

Storia del vetro siliceo: aspetti chimici e tecnologici

Rinaldo Psaro*

SUNTO – Il vetro è uno dei materiali più rivoluzionari della storia, con un impatto straordinario sullo sviluppo della società, della scienza e della tecnologia. Dalla sua scoperta fino ai giorni nostri, ha trasformato la vita umana in numerosi ambiti. In questo articolo viene riportata la storia della scoperta e dello sviluppo tecnologico nell'era antica del vetro siliceo. Dalle origini fino all'innovazione della canna da soffio, una svolta epocale nella produzione del vetro, che trasformò questo materiale da raro e costoso a un bene di largo consumo. Questa innovazione, probabilmente sviluppata nel I secolo a.C., rivoluzionò la lavorazione del vetro e accelerò la sua diffusione nell'Impero Romano. Un esempio straordinario di questa evoluzione tecnologica è la Coppa Licurgo, realizzata dai maestri vetrai romani nel IV secolo d.C., che rappresenta una delle prime applicazioni nanotecnologiche *ante litteram*.

PAROLE CHIAVE – Vetro siliceo; Evoluzione storica; Canna da soffio; Chimica dei vetri colorati; Coppa di Licurgo.

ABSTRACT – Glass is one of the most revolutionary materials in history, with an extraordinary impact on the development of society, science and technology. From its discovery to the present day, it has transformed human life in numerous areas. This article tells the story of the discovery and technological development in the ancient era of silica glass. From its origins to the innovation of the blowpipe, an epoch-making breakthrough in glass production, which transformed this material from a rare and expensive to a widely consumed commodity. This innovation, probably developed in the 1st century BC, revolutionised glassmaking and accelerated its spread in the Roman Empire. An extraordinary example of this technological evolution is the Lycurgus Cup, made by Roman glassmakers in the 4th century AD, which represents one of the first *ante litteram* nanotechnological applications.

* CNR-SCITEC, Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche “Giulio Natta”, via C. Golgi 19, Milano. Membro del Gruppo nazionale di Fondamenti e Storia della chimica. E-mail: rinaldo.psaro@scitec.cnr.it. Relazione tenuta il 19 dicembre 2024.

KEYWORDS – Siliceous glass; Historical evolution; Blowpipe; Chemistry of coloured glass; Lycurgus cup.

INTRODUZIONE

La scienza e tecnologia dei materiali nasce e si sviluppa insieme alla storia dell'*Homo sapiens*, che coincide con quella dell'*Homo faber*. Fin dagli albori, l'ingegno e l'intraprendenza umana hanno guidato la scoperta e l'utilizzo dei materiali per migliorare la qualità della vita. Nelle prime fasi del suo percorso tecnico-scientifico, l'uomo ha impiegato materiali naturali per realizzare utensili e contenitori. Tra questi, quelli di origine vegetale, come il legno, quelli di origine animale, come l'avorio, l'osso e il corno, e quelli di origine minerale, come la pietra, l'argilla, i metalli e le loro leghe. I metalli sono gli elementi chimici più numerosi, la cui scoperta ha avuto grande importanza nella storia dell'uomo, tanto che, nella Preistoria, al periodo del Paleolitico, del Mesolitico e del Neolitico seguì un terzo periodo detto Età dei metalli.

L'introduzione dei metalli ha costituito un fondamentale elemento di distinzione tra i diversi momenti dello sviluppo umano, non solo da un punto di vista esclusivamente tecnologico, ma anche socio-culturale. Da un punto di vista storico l'età dei metalli si suddivide in tre periodi, ciascuno dei quali prende il nome dal metallo che l'uomo iniziò a usare in quell'epoca nella seguente successione: Età del rame, del bronzo e del ferro (Psaro, 2019).

E arriviamo al vetro, il primo materiale interamente artificiale creato dall'*Homo faber*. La storia del vetro è affascinante e antichissima, intrecciata con l'evoluzione della scienza e della tecnologia dei materiali.

Il vetro è diverso da qualsiasi altro materiale dell'antichità e la sua produzione ha richiesto alcuni dei metodi più avanzati di tutte le tecnologie chimiche di questo periodo. In termini di proprietà del materiale, i suoi analoghi moderni più vicini sono le plastiche, oggi ampiamente utilizzate. Il vetro era il materiale più versatile che i Romani conoscessero. Come la moderna plastica, il vetro imitava altri materiali nella forma, nei colori e nella progettazione di manufatti: «*nesque est alia nunc sequacior materia*» (“non c’è oggi altro materiale che sia più flessibile”), scrisse Plinio.

Molto prima dello sviluppo della fabbricazione del vetro, le prime tribù hanno scoperto e modellato il vetro formato dalla natura. Tali materiali naturali comprendono vetri vulcanici come l'ossidiana e vetri da impatto (impacchetti o tektiti): rocce create o modificate da uno o più impatti di un meteorite.

La fulgurite è un'altra pietra vetrosa, che si forma quando un fulmine colpisce la Terra, creando elevate temperature. Il terriccio e la sabbia sulle quali cade il fulmine, fondendo, danno luogo alla formazione di queste pietre tubolari dalla forma fantastica.

L'ossidiana, anche chiamata “l'oro nero della Preistoria” (Forest Martin e Scotto Di Carlo, 2024), si trovava in pochi punti del Mediterraneo: nelle isole di Lipari, Pantelleria, Sardegna, nell'isola Egea di Melos, in Anatolia, Armenia, nei Carpazi. Per questo si sviluppò un fiorente commercio e Lipari fu il centro di esportazione dell'ossidiana in tutto il bacino di questo mare. L'ossidiana, nel Neolitico, era il materiale più tagliente che l'uomo avesse a disposizione, più tagliente della selce ma assai meno robusto.

Il maggior valore dell'ossidiana, tuttavia, derivava dal fatto che la sua frattura concoidale permetteva di trasformarla facilmente in oggetti con bordi molto taglienti (Heide *et al.*, 2011). Questa proprietà, unita alla sua resistenza relativamente elevata, rendeva l'ossidiana adatta alla produzione di utensili da taglio e da incisione. I manufatti conosciuti includono varie lame, raschiatoi, punteruoli, braghe e seghe (Fig. 1). Anche le armi sono state prodotte in grande abbondanza. Tra queste figurano punte di freccia e di lancia, coltelli e persino spade. Le spade in ossidiana, tuttavia, non consistevano in un'unica grande lama, ma utilizzavano un pezzo di legno tempestato di denti di ossidiana affilati.

La fabbricazione di utensili in ossidiana ha preceduto di molto lo sviluppo degli utensili in metallo e ha quindi svolto un ruolo significativo nello sviluppo delle prime civiltà (Heide *et al.*, 2011).

Il vetro è stato uno dei primi prodotti interamente artificiali inventati dall'uomo. Nel Satyricon di Petronio Trimalcione afferma: «Lasciatemelo dire: io per me preferisco il vetro, almeno non puzza. Che se non fosse fragile, io per me lo preferirei all'oro».

Allo stato fuso, il vetro può essere versato in quasi tutte le forme e le mantiene dopo il raffreddamento, il che lo rende un materiale ampiamente versatile per una vasta gamma di applicazioni. Nell'antichità il vetro si trovò a competere con successo con materiali come i metalli e la ceramica, che dominavano il mercato del vasellame a uso domestico. Il vetro raggiunse il massimo sviluppo e progresso durante il periodo Romano, a quando possiamo farne risalire la scoperta?



Fig. 1 – *Manufatti in ossidiana*. Immagine in OA tratta da Wikipedia, all'url: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Michoacan_%28messico_occ.le%29,_lame,_punte,_lamelle_e_nuclei_in_ossidiana_nera,_preclassico_recente,_100_ac-250_dc_ca.jpg [consultato il 18 settembre 2025].

1. LE ORIGINI DEL VETRO

I dettagli specifici dell'origine e della produzione del vetro sintetico sono sconosciuti e la sua scoperta è stata attribuita da vari autori ai siriani, agli egizi e persino ai cinesi (Partington, 1935). Nel corso dei secoli molte leggende sono state riportate su come nacque l'invenzione del vetro (Rasmussen, 2012). La più famosa di queste è stata raccontata dallo storico romano del I secolo Plinio il Vecchio (Plinio, 77 d.C.), anche se è stato proposto che la storia possa aver avuto origine dal precedente studioso greco Alessandro Polistor (c.a. 100 a.C.) (Partington, 1935). Come riportato nella sua *Naturalis historia*, Plinio racconta la scoperta del vetro:

Quella parte della Siria che si chiama Fenicia e che confina con la Giudea include nel monte Carmelo una palude che si chiama Candebia. Si crede che da là nasca il fiume Belo, che dopo aver percorso cinque miglia sfocia nel mare, nei pressi della colonia di Tolemaide. Il suo corso è lento, le sue acque non sono buone a bere e tuttavia sono usate nelle ceremonie sacre; il suo letto è limoso, profondo e riversa nel mare le sue sabbie solo con la bassa marea. Perciò queste brillano, finché non sono agitate dalle onde e ripulite così dalle impurità; inoltre esse furono utilizzate solo nel momento in cui si pensò che avessero proprietà aspre e astringenti, tipiche dell'acqua salmastra. E proprio in un così piccolo litorale, non più largo di cinquecento passi, molti secoli fa ebbe origine il vetro. Si narra che una nave di mercanti di soda sia lì approdata; i mercanti, riversatisi sulla spiaggia, cominciarono a preparare le cibarie, ma non essendovi una pietra adatta a sostenere il focolare, posero sotto i calderoni dei pani di soda [*nitrum*] che avevano preso dal loro carico, ma quando li accesero dopo che essi si furono impastati con la sabbia, un rivo di nuovo, trasparente liquido cominciò a fluire: questa fu l'origine del vetro.

Oggi sappiamo che l'attribuzione ai Fenici di questa invenzione è errata e che l'introduzione del vetro dovette avvenire in Mesopotamia. Testimonianze archeologiche della più antica lavorazione del vetro ci portano a Esh-nunna (antica città presso la riva sinistra della Diyala, in Iraq), dove è stata trovata una sbarra di vetro blu risalente al tardo periodo sargonide (XXIII sec. a.C.). Due secoli più avanti all'inizio della III dinastia di Ur (XXI sec. a.C.) si data invece il blocco in vetro blu trovato a Eridu (antichissima città sumera e babilonese sulla sponda delle lagune del Golfo Persico). Inizialmente il vetro era utilizzato per la realizzazione di monili o intarsi per imitare le pietre dure o semipreziose, più costose. Solo intorno la metà del II millennio a.C. (fine XVI o XV sec. a.C.) cominciano a essere prodotti in

Mesopotamia i primi vasi in vetro. Per la conoscenza della lavorazione del vetro possiamo fare riferimento ad antiche ricette contenute nelle tavolette cu-neiformi rinvenute nella biblioteca del Palazzo di Ninive (sul Tigri, vicino all’attuale Mosul), ad esempio una tavoletta risalente al 1400-1200 a.C. (Fig. 2), rinvenuta a Tell Umar (area archeologica di Seleucia al Tigri), illustra una ricetta per il vetro rosso.

Lo sviluppo in Egitto della produzione del vetro è attestato da piccoli vasi trovati nella tomba del faraone Tutmosi III, il quale probabilmente, ritornando dalle campagne militari svolte tra il 1467 e 1445 a.C. in Siria, condusse con sé vetrai siriani, che dettero un impulso all’artigianato locale. Il vaso in vetro pollicromo (Fig. 3) a forma di pesce “buli”: è il più spettacolare di un piccolo gruppo di vasi a forma di pesce, tutti raffiguranti il pesce “buli”, comune nel Nilo e caratteristico dell’arte decorativa egizia. Il corpo è realizzato in vetro blu con finitura opaca ed è decorato con semplici festoni a gruppi di tre o quattro linee bianche seguite da una linea gialla. Le decorazioni della coda sono degli stessi colori. La pinna dorsale è composta da una serie di fili pesanti nel corpo (blu, bianco, giallo e turchese). Le pinne anteriori sono composte ciascuna da un filo blu chiaro e uno più scuro. Le pinne ventrali anteriori sono composte da un filo bianco e uno giallo ciascuna, mentre la pinna ventrale posteriore è di vetro blu turchese. Un filo giallo delinea la bocca. Gli occhi sono cerchi bianchi opachi con le pupille rappresentate da anse di filo nero. Il pesce è assemblato da diversi frammenti.

Uno studio del 2005 ha rivelato che gli antichi Egizi erano già in grado di produrre vetro pochi anni dopo i mesopotamici, e che usavano questa tecnologia per estendere la propria influenza attraverso il Mediterraneo e il Medio Oriente (Rehren *et al.*, 2005). Alcuni manufatti rinvenuti nella parte orientale del delta del Nilo, nei pressi dell’antica capitale del faraone Ramses II, attestano che in quella regione il vetro veniva prodotto a partire da materie prime già intorno al 1250 a.C. Le rovine rappresentano il più antico sito di produzione vetraria conosciuto al mondo, l’unico risalente all’età del bronzo. Le scoperte offrono inoltre preziose informazioni sulle tecniche utilizzate per la fabbricazione del vetro nell’antichità. Al di là del divertente racconto di Plinio che non è accettato come storicamente accurato, la vera origine della scoperta del vetro rimane sconosciuta. Gli studiosi ritengono che essa sia derivata da un sotto-prodotto della metallurgia o da una sequenza evolutiva nello sviluppo dei materiali ceramici (Brill, 1963). Entrambe le ipotesi sono ritenute plausibili, poiché le due tecnologie seguivano procedure che possono essere considerate precursori della produzione del vetro (Lambert, 2005).



Fig. 2 – Tavoletta di argilla proveniente da Tell Umar, 1400-1200 a.C. Londra, The British Museum. © The Trustees of the British Museum. Autorizzazione alla pubblicazione concessa in data 22 settembre 2025 (License No. 142737).



Fig. 3 – Vaso in vetro policromo a forma di pesce, Egitto, 1550-1069 a.C. Londra, The British Museum. © The Trustees of the British Museum. Autorizzazione alla pubblicazione concessa in data 22 settembre 2025 (License No. 142737).

2. ASPETTI CHIMICI E FISICI DEL VETRO

Lo stato vetroso si realizza quando un liquido, sottoposto a raffreddamento, aumenta la propria viscosità al punto da assumere, pur rimanendo tecnicamente un liquido, le proprietà fisiche di un solido omogeneo e compatto. Tuttavia, a differenza della solidificazione cristallina, il passaggio allo stato vetroso avviene in modo disordinato: gli atomi non si dispongono in strutture ordinate, ma riducono drasticamente i loro movimenti, mantenendo una distribuzione simile a quella dello stato liquido. Una sostanza in queste condizioni è detta amorfa, poiché priva di una struttura cristallina ben definita. Il vetro è quindi un solido amorfo, che può essere considerato, con una certa approssimazione, uno stato intermedio tra solido e liquido (Zarzycki, 1991), assimilabile a un liquido sottoraffreddato a elevatissima viscosità (Debenedetti *et al.*, 2001). A differenza dei materiali cristallini, il vetro non ha una temperatura di fusione o solidificazione precisa, ma un intervallo di trasformazione, entro il quale avviene la transizione dallo stato liquido a quello solido. La temperatura di transizione vetrosa dipende sia dalla composizione chimica del fuso vetroso sia dalla velocità di raffreddamento.

Comunemente, con il termine “vetro” si intende vetro siliceo, cioè costituito quasi esclusivamente da biossido di silicio o silice SiO_2 e dalla sua forma policristallina, la sabbia. La forma più comune di silice naturale è il quarzo, un solido cristallino. Tutti i silicati sono reti tridimensionali estese di tetraedri di SiO_4 con l’atomo di silicio al centro e 4 ossigeni ai vertici in cui gli ossigeni di tetraedri adiacenti condividono gli angoli, dando luogo a una struttura polimerica altamente reticolata di alternanza di silicio e ossigeno (Fig. 4). Al contrario, il vetro non presenta una ripetizione regolare nella sua struttura macromolecolare mostrando una struttura disordinata simile alle sostanze allo stato liquido (Fig. 5). Sebbene la fusione della sabbia delle spiagge possa portare a uno stato vetroso, la temperatura necessaria per fondere la silice ($\sim 1710^\circ\text{C}$) era troppo alta per essere raggiunta con i metodi di riscaldamento disponibili nell’antichità (Pollard *et al.*, 2008). Questo limite fu superato intorno al 2000 a.C., quando gli antichi artigiani scoprirono che la fusione della silice poteva essere realizzata a temperature significativamente più basse grazie all’uso di un fondente (in latino *fluxus*) (Pollard *et al.*, 2008).

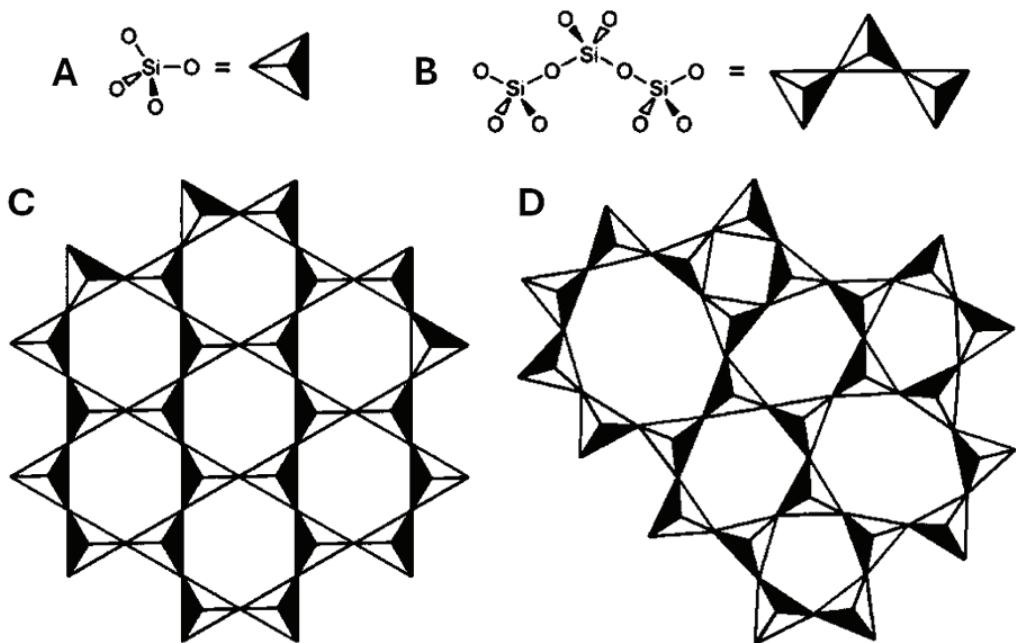


Fig. 4 – Rappresentazione bidimensionale delle strutture di silicati: A) SiO_4 tetraedro; B) struttura polimerica; C) struttura cristallina; D) struttura amorfa. Rielaborazione dell'autore.

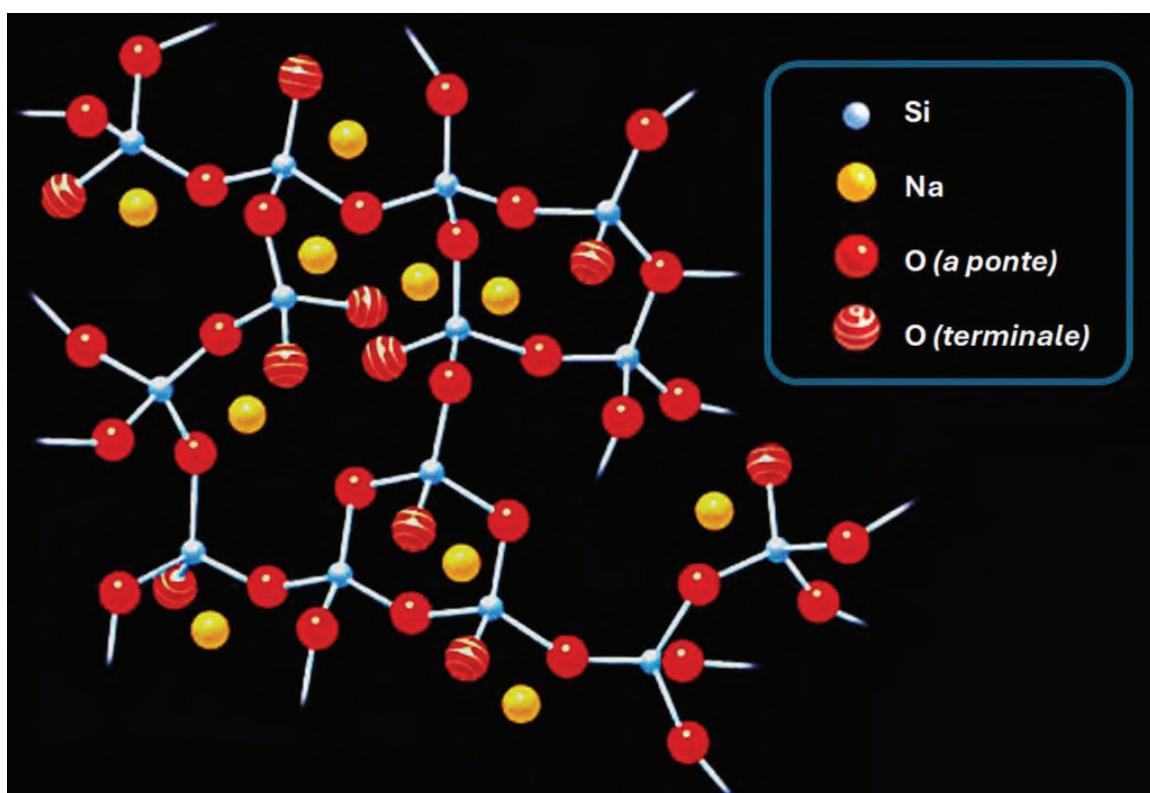


Fig. 5 – La disposizione irregolare degli ioni in un vetro di silicato di sodio. Rielaborazione dell'autore.

L'origine del fondente affonda le sue radici nella metallurgia, dove consisteva in una specie aggiunta al forno per rendere liquide le impurità non minerali (cioè la roccia e altri silicati di allumina) alla temperatura di fusione (Raymond, 1986). Nella sua applicazione alla vetreria, il fondente più comune era la soda (carbonato di sodio, Na_2CO_3) (Cummings, 2002), il cui uso poteva ridurre il punto di fusione della silice a meno di 1000 °C (Rasmussen, 2008). La soda, a circa 800°C, si decompone in CO_2 e ossido di sodio. Quest'ultimo ha la capacità di reagire allo stato solido con la silice, trasformando il quarzo in silicati di sodio che fondono a più bassa temperatura.

Sebbene la temperatura necessaria per produrre vetro fuso possa essere significativamente ridotta grazie all'applicazione di soda, il sodio contenuto nel vetro risultante è altamente solubile e quindi suscettibile di essere attaccato dall'acqua. Di conseguenza, l'uso della soda come fondente produce un vetro a bassa stabilità chimica. Per contrastare questa situazione è necessario un terzo componente che agisce come stabilizzatore del vetro risultante (Cummings, 2002). Le specie stabilizzanti contengono generalmente cationi meno solubili; le specie più comuni contengono calcio o magnesio. Combinando quantità di soda e di sali di calcio, la temperatura di fusione della silice può essere ridotta fino a ~725 °C. La tripla miscela eutettica che determina la temperatura di fusione più bassa fornisce un vetro con una composizione del 73,5% di SiO_2 , 21,3% di Na_2O e 5,2% di CaO (Lambert, 2005). I prodotti ottenuti da questa combinazione sono tipicamente indicati come vetro sodio-calcico e la maggior parte dei primi vetri nel mondo occidentale consisteva in varie composizioni di soda-calce-silice che dipendevano dalle specifiche materie prime utilizzate (Sayre *et al.*, 1961).

Nella sua forma più evoluta, la maggior parte del vetro dell'antichità era prodotto a partire da sabbia di spiaggia e da una fonte grezza di soda, con entrambi i componenti che apportavano una quantità di calce o magnesia sufficiente a garantire una certa stabilità chimica (Kurkjian *et al.*, 1998).

Il fondente in epoca romana e altomedievale era il natron, carbonato di sodio naturale che si trova nei laghi salati dell'Egitto e del Medio Oriente. L'esatta composizione era una miscela di carbonato di sodio decaidrato e circa il 17% di bicarbonato di sodio, oltre a piccole quantità di cloruro di sodio e solfato di sodio.

Il vetro, fuso in Siria, Egitto o in Libano con sabbie siliceo-calcaree locali, veniva esportato sotto forma di blocchi di vetro grezzo per essere rifuso e lavorato in centri vetrari diffusi in tutto il bacino del Mediterraneo e nel Nord Europa. Nella Fig. 6 viene mostrato un blocco di vetro rinvenuto a Pompei: l'analisi della composizione chimica ha confermato che contiene materie

prime provenienti dal Medio Oriente. Sebbene i primi vetri vengano definiti vetri sodio-calcici, la loro composizione era solitamente più complessa di quanto suggerito da questa semplice descrizione. Oltre ai componenti primari di silice, fondente e stabilizzante, questi vetri contenevano anche agenti coloranti o decoloranti, oltre a una serie di impurità non volute introdotte insieme ai componenti primari. Di conseguenza, la composizione chimica e la struttura del vetro potevano essere molto complesse ed estremamente variabili, dando origine a materiali con un'ampia gamma di proprietà fisiche e chimiche. Per complicare ulteriormente le cose, il carattere del vetro dipende non solo dalla sua composizione chimica, ma anche dal modo e dal grado di riscaldamento, nonché dalla velocità di raffreddamento del vetro caldo (cioè dalla ricottura del vetro). Infatti, il vetro formato conserva ancora una elevata temperatura (500-600°C) e non potrebbe resistere a un rapido raffreddamento spontaneo. Essendo un cattivo conduttore termico, la superficie si raffredderebbe rapidamente a differenza della massa e l'insorgere delle tensioni interne determinerebbe la rottura dell'oggetto. Si procede perciò a un lento raffreddamento, chiamato impropriamente tempesta o ricottura.

Naturalmente, la tecnologia di produzione del vetro sintetico non è stata scoperta come una pratica consolidata, ma è cresciuta lentamente attraverso il costante sviluppo della composizione chimica e delle tecniche di produzione, manipolazione e applicazione dei materiali (Cummings, 2002). Come descritto nel §2, si ritiene che l'origine di questa tecnologia non sia posteriore al 3000 a.C. In epoca romana il suo sviluppo aveva raggiunto un livello avanzato e il periodo compreso tra il I e il IV secolo d.C. è spesso considerato la prima età dell'oro del vetro (Philips, 1941).

3. UNA RIVOLUZIONE TECNOLOGICA

La storia tecnologica del vetro si distingue in due grandi fasi, quella precedente e quella posteriore all'invenzione della soffiatura avvenuta nel I secolo a.C. L'invenzione della canna da soffio significò che gli oggetti cavi e il vasellame che richiedevano un lungo processo di lavorazione, con questa tecnica potevano essere fatti in tempi brevissimi e con un risparmio sulla quantità di materiale per ogni manufatto.

In uno scavo alla fine degli anni '70 sotto il selciato di una strada, nel quartiere ebraico della città vecchia a Gerusalemme, costruita da Erode nel 37-34 a.C., è stata individuata una vasca contenente frammenti di vetro, assieme a monete e reperti ceramici, che hanno permesso di fissare la tecnica

della soffiatura a metà del I sec. a.C. L'invenzione della canna da soffio è un affascinante enigma nella storia del vetro antico. Come accadde che l'*Homo faber* elaborasse un'idea semplice ma allo stesso tempo rivoluzionaria?

Indubbiamente l'aver scoperto che l'aria calda può espandere il vetro ammorbidente, ha sicuramente preceduto l'invenzione della canna. Sebbene la scoperta iniziale sia avvenuta lungo la costa sino-palestinese, dove la produzione e la lavorazione vetraria vantava una tradizione più che centenaria, fu in Italia che la tecnica della soffiatura venne perfezionata.

Durante il lungo e tranquillo periodo di pace che segue l'avvento al potere di Ottaviano Augusto (27 a.C.-14 d.C.), a Roma e in tutte le città dell'impero si registrò l'apertura di officine vetrarie. La produzione del vetro divenne una vera e propria industria i cui effetti si manifestarono in vari settori della vita quotidiana.

Nei centri vesuviani e nelle popolose città dell'Impero, il vasellame domestico in terracotta e in metallo viene progressivamente affiancato e sostituito da quello in vetro, cui si riconoscono particolari e apprezzate caratteristiche per la conservazione di frutta, cibi, bevande, cosmetici e, in campo medico, di sostanze farmaceutiche. Da ciò deriva che anche nelle città sepolte dall'eruzione del Vesuvio del 79 d.C. si era avuto modo di osservare come il vetro fosse sostanza chimicamente neutrale, e, cosa non secondaria, quanto la trasparenza consentisse di valutare lo stato delle sostanze in esso contenute (Fig. 7). Gli storici sono concordi nel ritenere che la scoperta della soffiatura del vetro ha avuto una forte influenza sullo sviluppo culturale della società umana, contribuendo a un profondo cambiamento nelle abitudini e nei costumi dell'uomo.

I progressi tecnici nella lavorazione del vetro soffiato ebbero una ricaduta anche nell'architettura. Tradizionalmente, l'esistenza di lastre da finestra nel mondo romano è un argomento che ha goduto di poco credito, considerato un fenomeno marginale e non recepito dalla maggior parte della popolazione. Eppure, già i primi visitatori che nel corso del '700 e nell'800 si recarono in visita a Ercolano e Pompei ebbero modo di osservare, con meraviglia, la quantità di vetri ancora collocati nei telai delle finestre delle abitazioni e degli edifici pubblici.



Fig. 6 - Blocco di vetro verde scuro Pompei, Insula Occidentalis, I secolo d. C. ©Parco archeologico di Pompei. Autorizzazione concessa in data 2 ottobre 2025.



Fig. 7 – Balsamari Pompei, I, 14, 9. Hospitium (1957) SAP, Seconda metà del I secolo d.C. © Parco archeologico di Pompei, Autorizzazione concessa in data 2 ottobre 2025.

Nelle borgate agricole di Pompei, le finestre guarnite di vetri non erano numerose e, il più delle volte, consistevano di piccoli “dischi” di vetro senza telaio, semplicemente murati col bordo. Ma, nelle città importanti, e specie a Roma e nelle sfarzose ville patrizie della zona laziale, già allora si davano numerosi esempi di ampie aperture chiuse con lastre di vetro. La lastra doveva essere destinata alla chiusura di finestre o lucernai, come attestano i molti altri esemplari restituiti a Pompei sia da scavi recenti, sia dagli scavi ottocenteschi delle Terme del Foro (Dell’Acqua, 2004).

4. LA CHIMICA DEI VETRI COLORATI

I vetri dell’antichità erano raramente incolori a causa delle impurità di ferro presenti nella silice o nelle fonti alcaline. Tutte le sabbie contengono quantità di ferro sotto forma di FeO o Fe₂O₃. La specie ferro (II) è particolarmente problematica e funge da agente colorante molto forte per dare un colore blu-verde al vetro Al contrario, l’ossido di ferro (III) dà un colore giallo (Fig. 8), mentre le miscele dei due ossidi possono dare origine a colori che vanno dall’ambra al verde. È stato dimostrato che i vetri con appena lo 0,4% di ferro presentano un pallido verde traslucido. Sebbene l’effetto colorante di queste impurità potesse essere inizialmente involontario, i vetrai svilupperono infine la capacità di generare una varietà di vetri colorati attraverso la scelta appropriata di additivi a base di metalli di transizione (~1-3% in peso) e, entro il 1375 a.C., la gamma di colori per il vetro sia opaco che traslucido era aumentata rapidamente. Il vetro colorato di blu poteva essere prodotto utilizzando coloranti di rame e/o cobalto. Il rame è generalmente considerato il colorante più antico e, insieme al ferro, era la specie colorante più comune, dando un vetro che può variare dal blu chiaro traslucido al blu scuro. Le analisi hanno mostrato una gamma di 0,59-1,45% di CuO, con una media di ~1%.

L’aggiunta di rame determinava due tonalità: ossido rameico con colorazione blu, ossido rameoso con colorazione rosso-ceralacca. La formazione del tipo di ossido dipende dall’atmosfera di trattamento termico. In atmosfera, il rame entra in soluzione con il vetro e si forma la colorazione blu; in atmosfera riducente si realizza la formazione di cristalli di ossido rameoso con conseguente opacità e colorazione rossa.

Il cobalto era comune nella produzione di vetri blu intenso, viola e indaco durante il II millennio a.C. Il cobalto nei vetri blu intenso egiziani è compreso tra lo 0,075 e lo 0,55% di CoO (Fig. 9). Molti vetri blu risalenti ai primi periodi contengono anche quantità significative di antimonio oltre al rame

e/o al cobalto. L'aggiunta di antimonio rendeva questi vetri opachi e di solito conferiva al vetro finale un colore turchese, sebbene i vetri potessero anche variare dal blu medio al blu scuro (Shortland, 2002). Altri vetri opachi sono quelli all'antimonio, tra cui il bianco da antimonato di calcio ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e CaSb_2O_6) e il giallo da antimonato di piombo ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$). Nel caso dei vetri bianchi, la mancanza di trasparenza è dovuta a piccole particelle di antimonato di calcio (in genere $\sim 5 \mu\text{m}$) che disperdono la luce, dando luogo a un aspetto lattiginoso o opaco. Poiché questi vetri non hanno un contenuto di calcio superiore a quello di altri, si ritiene che l'antimonio venisse aggiunto da solo per creare il vetro bianco, con il contenuto di calce del vetro che contribuisce alla formazione dei particolati di antimonato di calcio.

Interessante è l'applicazione del biossido di manganese (MnO_2) per eliminare la colorazione verde dovuta al silicato di Fe (II). Questo composto veniva aggiunto al vetro fuso per ossidare il ferro a Fe (III), il cui silicato presenta una debole colorazione gialla. Tale tonalità viene poi neutralizzata dalla lieve colorazione rossa del MnSiO_3 che si forma nel processo. Per questa sua capacità di pulire il vetro dalle impurità cromatiche, il biossido di manganese è stato popolarmente denominato “sapone dei vetrai”.

La scoperta e l'uso sistematico del MnO_2 (Bidegaray *et al.*, 2019) è stata attribuita ai Romani, che grazie a questo processo erano in grado di produrre un vetro più chiaro e trasparente, molto apprezzato nell'antichità. I reperti archeologici dimostrano che i vetrai romani utilizzavano il biossido di manganese già nel II secolo a.C.



Fig. 8 – Piccola bottiglia per profumi, cm 17.8 x 6.7; attribuzione fenicia c.a. 625-600 a.C. New York, MET Museum. Immagine OA tratta dall'url: <https://www.metmuseum.org/art/collection/search/239897> [consultato il 18 settembre 2025].



*Fig. 9 – Vaso per unguenti, Egitto, Nuovo Regno, Periodo Amarna 625-600.
New York, MET Museum. Immagine in OA tratta dall'url: <https://www.metmuseum.org/art/collection/search/546255> [consultato il 18 settembre 2025].*

5. LA COPPA DI LICURGO

La Coppa di Licurgo (Fig. 10) è uno dei più straordinari esempi di vetro romano a diatreta, risalente al IV secolo d.C. Si distingue non solo per la sua complessa struttura traforata, ma soprattutto per il suo sorprendente effetto dicroico: il vetro cambia colore a seconda dell'illuminazione (Freestone *et al.*, 2007). La tecnica di fabbricazione è di eccellenza, il motivo decorativo è scolpito a partire da un unico blocco di vetro, lasciando una sottile “gabbia” connessa al corpo della coppa tramite esili ponticelli. La decorazione rappresenta il re Licurgo di Tracia, punito per aver offeso Dioniso. Il sovrano è raffigurato avvolto nei tralci di vite, simbolo della vendetta del dio.

La Coppa di Licurgo è considerata un capolavoro della lavorazione del vetro antico e la sua tecnologia è rimasta un enigma per gli studiosi. Le coppe a gabbia sono state rinvenute in tutto l’Impero Romano, ma il numero di esemplari recuperati è esiguo e probabilmente si conoscono solo circa 50-100 esemplari (Harden, 1959). Sono considerate tra gli oggetti in vetro tecnicamente più sofisticati prodotti prima dell’era moderna.

Il vetro della coppa è dicroico, alla luce diretta (luce riflessa) assomiglia alla giada con una tonalità giallo-verdastra opaca (Fig. 10a), ma quando la luce brilla attraverso il vetro (luce trasmessa) diventa un colore rubino traslucido (Fig. 10b). La coppa è stata acquistata dal British Museum da Lord Rothschild nel 1958 (con il contributo del National Art Collection Fund) e viene menzionata per la prima volta nella nel 1845, ma la storia iniziale è sconosciuta così come il luogo del ritrovamento. Tuttavia, fino al 1950 non venne effettuato alcuno studio dettagliato, quando su richiesta di Lord Rothschild venne esaminata da Harden e Toynbee, che pubblicarono l’articolo definitivo nel 1959 (Harden *et al.*, 1959).

Inizialmente si discusse se la coppa fosse effettivamente di vetro, in quanto sembrava impossibile, con le conoscenze tecniche dell’epoca romana nella lavorazione del vetro, produrre un simile effetto ottico. Tuttavia, il Dottor G.F. Claringbull, custode del Dipartimento di Mineralogia del British Museum, concluse che si trattava di vetro (piuttosto che di opale o giada), un risultato che fu poi confermato mediante diffrazione di raggi X.¹ Quando negli anni Cinquanta il vetro è stato sottoposto all’attenzione degli studiosi, la base, a sua volta aggiunta nel primo periodo moderno per coprire o riparare danni precedenti, è stata rimossa sono stati ritrovati alcuni frammenti di vetro

¹ British Museum Research Laboratory File 1144, letter dated 5.2.59 to Dr Mackey, Department of Physics, Birkbeck College, London.

dalla base originale, grazie ai quali è stato possibile effettuare accurate indagini. Dopo uno studio preliminare al British Museum, che comprendeva un'analisi spettrografica qualitativa, nel 1959 il British Museum inviò un campione ai laboratori di ricerca della General Electric Company Ltd (GEC) a Wembley per una microanalisi più dettagliata, per cercare di determinare il colorante. Le analisi chimiche mostrarono che il vetro è del tipo sodio-calcico, simile alla maggior parte degli altri vetri romani, e inoltre contenente circa lo 0,5% di manganese (Chimside, 1963) e una serie di oligoelementi, tra cui argento e oro, che costituiscono l'1% finale. B.S. Cooper della GEC osservò che la presenza di tracce di oro, argento e nel vetro poteva essere responsabile dei complessi effetti cromatici, dovuti alla diffusione del metallo colloidale nel vetro. Nel 1962 un campione fu inviato al Dottor Robert Brill del Corning Museum of Glass, che confermò che il dicroismo era legato alla presenza di minime quantità di oro (circa 40 ppm) e argento (circa 300 ppm) nel vetro.

I sistemi colloidali possono dare origine a fenomeni di diffusione della luce che si traducono in effetti dicroici. Si è ipotizzato che sia l'oro che l'argento contribuissero al colore, essendo la componente aurea principalmente responsabile del rosso in trasmissione e l'argento della riflessione verdastra. Tuttavia, non si era in grado di dimostrare se i colloidì metallici fossero una lega oro-argento o particelle separate di argento e oro. Per questo motivo, alla fine degli anni Ottanta, un altro piccolo frammento della coppa è stato esaminato da Barber e Freestone (Barber *et al.*, 1990). La microscopia elettronica a trasmissione ha rivelato la presenza di nanoparticelle di metallo, tipicamente di 50-100 nm di diametro (Fig. 11). L'analisi ai raggi X ha mostrato che queste nanoparticelle sono una lega argento-oro, con un rapporto tra argento e oro di circa 7:3, contenente inoltre circa il 10% di rame. Un più recente articolo di Wagner e collaboratori dimostra che l'oro si dissolve nel vetro in forma monovalente (Wagner *et al.*, 2000) e che la riduzione dell'argento e dell'oro precedentemente disciolti, durante il trattamento termico del vetro, determina la formazione delle nanoparticelle di argento e oro.



Fig. 10a – La Coppa di Licurgo 1958, 1202.1 altezza: 16,5 cm (con supporto metallico moderno), diametro: 13,2 cm. London, British Museum. © The Trustees of the British Museum. Autorizzazione concessa in data 22 settembre 2025 (License No. 142737).



Fig. 10b – La Coppa di Licurgo 1958.1 altezza: 16,5 cm (con supporto metallico moderno), diametro: 13,2 cm. London, British Museum. © The Trustees of the British Museum. Autorizzazione concessa in data 22 settembre 2025 (License No. 142737).

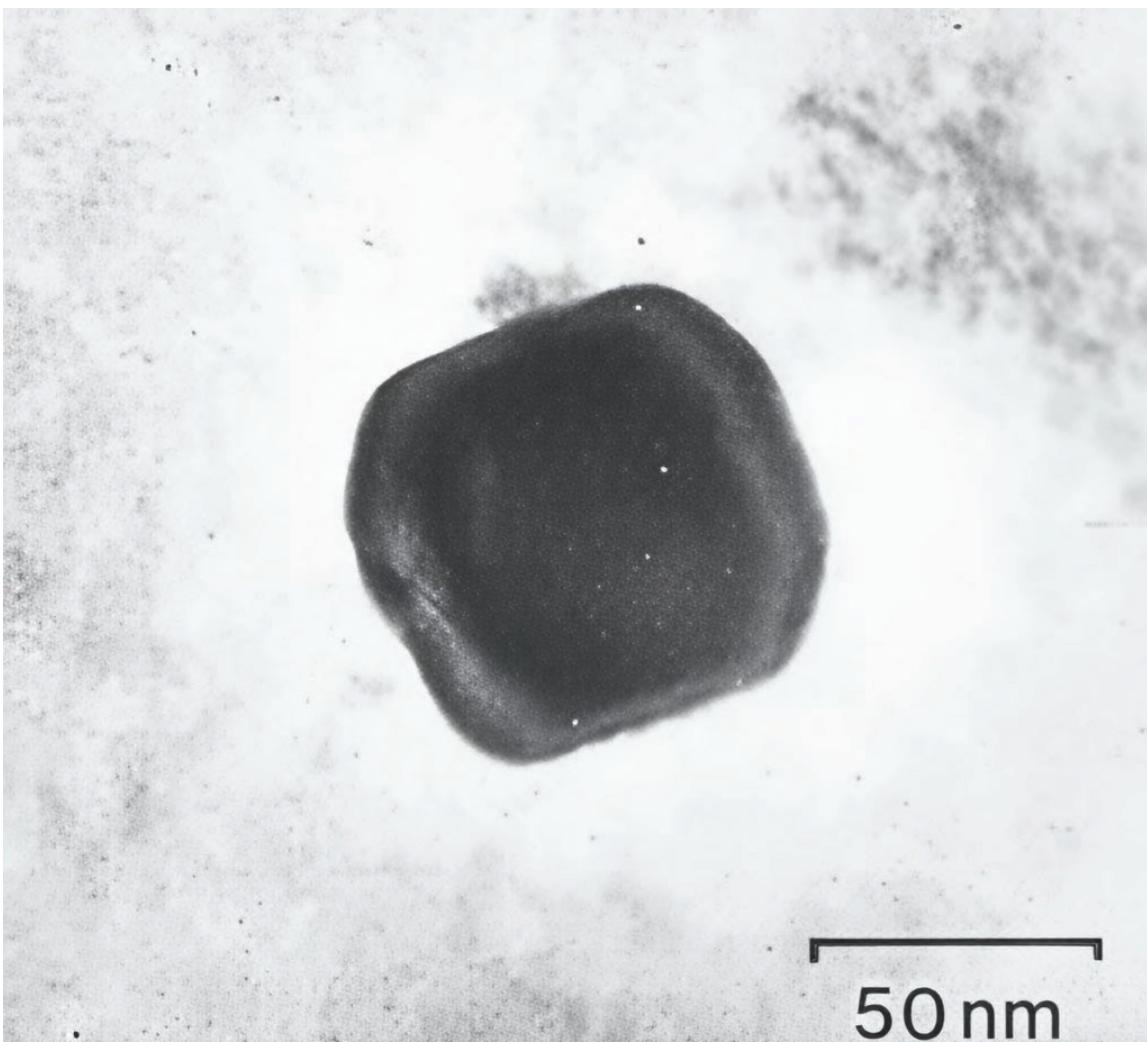


Fig. 11 – Immagine al microscopio elettronico a trasmissione di una particella in lega argento-oro all'interno del vetro della coppa di Licurgo. Immagine tratta da Barber e Freestone (1990), Fig. 5, pp. 33-45.

Come descritto nel §4, l'aggiunta di ossidi metallici per colorare il vetro era una tecnica già nota ai vetrai romani. Alcuni autori hanno ipotizzato che i sottoprodoti ossidati dei processi metallurgici (scorie) venissero talvolta impiegati per colorare il vetro, il che potrebbe spiegare la scoperta dell'effetto Lycurgo (Badger *et al.*, 1939). Questa ipotesi giustificherebbe anche i livelli relativamente elevati di ossidi di rame e di piombo riscontrati nel vetro. Tuttavia, esistono altre possibilità che suggeriscono una scoperta casuale dell'oro rubino, tra cui incidenti nella produzione di bicchieri decorati con foglia d'oro. Una volta scoperta, questa tecnologia rappresentò una sfida per i vetrai romani, tanto che, per la sua complessità, non venne più applicata dopo il IV secolo. La produzione di vetro rosso con l'oro è menzionata negli

scritti islamici medievali, ma finora non sono stati confermati esempi concreti di questo tipo di vetro. Sebbene il vetro rosso utilizzato nelle finestre delle chiese medievali sia stato spesso attribuito alla presenza di nanoparticelle d'oro, le analisi condotte finora hanno rivelato che il colorante impiegato era in realtà il rame.

La produzione su larga scala dell'oro rubino sembra non essere avvenuta prima del XVII secolo in Europa, quando il medico e chimico tedesco Andreas Cassius nel 1666 scoprì la cosiddetta porpora di Cassio (Hunt, 1976). Tuttavia si deve a Johan Kunckel, chimico e vetrario tedesco, la tecnica di colorazione del vetro con la porpora di Cassio e nel 1679 produsse i primi vetri colorati in oro rubino (Fig. 12).

Kunckel lavorò per la corte di Brandeburgo e successivamente per il re di Svezia, guadagnandosi il titolo di barone di Löwenstern. Scrisse il trattato *Ars vitraria experimentalis*, una delle opere fondamentali sulla fabbricazione del vetro, che contribuì alla diffusione delle tecniche per ottenere il famoso vetro color rubino (Fig. 13).

Gli abili artigiani romani scoprirono che il vetro poteva essere colorato di rosso e che si potevano ottenere insoliti effetti di cambiamento di colore generati dall'aggiunta di oro e argento quando il vetro era fuso. Oggi sappiamo che questi effetti sono dovuti alla formazione di nanoparticelle di argento e oro nel vetro. L'effetto cromatico della Coppa di Licurgo dimostra che, anche senza una comprensione teorica delle nanoparticelle, gli artigiani romani riuscirono a ottenere materiali con proprietà ottiche avanzate, anticipando di secoli le moderne applicazioni delle nanotecnologie. Per questi motivi la coppa di Licurgo spesso viene considerata il simbolo delle nanoscienze e delle nanotecnologie.



Fig. 12 – Vetri in oro rubino provenienti dalla camera del tesoro dei Wittelsbacher situata nella Residenz di Monaco. Il bicchiere con il coperchio è attribuito a Johannes Kunckel. Immagine in OA tratta da Wikipedia, disponibile all'url: https://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Vetro_cranberry&oldid=9633025.



Fig. 13 – J. Kunckel, *Ars vitraria experimentalis*, Oder vollkommene Glasmacher-Kunst, Lehrende, 1689. Milano, Biblioteca Nazionale Braidense (seg. XV. 01. 0009). Immagine pubblicata su concessione del Ministero della Cultura – Pinacoteca di Brera – Biblioteca Braidense, Milano. Si vieta ogni ulteriore riproduzione o duplicazione con qualsiasi mezzo.

CONCLUSIONI

L'industria vetraria nell'Impero Romano fu una delle più avanzate dell'antichità e segnò un grande sviluppo nella produzione e nell'uso del vetro. Grazie all'innovazione tecnologica e all'ampia rete commerciale romana, il vetro divenne sempre più diffuso nella vita quotidiana. I Romani ereditarono la conoscenza del vetro dai Fenici e dagli Egizi, ma ne ampliarono l'uso e la produzione. Dalla fine del I secolo a.C., la tecnica della soffiatura del vetro permise di realizzare oggetti con maggiore rapidità ed efficienza. I centri principali della produzione vetraria erano Roma, Pompei, Alessandria d'Egitto, Colonia, Lione, Aquileia e il Medio Oriente.

L'industria vetraria romana era ben organizzata: le materie prime (sabbia silicea e soda) venivano trasportate in grandi forni centrali, da cui il vetro grezzo veniva distribuito alle botteghe locali. Il vetro romano veniva esportato in tutto l'Impero, fino alla Britannia e all'India. Dopo la caduta dell'Impero Romano d'Occidente (V secolo d.C.), l'industria vetraria conobbe un declino in Europa, mentre continuò in Oriente, soprattutto a Bisanzio.

Le tecniche romane influenzarono direttamente la produzione del vetro medievale e quella delle celebri vetrerie veneziane di Murano. L'Impero Romano fu una delle prime civiltà ad adottare pratiche di riciclo del vetro, anticipando concetti moderni di economia circolare. Il vetro era un materiale prezioso, e la sua rifusione permetteva di risparmiare materie prime e ridurre i costi di produzione. I Romani erano esperti nel riciclo del vetro, come attestano numerosi ritrovamenti archeologici di scarti di lavorazione e frammenti fusi. Una citazione latina sul riciclo del vetro proviene da un editto dell'imperatore Diocleziano (III-IV secolo d.C.), che menziona la raccolta e il riutilizzo del vetro: «frangitur, ut iterum fiat» ("si rompe, affinché possa essere fatto di nuovo"). L'industria vetraria romana rappresenta una delle più grandi conquiste tecnologiche dell'epoca, anticipando molte delle tecniche ancora usate oggi.

BIBLIOGRAFIA

- Badger A.E., Weyl W. and Rudow H. (1939). *The effect of heat treatment on colour of gold ruby glass*. In: «The Glass Industry»: 407-414.
- Barber D.J. and Freestone I.C. (1990). *An investigation of the origin of the colour of the Lycurgus Cup by analytical transmission electron microscopy*. In: «Archaeometry», 32: 33-45.
- Bidegaray A.I., Godet S., Bogaerts M., Cosyns P., Nys K., Terryn H. and Ceglia A. (2019). *To be purple or not to be purple? How different production parameters influence colour and redox in manganese containing glass*. In: «Journal of Archaeological Science: Reports», 27: article number 101975.
- Brill R.H. (1963). *Ancient glass*. In: «Sci. Am.», 109: 120-130.
- Chimside R.C. and Proffitt P.M.C. (1963). *The Rothschild Lycurgus Cup: an analytical investigation*. In: «J. Glass Studies», 5: 18.
- Cummings K. (2002). *A history of glass forming*. London: A&C Black, London, 38-43.
- Debenedetti P.G. and Stillinger F.H. (2001). *Supercooled liquids and the glass transition*. In: «Nature», 410: 259-267.
- Dell'Acqua F. (2004). *Le Finestre invetriate nell'antichità romana*. In: M. Beretta e G. Di Pasquale, a cura di, *Vitrum. Il vetro fra arte e scienza nel modo romano*. Firenze: Giunti, 109-119.
- Forestà Martin F., Scotto Di Carlo N., a cura di (2024). *L'oro nero del Mediterraneo. L'ossidiana nella preistoria*. Milano: Villaggio letterario editore.
- Freestone I., Meeks N., Sax M. and Higgitt C. (2007). *The Lycurgus Cup – A Roman nanotechnology*. In: «Gold Bulletin», 40, 270-277.
- Harden, D.B and Toynbee J.M.C. (1959). *The Rothschild Lycurgus Cup*. In: «Archaeologia», 97: 179-212.
- Heide K. and Heide G. (2011). *Vitreous state in nature-origin and properties*. In: «Chem. Erde», 71, 305-335.
- Hunt L. (1976). *The true story of Purple of Cassius*. In: «Gold Bulletin», 9: 134-139.
- Kurkjian C.R. and Prindle W.R. (1998). *Perspectives on the history of glass composition*. In: «J. Am. Ceram. Soc.», 81: 795-813.
- Lambert J.B. (2005). *The deep history of chemistry*. In: «Bull. Hist. Chem.», 30, 1-9.
- Martinek K.P. (2000). *Before striking gold in gold-ruby glass*. In: «Nature», 407: 691-692.
- Partington J.R. (1935). *Origins and development of applied chemistry*. London: Longmans, Green and Co., 119-120.
- Philips C.J. (1941). *Glass: the miracle maker*. New York: Pitman Publishing Corporation, 3-14.
- Plinio il Vecchio, *Naturalis historia*, Liber XXXVI, 65, 190-191.
- Pollard A.M. and Heron C. (2008). *Archaeological chemistry*. Cambridge: RSC Publishing, 144-192.

- Psaro R. (2019). *Homo faber: come i metalli hanno segnato e segnano anche oggi la civiltà dell'uomo*. In: Maiorana S. e Bianchi Robbiati A., a cura di, *La tavola periodica ha 150 anni ... ma non li dimostra*, Milano: Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere, Incontro di studio n. 103, 105-131.
- Rasmussen S.C. (2012). *How glass changed the world. The history and chemistry of glass from antiquity to the 13th century*. Heidelberg: Springer (Springer Briefs in Molecular Science: History of Chemistry), 11-20.
- Id. (2008). *Advances in 13th century glass manufacturing and their effect on chemical progress*. In: «Bull. Hist. Chem.», 33, 28-34.
- Raymond R. (1986). *Out of the fiery furnace. The impact of metals on the history of mankind*. University Park (PA): The Pennsylvania State University Press, 27, 10-16.
- Rehren T. and Pusch E.B. (2005). *Late bronze age glass production at Qantir-Piramesses, Egypt*. In: «Science», 308: 1756-1758.
- Sayre E.V. and Smith R.W. (1961). *Compositional categories of ancient glass*. In: «Science», 133: 1824-1826.
- Shortland J. (2002). *The use and origin of antimonate colorants in early Egyptian glass*. In: «Archaeometry», 4: 517-530.
- Wagner F.E., Haslbeck S., Stievano L., Calogero S., Pankhurst Q.A. and Zarzycki J. (1991). *Glass physics and chemistry*. Cambridge: University Press.