, macroscopicamente simili a delle ossidiane.

È chiaro, però, che il luogo di ritrovamento rende assolutamente improbabile l'attribuzione di questi materiali a rocce naturali di tipo vulcanico facendo piuttosto propendere per prodotti scoriacei generati dal lavoro attinente la preparazione della calce viva.

I risultati emersi dalle analisi condotte su questi materiali vetrosi hanno confermato questa idea, evidenziando caratteri mineralogici e chimici assolutamente diversi da quelli che caratterizzano le ossidiane.

Ad esempio, le indagini condotte su di una ossidiana di Lipari utilizzata per confronto, non hanno evidenziato la presenza né di fasi cristalline (analisi XRD ed osservazioni al microscopio su sezioni sottili), né di reazioni termiche fino alla temperatura indagata di 1100°C (analisi TG e DTA). Al contrario, tra i prodotti scoriacei, pur non mancando alcuni casi di strutture assolutamente amorfe, risultano ben più frequenti i campioni caratterizzati dalla presenza di fasi cristalline con variabile grado di organizzazione strutturale (silice opalina e pseudowollastonite) e da reazioni termiche che sottolineano un più o meno intenso effetto di rifusione della massa alla temperatura di circa 720°C.

Inoltre, anche la composizione chimica di questi «vetri» evidenzia caratteri non confrontabili con quelli di ossidiane del bacino del Mediterraneo e specialmente legati alla scarsità di Al_2O_3 e Na_2O ed alla ricchezza di CaO , MgO , K_2O e P_2O_5 .

Per fornire una spiegazione dell'origine di questa particolare composizione chimica delle scorie vetrose, si è partiti dal presupposto che esse costituissero il residuo della combustione dei materiali utilizzati per la produzione dell'energia termica. In effetti, l'analisi delle ceneri di piante comunemente disponibili in zone rurali come quelle di Minervino Murge ha dimostrato che la maggior parte della silice presente nei vetri può derivare dalla combustione della paglia di frumento (utilizzata per avviare e ravvivare la fiamma), mentre elementi come Ca, Mg, Na, K e P possono essere abbondantemente forniti dalla combustione di frasche di ulivi, frasche di mandorli e gusci legnosi di mandorle, tutti utilizzati per mantenere la fiamma e raggiungere temperature soddisfacentemente alte (almeno $850^\circ C$).

Va comunque osservato che le scorie hanno composizione non rigorosamente confrontabile con quella delle ceneri, perché durante i processi di fusione della massa vetrosa tendono a formarsi anche composti facilmente volatili (ad esempio anidride fosforica) o facilmente solubili (ad esempio cloruri, principalmente di K, ma probabilmente anche di Na) che fanno diminuire il tenore di alcuni elementi nei vetri rispetto a quello originariamente presente nelle ceneri.

Diverso sarebbe invece il comportamento di Ca, e forse di Mg, che verrebbero più abbondantemente trattiene nel fuso anche attraverso processi di cristallizzazione, prima di fasi carbonatiche e poi silicatiche.

Le deboli ma quasi sistematiche differenze di composizione chimica osservate tra i campioni di vetro caratterizzati da una diversa abbondanza degli effetti di cristallizzazione non trovano una giustificazione legata ai processi di fusione e/o raffreddamento; si tratterebbe quindi di casuali differenze dipendenti dalle pratiche connesse al caricamento dei materiali combustibili.

I risultati conseguiti e le considerazioni svolte mostrano come la giusta interpretazione e «collocazione» dei materiali naturali o artificiali reperibili nei diversi ambienti non può prescindere da una profonda conoscenza della loro composizione, indipendentemente all'aspetto macroscopico, spesso ingannevole.

APPENDICE

Fornaci da calce: cenni storici e presenze sul territorio pugliese

L'uomo ha utilizzato da sempre tutto ciò che la natura fornisce spontaneamente, e molto spesso si è adoperato per trasformare le materie prime disponibili. In particolare il calcare, là dove affiorante, rappresenta la comune materia prima per la preparazione di calce viva prodotta, sia oggi, attraverso sistemi industriali, sia nel passato, quando i bisogni delle popolazioni locali venivano soddisfatti con metodi artigianali, i cui processi lavorativi erano ereditati da conoscenze ed esperienze

antichissime. Infatti, la produzione di calce viva è vecchia di circa 4.000 anni: si hanno testimonianze del suo uso tanto nell'antico Egitto che in Mesopotamia.

Dalla calcinazione del calcare si produce la *calce viva* (CaO) secondo la reazione: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$; la successiva idratazione di questo composto attraverso la reazione $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ produce la *calce spenta*, utilizzata come legante in edilizia, per la preparazione di intonaci e di tinture, nonché come prodotto disinfettante applicato alle pareti delle costruzioni (latte di calce).

L'origine delle fornaci da calce in Puglia risale a diversi secoli addietro, ma il loro utilizzo è proseguito fino a qualche decennio fa, come testimoniano i ricordi degli ultimi «mastri calcari» o «calcaruli». Le fornaci che si rinvenivano oggi presentano caratteristiche topografiche e tecnologiche che risalgono alla metà del secolo scorso e, pur manifestando una fisionomia comune, si distinguono per vari aspetti peculiari diversificati da luogo a luogo. Molte di queste sono andate distrutte, una volta venuta meno la loro utilità a seguito del progresso industriale; alcune non sono altro che ruderi, solo poche si trovano in uno stato di accettabile conservazione (Ubbriaco & De Bellis, 1994).

Tipiche sono le fornaci di Minervino Murge. Nella maggior parte dei casi si trovano ubicate all'interno di cave o nelle vicinanze di esse o in solchi erosivi, collocazioni che favorivano l'approvvigionamento della pietra da calcinare, prelevata manualmente con attrezzi da scavo e, in alcuni casi, anche con l'impiego di piccole cariche esplosive.

Le costruzioni risultano per lo più strettamente addossate a pareti rocciose, tanto che queste costituiscono parte integrante della struttura muraria avente principalmente funzione di isolante termico e di sostegno. Frequente è la loro collocazione ai piedi di un pendio, utilizzato per la costruzione di una stradina attraverso cui accedere alla bocca superiore della fornace e rendere possibile il carico dall'alto e le ispezioni durante la cottura.

La *struttura* più ricorrente era costituita da una muratura a secco (sovrapposizione di conci ben squadri di pietra calcarea), di forma cilindrica o leggermente tronco-conica, di altezza variabile tra 6 e 7 metri e diametro di base tra i 3 e 4 metri.

L'*allestimento della carica* (cioè la giusta distribuzione del materiale calcareo per ottenere una omogenea calcinazione) era una operazione di particolare importanza eseguita da maestranze specializzate. La carica era impostata come una sorta di muretto a secco, eretto parallelamente alla parete interna della fornace e per tutto il suo sviluppo verticale, e separata da questa con una intercapedine di materiale terroso (*terra rossa e calce*) che, da una parte aveva la funzione di isolante termico nei confronti della struttura della fornace e, dall'altra, limitava le dispersioni laterali dei gas di combustione e CO_2 . Superiormente, la carica veniva conformata a cupola e ricoperta con terreno agrario (prevalentemente «terra rossa») per un efficace isolamento termico.

Alla base della fornace veniva lasciato un vano di forma circolare, per metà interrato sotto il piano campagna e chiuso da una cupola sovrastante, che costituiva il fornello.

La parte anteriore di questo vano era in comunicazione con l'esterno tramite un cunicolo attraverso cui si introduceva il combustibile che veniva posto lungo la circonferenza di base in modo da facilitare il tiraggio ed evitare il soffocamento delle fiamme. Ovviamente i combustibili, data la tipologia delle coltivazioni storicamente prevalenti nell'area, erano rappresentati principalmente da paglia di frumento e frasche di ulivo e/o mandorlo.

La *combustione* veniva controllata inizialmente attraverso una apertura realizzata in prossimità del fondo della fornace, e comunicante con l'esterno tramite una galleria sotterranea. Una volta che le fiamme erano diventate persistenti, il rifornimento del combustibile proseguiva regolarmente da una imboccatura superiore, posta approssimativamente alla quota del piano campagna. Frequentemente veniva «curato» lo stato di una apertura sotterranea utilizzata per regolare il tiraggio quando questo veniva compromesso da occlusioni per accumulo di incombusti, ceneri o scorie. Il processo di calcinazione durava 8-10 giorni; il completamen-

to della cottura e la qualità del prodotto veniva verificato attraverso prelievi di campioni su cui venivano eseguiti saggi di idratazione.

Lo *scaricamento* della calce viva avveniva, atteso il naturale raffreddamento, attraverso un varco praticato con l'abbattimento parziale del muro esterno della fornace.

BIBLIOGRAFIA

- Acquafredda P., Andriani T., Lorenzoni S., Zanettin E., 1999. Chemical Characterization of Obsidians from Different Mediterranean Sources by Non-destructive SEM-EDS Analytical Method. *Journal of Archaeological Science* 26: 315-325.
- Bottini O., 1963. *Chimica Agraria. La pianta*. C.E.I.R.-Roma.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., 1994. *Introduzione ai Minerali che costituiscono le Rocce*. Zanichelli Editore, Bologna.
- Franzini M., Leone L., Saitta M., 1975. Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza X basata sulla correzione completa degli effetti di matrice. *Rend. Soc. It. Min. Petr.* 31: 365-368.
- Platone C., 1981. *Chimica organica ed industriale*. Edizione Cedam, Padova.
- Ubbriaco P., De Bellis P., 1994. Le fornaci da calce della tradizione pugliese: materiali e tecniche. III International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin; Venice (edited by Fassina V., Ott H., Zezza F.).

(ms. pres. il 2 luglio 2004; ult. bozze il 28 settembre 2004)