

Fasi di neoformazione in impasti ceramici sperimentali posti in ambiente marino

Tesi di **Alberto Palumberi**

Relatore Prof. **Giuseppe Montana**

Correlatori Dott.ssa **Luciana Randazzo**, Dott. **Renato Giarrusso**

Nei millenni passati le coste del Mar Mediterraneo sono state luogo di intensi scambi commerciali per via navale. I fondali marini del Mediterraneo, pertanto, custodiscono un importante patrimonio archeologico sommerso, per il quale sarebbe auspicabile una precisa quantificazione ed appropriati studi di caratterizzazione. I manufatti più frequentemente recuperati da scavi archeologici subacquei sono le anfore, che come noto, erano utilizzate per il trasporto navale di varie tipologie di beni alimentari o merci di altro genere.

Il lavoro di questa tesi si basa su un esperimento condotto nell'ambito del *progetto PRIN P. 2009Z8P8RJ_003* (partito all'inizio del 2012 e concluso alla fine del 2013), che ha riguardato l'alterazione e/o la contaminazione degli impasti ceramici in seguito a seppellimento in ambiente marino. Nello specifico, sei impasti ceramici prodotti sperimentalmente nell'ambito del sopracitato progetto sono stati collocati in due differenti fondali marini (un ambiente ossidante e un ambiente riducente, con valori di Eh negativi al fondo) per complessivi 18 mesi.

In questa tesi si riportano e si discutono i risultati delle analisi effettuate mediante XRPD e SEM-EDS sui provini ceramici esposti a 12 mesi, con l'obiettivo di identificare le fasi di neoformazione e di valutare la pericolosità ai fini conservativi.

Le analisi XRPD (Figura 1), come anche le analisi SEM-EDS (Figura 2), hanno evidenziato che i sali che si sono formati con maggiore frequenza negli impasti ceramici sperimentali sono la calcite e l'halite, mentre la presenza di altri sali, quali gesso, idrotalcite, vaterite, aragonite e calcite magnesiaca, a causa della loro bassa concentrazione nel corpo ceramico, è stata osservata il più delle volte soltanto mediante analisi SEM-EDS.

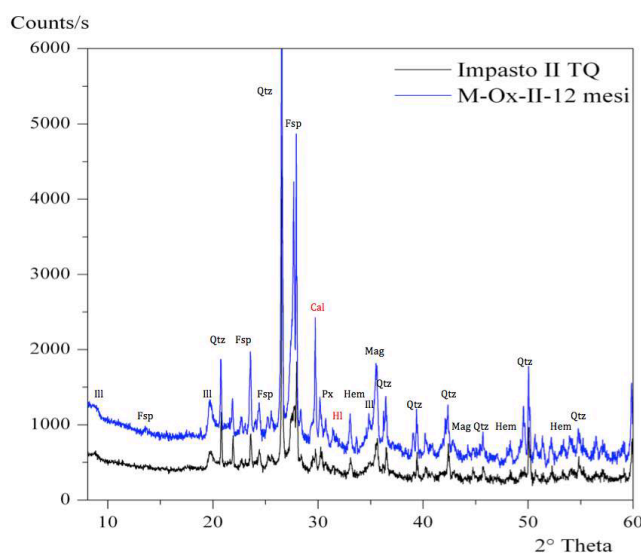


Figura 1 Pattern diffrattometrico dell'Impasto II tal quale (nero) e dello stesso dopo 12 mesi di immersione in fondale marino ossidante (blu). In quest'ultimo si osserva la formazione di halite e di calcite. Qtz : quarzo, Fsp : feldspato, Ill : illite, Cal : calcite, Px : pirosseno, Hal : halite, Hem: ematite, Mag: magnetite.

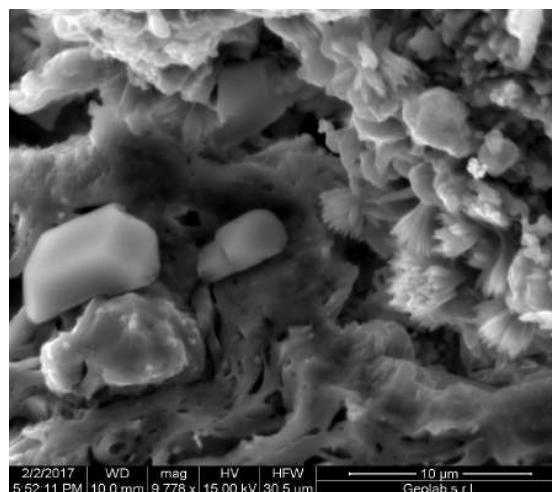


Figura 2 Immagine al SEM in cui si osservano cristalli di halite e aggregati fibroso-raggiati di calcite prismatiche, verosimilmente coprecipitati.

Si è rilevato, inoltre, che i sali solubili riescono a precipitare nei pori entro il corpo ceramico, dove, potenzialmente, possono essere molto dannosi in quanto capaci di generare forti pressioni di cristallizzazione. Tuttavia, studi recenti condotti dalla stessa équipe hanno dimostrato che i sali solubili, attraverso opportuni trattamenti, possono essere in buona parte estratti dal reperto ceramico nella fase di restauro che precede la musealizzazione (Montana *et al.*, 2014).

Da sottolineare che, esclusivamente all'interno dei pori degli impasti ceramici calcarei, è stata riconosciuta, mediante SEM-EDS, la presenza inusuale di cristalli prismatici neoformati di solfo alluminato di calcio. Tale sale, tuttavia, non è stato identificato mineralogicamente attraverso le analisi XRPD, probabilmente in quanto presente in quantità al di sotto della sensibilità strumentale. Esso potrebbe essere ragionevolmente identificato come **Ettringite** ($\text{Ca}_6\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3[\text{OH}]_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) (Figura 3 A e B).

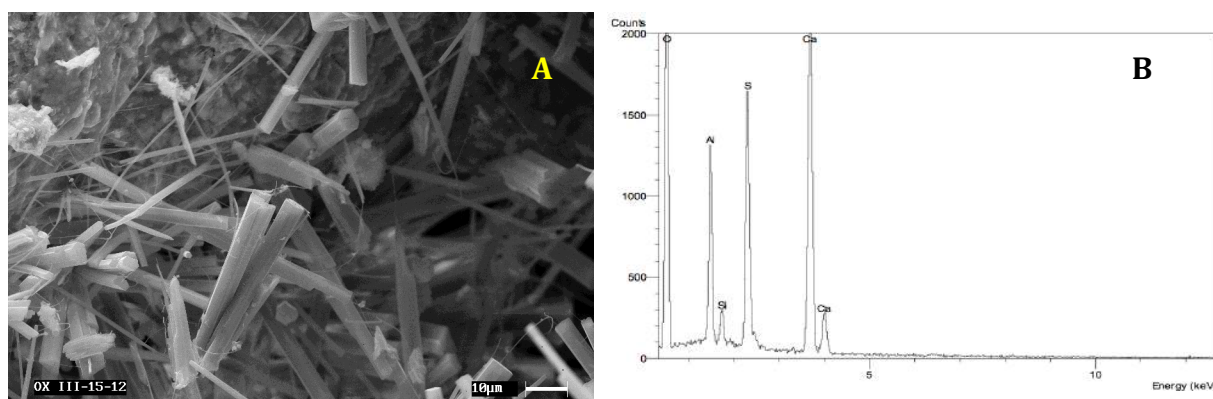


Figura 3 A) Aggregato di cristalli di solfoalluminati di calcio (Ettringite??) ad habitus prismatico esagonale entro un poro; B) Spettro EDS corrispondente.

L'ettringite è un sale abbastanza raro negli ambienti naturali, essendo caratterizzato da solubilità bassissima e stabile solo con pH molto alcalino (maggiore di 11). Tale fase, al contrario, si forma comunemente nei calcestruzzi dove trova condizioni ottimali, ovvero è stato rilevato come neoformazione nei terreni argillosi in frana sottoposti a trattamenti di stabilizzazione con calce. La precipitazione di ettringite nei pori dei provini ceramici ad impasto calcareo può essere giustificata dalla presenza localizzata di portlandite ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$), formatasi nell'impasto ceramico in seguito al processo di cottura, che, facilmente solubilizzata una volta immersa in mare produce nello spazio circoscritto (e sostanzialmente chiuso) del poro un brusco innalzamento del pH, che, insieme alla presenza di ossido di alluminio idrato (reso disponibile dal collasso dei minerali argillosi) e di ione solfato (presente nell'acqua di mare) conducono alla precipitazione del suddetto sale. Se fosse confermata la presenza di ettringite mediante ulteriori analisi mineralogiche questa sarebbe la prima segnalazione in contesti simili. Tuttavia, essendo l'ettringite un sale estremamente poco solubile, esso non è da considerarsi particolarmente dannoso per i reperti ceramici da musealizzare in contesti con condizioni termo igrometriche controllate.