

**Università degli Studi di Catania**  
in consorzio con  
**Università degli Studi di Napoli Federico II**

Dottorato di Ricerca in Petrografia e Petrologia  
XXIII ciclo

**Caratterizzazione mineralogico-petrografica e fisico-meccanica di  
argille campane quali materie prime per produzioni ceramiche  
d'interesse archeologico**

**Dott. Alberto De Bonis**

Tutor  
Prof. Vincenzo Morra

Co-Tutor  
Prof. Alessio Langella

Coordinatore  
Prof. Antonino Pezzino

Anno 2010



## INDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUZIONE E OBIETTIVI</b>	
1.1	Motivazioni e finalità del lavoro	2
1.2	Il metodo mineralogico-petrografico e l'archeometria	3
1.3	Caratterizzazione delle materie prime	4
<b>2</b>	<b>GEOLOGIA DELLA CAMPANIA</b>	
2.1	L'Appennino meridionale	8
2.1.1	Il vulcanismo campano	10
2.1.2	Principali depositi argillosi dell'area campana	21
2.1.3	Depositi di bacino	21
2.1.4	Sedimenti alluvionali	26
2.1.5	Accumuli gravitativi e coltri di copertura	27
2.2	Sabbie costiere del golfo di Napoli	28
<b>3</b>	<b>LA STORIA E I CAMPIONI</b>	
3.1	Centri produttivi campani	30
3.2	La scelta dei campioni	32
3.3	Esempi di produzioni ceramiche artigianali attuali	36
<b>4</b>	<b>MATERIALI</b>	
4.1	Materie prime argillose	42
4.2	Additivi	44
4.3	Repliche	45
4.3.1	Preparazione delle repliche	46
<b>5</b>	<b>METODOLOGIE ANALITICHE</b>	
5.1	Analisi chimica per fluorescenza di raggi X (XRF)	52
5.2	Analisi mineralogica per diffrazione di raggi X (XRPD)	52
5.2.1	Analisi mineralogica della frazione argillosa	53
5.3	Caratterizzazione fisica e classificazione delle terre argillose	54
5.3.1	Granulometria	54
5.3.2	Limiti di Atterberg	55
5.3.3	Proprietà fisiche delle terre argillose	57
5.4	Colorimetria	58
5.5	Microscopia ottica in luce polarizzata (PLM)	59
5.5.1	Analisi modale in sezione sottile	59
5.6	Microscopia elettronica a scansione (SEM)	59
5.7	Microanalisi in sezione sottile (EDS)	60
5.8	Porosimetria a intrusione di mercurio (MIP)	60
5.9	Prove idriche	61
5.9.1	Assorbimento d'acqua	62
5.9.2	Asciugamento	64
5.9.3	Altri parametri	65
5.10	Test ultrasonici	65
5.11	Prova di resistenza alla cristallizzazione di sali	68
5.12	Termografia infrarossa	69

<b>6</b>	<b>ARGILLE E ADDITIVI. RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	
6.1	Caratterizzazione delle materie prime argillose	72
6.2	Analisi chimica (XRF)	73
6.2.1	Trattamento statistico dei dati chimici	79
6.3	Analisi mineralogica (XRPD)	82
6.3.1	Campione tal quale	82
6.3.2	Frazione argillosa	85
6.4	Caratteristiche fisiche e classificazione delle terre argillose	89
6.4.1	Granulometria	89
6.4.2	Limiti di Atterberg	91
6.4.3	Proprietà fisiche delle terre argillose	93
6.4.4	Applicazioni tecnologiche	94
6.5	Additivi	96
<b>7</b>	<b>REPLICHE CERAMICHE RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	
7.1	Caratterizzazione mineralogico-petrografica delle repliche ceramiche	102
7.1.1	Microscopia ottica in luce polarizzata (PLM)	102
7.1.2	Analisi modale in sezione sottile	106
7.1.3	Analisi chimica (XRF)	109
7.1.4	Analisi mineralogica (XRPD)	111
7.1.5	Microanalisi in sezione sottile (EDS)	116
7.1.6	Microscopia elettronica a scansione (SEM)	125
7.2	Analisi fisico-meccaniche	130
7.2.1	Colorimetria	130
7.2.2	Porosimetria a intrusione di mercurio (MIP)	134
7.2.3	Prove idriche	139
7.2.4	Test ultrasonici	146
7.2.5	Prova di resistenza alla cristallizzazione di sali	151
7.2.6	Termografia infrarossa	156
<b>8</b>	<b>DISCUSSIONE GENERALE E CONCLUSIONI</b>	
8.1	Materie prime	160
8.2	Repliche ceramiche	163
	<b>SCHEDE CAMPIONI</b>	<b>172</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>208</b>

Capitolo I  
**INTRODUZIONE E OBIETTIVI**

### ***1.1 Motivazioni e finalità del lavoro***

Questa ricerca si occupa dell'individuazione e della caratterizzazione minero-petrografica e fisico-meccanica delle argillose presenti in Campania utilizzabili come materie prime per produzione di ceramica, con particolare attenzione a quelle più probabilmente sfruttate nell'antichità. A causa dell'enorme diffusione che la ceramica ha avuto fin dai tempi più remoti essa porta con se numerose informazioni, utilissime per ricostruire i contatti fra i popoli e il livello tecnologico raggiunto dalle antiche culture. In Campania la grande quantità di reperti ceramici e officine ritrovate, oltre alla crescente disponibilità di dati archeometrici sulle produzioni locali, si contrappone all'insufficienza d'informazioni sulle materie prime disponibili. Per tali motivi questa ricerca si propone di essere un valido strumento per risolvere molte problematiche archeologiche. Attraverso il confronto fra la composizione delle materie prime con quella delle ceramiche di cui si dispongono dati archeometrici è possibile comprendere meglio la provenienza dei reperti.

Inoltre, attraverso la realizzazione di repliche ceramiche realizzate con due delle argille maggiormente rappresentative delle produzioni ceramiche campane sono state riprodotte le caratteristiche tecnologiche delle antiche ceramiche (miscele argilla e smagrante, trasformazioni mineralogiche, temperature di cottura, caratteristiche fisico-meccaniche, resistenza all'alterazione, ecc.). Un insieme d'informazioni che rappresenterà un prezioso *background* da poter utilizzare per altre finalità scientifiche e applicative.

## 1.2 Il metodo mineralogico-petrografico e l'archeometria

La crescente attenzione degli archeologi verso la geologia del territorio e al rapporto uomo-ambiente hanno permesso un rapida evoluzione delle metodologie geologiche applicate all'archeologia. L'approccio minero-petrografico è adottato ormai stabilmente fra le discipline di supporto all'archeometria, specie per quel che riguarda la determinazione del luogo di produzione degli oggetti ceramici (Maggetti, 1992). Come già evidenziato in precedenza, l'individuazione del luogo di provenienza dei reperti ceramici fornisce all'archeologo indizi utilissimi per ricostruire gli scambi commerciali che avvenivano fra le varie culture. La chiave di lettura per stabilire la provenienza di un oggetto ceramico risiede nella sua modalità di fabbricazione. A seconda dell'utilizzo finale dei prodotti si usavano argille dalle caratteristiche differenti alle quali si aggiungevano spesso additivi in quantità opportunamente dosate. Questa pratica aveva lo scopo di migliorare la resistenza dei manufatti crudi e di limitarne il ritiro durante l'essiccamento. L'additivo era composto principalmente da sabbia (smagrante), ma anche da scarti ceramici (grog) o frammenti di argilla cruda (chamotte), sminuzzati e riciclati in nuovi prodotti. Anticamente era più conveniente realizzare officine produttive nelle vicinanze di luoghi in cui erano disponibili materie prime, sia argilla che smagrante. E' intuibile quindi che le caratteristiche del prodotto finito dipendano strettamente dalla composizione originaria delle materie prime locali e, se è vero che lo smagrante riflette le caratteristiche petrografiche delle litologie locali, dal punto di vista chimico la questione è più complicata. La pratica di aggiungere additivi o di raffinare la materia prima apporta modifiche nella composizione chimica originaria dell'argilla creando problemi di interpretazione di non facile soluzione. Tuttavia l'approccio minero-petrografico resta il metodo migliore per determinare la provenienza dei reperti ceramici archeologici, soprattutto se l'indagine è condotta in maniera ben organizzata e su un numero significativamente statistico di campioni.

Combinando i dati dell'indagine scientifica con le evidenze archeologiche (numero rilevante di campioni della stessa classe ceramica, presenza di scarti di fornace, ritrovamento delle officine produttive) è possibile definire i cosiddetti *reference group* (Maggetti, 2001): gruppi omogenei che definiscono univocamente una produzione ceramica.

Altre importanti informazioni che si possono ricavare con il metodo minero-petrografico riguardano le tecnologie di produzione delle ceramiche. Chiaro indice dello sviluppo tecnologico delle civiltà che le hanno prodotte esse riguardano vari aspetti di un prodotto ceramico, dalle caratteristiche più evidenti, che si possono ricavare dalla semplice osservazione macroscopica (forma, colore, decorazione, tecnica di foggatura) a quelli meno evidenti, riguardanti la preparazione e la cottura degli impasti, fino alle caratteristiche fisico-meccaniche, che forniscono informazioni sulle qualità intrinseche del prodotto finito (resistenza, durabilità, impermeabilità, refrattarietà).

### ***1.3 Caratterizzazione delle materie prime***

Le argille posseggono diverse proprietà che ne permettono l'utilizzo in svariati campi d'applicazione. Ogni materiale argilloso si distingue, a sua volta, per le sue caratteristiche fisico-meccaniche e minero-petrografiche. Con questa ricerca si sono studiate argille della Campania sia per cercare di distinguerne le caratteristiche all'interno delle diverse formazioni geologiche sia per evidenziarne le proprietà tecnologiche.

Nella prima parte del lavoro si è provveduto ad analizzare la composizione delle materie prime dal punto di vista chimico e minero-petrografico. Queste informazioni saranno un utile strumento per confrontare le composizioni delle argille con quelle delle produzioni ceramiche di cui si dispongono dati archeometrici e meglio definirne la provenienza. Lo studio della composizione delle argille è utile anche per scopi tecnologici per meglio individuare le materie prime più adatte alla realizzazione di un determinato prodotto. Un'importante distinzione che si fa in archeometria della ceramica riguarda proprio la composizione chimica e, in particolare, il contenuto di ossido di calcio. Quando la percentuale di tale ossido è inferiore al 6% (Maniatis e Tite, 1981) le argille si definiscono non calcaree, in caso contrario si dicono calcaree. La migliore capacità di resistere agli shock termici rende le argille non calcaree più adatte alla realizzazione di ceramiche da fuoco (Picon e Olcese, 1993; Tite et al., 2001), mentre le argille calcaree sono invece adoperate per la produzione di ceramica comune e contenitori di liquidi.



La seconda parte del lavoro è servita per determinare le principali caratteristiche fisico-meccaniche delle argille più rappresentative. Attraverso prove di laboratorio sono state determinati granulometria e limiti di consistenza (liquidità, plasticità e ritiro) che, oltre a fornire informazioni utili in campo geotecnico, è fondamentale per le applicazioni in campo ceramico.

L'ultima parte della ricerca è stata dedicata alla riproduzione di materiali ceramici cercando di ricostruire l'intero processo produttivo così come si pensa fosse attuato dagli antichi artigiani, utilizzando due argille rappresentative delle produzioni ceramiche più diffuse nell'area campana. Le repliche ceramiche sono state realizzate per studiare le caratteristiche tecnologiche degli antichi manufatti e individuare con maggiore precisione i siti di approvvigionamento delle materie prime.

Le due argille scelte sono state prelevate nell'area della Baia di Napoli, zona fra le più ricche di materiali ceramici archeologici, in cui vi è una scarsità di materiali argillosi lavorabili e, più in particolare, di argille non calcaree utilizzate per la produzione di ceramica da cucina. La prima è un'argilla calcarea prelevata sull'isola d'Ischia, noto centro di produzione ceramica fin dall'età ellenistica. Le documentazioni storiche e i numerosi ritrovamenti archeologici (fornaci e relativi scarti di lavorazione) fanno pensare a uno sfruttamento di materie prime locali, identificabili con i sedimenti della formazione di Colle Jetto. La seconda argilla proviene dalla penisola Sorrentina ed è stata scelta per possedere caratteristiche molto simili a quelle delle materie prime utilizzate per le ceramiche da cucina. Si tratta di una piroclastite argillificata sfruttata, con ogni probabilità, in epoca preistorica come materia prima per produzioni ceramiche (De Rosa e Musella, 2007) e che è utilizzata ancora attualmente per la produzione artigianale di mattoni con ottime caratteristiche refrattarie, destinati alla costruzione di forni per pizzerie.



Capitolo II  
**GEOLOGIA DELLA CAMPANIA**

## 2.1 L'Appennino meridionale

L'Appennino meridionale, rappresentato in buona parte dai rilievi del settore campano della catena, è compreso tra l'Appennino centrale (a nord) e l'arco calabro-peloritano (a sud), i cui limiti sono, rispettivamente, le linee tettoniche Ortona-Roccamonfina e Sangineto (Bonardi et al., 2009). Si tratta di una catena di tipo *thrust and fold belt*, parte del sistema orogenico circum-mediterraneo con vergenza orientale. L'evoluzione dell'area è iniziata con la fase compressiva Cretacico superiore-Terziaria (Dewey et al. 1973, Mazzoli e Helman, 1994) nell'ambito di una complessa interazione tra la zolla africana, la zolla europea e altre micro zolle interposte (Alvarez et al., 1974; Roure et al., 1991; Guerrera et al., 1993). L'attuale assetto strutturale dell'Appennino meridionale è il risultato di eventi compressivi, distensivi, e trascorrenti connessi alla subduzione verso ovest. Questa, originatasi a partire dal Miocene inferiore (Doglioni, 1991), è stata seguita dall'arretramento flessurale della microplacca apulo-adriatica (Malinverno e Ryan, 1986; Patacca e Scandone, 1989; Doglioni, 1991; Doglioni et al., 1991). A partire dal Tortoniano si accompagna una fase estensionale nei domini non più interessati dalla deformazione, con la conseguente apertura del bacino di retroarco tirrenico (Sartori, 1989; Patacca et al., 1990), il quale subisce un'estensione maggiore nel settore meridionale, con la formazione di due piccole aree di litosfera oceanica. Questa evoluzione è legata al diverso stile deformativo e soprattutto al maggior raccorciamento dell'arco meridionale. La differente velocità di trasporto rispetto all'arco settentrionale è compensata attraverso svincoli trasversali complessi, il più importante dei quali è rappresentato dalla linea Ortona-Roccamonfina, che separa i due archi con movimento trascorrente destro (Patacca e Scandone, 1989).

La catena appenninica meridionale è costituita da due tipologie litologiche principali, l'una di origine carbonatica, l'altra silicoclastica; entrambe riconducibili a un modello a bacini sedimentari e piattaforme carbonatiche, che ne caratterizzava la paleogeografia mesozoica (D'Argenio et al., 1973). Il numero e la posizione di tali domini paleogeografici è ancora oggi oggetto di controversie interpretative. In sintesi, partendo da ovest, si incontrano le unità di provenienza paleogeografica più interna (unità interne, Ciarcia et al., 2009; Vitale et al., 2010a), originatesi in area oceanica e/o di crosta assottigliata: Unità Liguridi (Bonardi et al., 1988) e Sicilidi (Ogniben, 1969).

L'attività orogenetica è iniziata coinvolgendo queste unità che, non prima del Miocene inferiore (Di Staso e Giardino, 2002), si sono impilate a formare un prisma d'accrezione (Bonardi et al., 2009). A partire dal Tortoniano medio-superiore (Sgrosso, 1988; Amore et al., 2003), questo insieme è sovrascorso sui domini di piattaforma carbonatica impostati su crosta continentale (piattaforma sud-appenninica, Mostardini e Merlini, 1986; piattaforma campano-lucana, D'Argenio et al., 1973). Successivamente la deformazione compressiva si è spostata verso i domini più esterni, coinvolgendo dapprima il bacino di Lagonegro, fino ad arrivare alla piattaforma apula interna (Bonardi et al., 2009). In questa fase, che perdura fino al Pleistocene inferiore, la sedimentazione continua nei bacini *wedge-top* e di avanfossa (Vitale et al., 2010b) o di *piggy-back* (Hippolyte et al., 1994); allo stesso tempo il margine tirrenico è interessato da tettonica estensionale dovuta all'avanzamento del bacino di retro arco (Cinque et al., 1993).

La struttura dell'Appennino meridionale è interpretata come un complesso sistema in cui le successioni sedimentarie mesozoiche-neogeniche, che costituiscono le unità di provenienza paleogeografica interna, ricoprono una struttura di tipo *duplex* sepolta (Casero et al., 1988; Patacca e Scandone, 1989, 2004, 2007), formata dai carbonati della piattaforma apula in subduzione. Si è passati così da un regime di tipo *thin-skin*, caratteristico delle strutture più superficiali scollate costituite da unità di piattaforma carbonatica e successioni bacinali, su cui poggiano sedimenti d'avanfossa e di bacini satelliti, a uno di tipo *thick-skin*, dominante nei carbonati apuli sepolti di più recente accrezione (Mazzoli et al., 2000).

## **2.2 Il vulcanismo campano**

L'origine del vulcanismo campano è legata all'evoluzione geodinamica del margine estensionale peritirrenico ed al conseguente assottigliamento crostale associato alla tettonica post-collisionale instauratasi nel settore interno della catena appenninica a partire dal Miocene superiore (Beccaluva et al., 2004). Nel Plio-Quaternario si è sviluppata un'intensa fase estensionale con la formazione di strutture di tipo graben (Beccaluva et al., 1991), che ha favorito la formazione di numerosi complessi vulcanici il cui magmatismo ha avuto origine, con ogni probabilità, da una sorgente di mantello metasomatizzata in area di subduzione (e.g., Conticelli et al., 2002; 2004; Peccerillo e Panza, 1999). Questi apparati vulcanici si trovano in un'area che va dal Lazio alla Campania, denominata da Washington (1906) "Provincia Comagmatica Romana" e suddivisa successivamente in più distretti vulcanici (Conticelli et al., 2002; 2004). I vulcani sono caratterizzati prevalentemente da un magmatismo alcalino-potassico ed ultrapotassico, da debolmente a fortemente sottosaturo in silice, distinto in due serie principali: serie potassica e alto potassica (rispettivamente KS e HKS; Conticelli et al., 2002; 2004). Gli apparati vulcanici dell'area laziale si considerano ormai estinti, mentre quelli campani hanno manifestato attività anche in tempi storici. Si tratta di edifici vulcanici relativamente giovani, la cui attività vulcanica più antica è testimoniata da prodotti del vulcano di Roccamonfina, risalenti almeno a 550 ka (Rouchon et al., 2008). Solamente in perforazione sono state incontrate sequenze di lave e piroclastiti che risalgono a circa due milioni di anni fa (nella zona tra Villa Literno e Parete; Di Girolamo et al., 1984; Rosi e Sbrana, 1987).

### **Roccamonfina**

Lo stratovulcano di Roccamonfina (fig. 2.1) fa parte della provincia magmatica Ernici-Roccamonfina. Attivo nel periodo compreso fra circa 550 e 150 ka (Rouchon et al., 2008), il Roccamonfina ha attraversato una storia eruttiva comunemente suddivisa in cinque fasi. Durante le prime due fasi si ha la formazione di due stratovulcani nel graben de Garigliano (De Rita e Giordano, 1996). I prodotti relativi a questo periodo mostrano composizione tefri-fonolitica ed appartengono alla serie HKS (Conticelli et al., 2002; 2004). La prima fase termina con un'eruzione pliniana

che determinò la messa in posto delle pomice trachitiche del Rio Rava, circa 439 ka (Rouchon et al., 2008). La fine della seconda fase è caratterizzata dall'eruzione del Tufo Leucitico Bruno, di età pari a circa 353 ka, che ha provocato il collasso di un ampio settore dello stratovulcano. Questo episodio è collegato a un'importante variazione della composizione chimica dei magmi, caratterizzata dal passaggio da un'affinità seriale HKS a quella KS (Luhr e Giannetti, 1987).

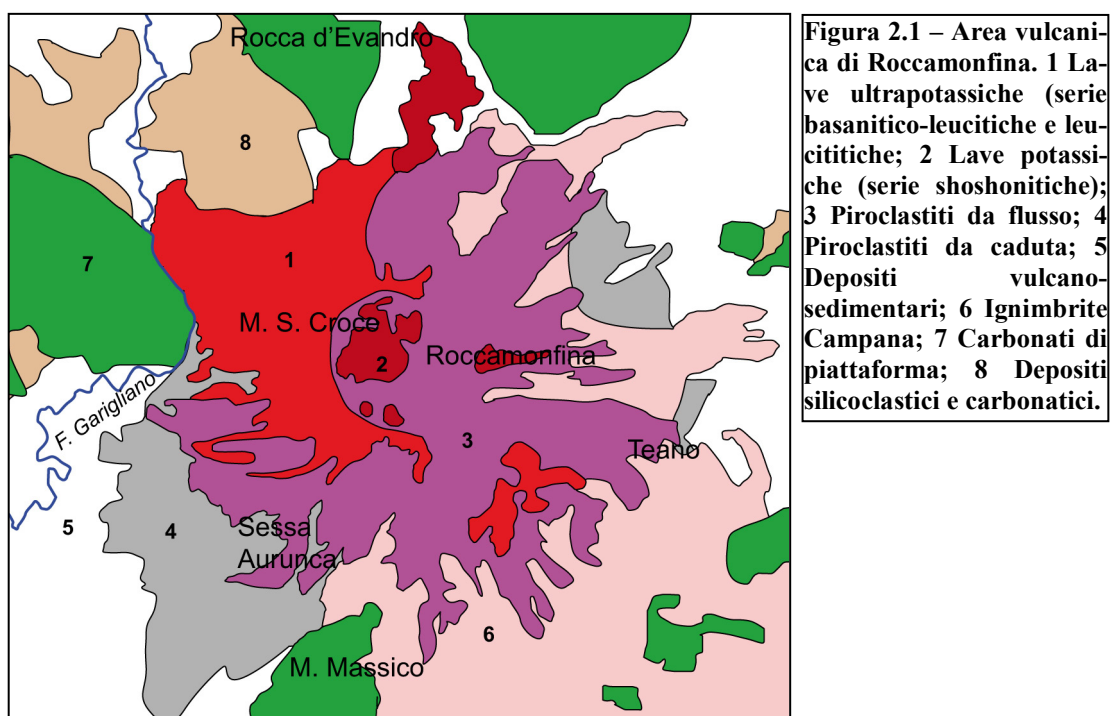
La terza fase è caratterizzata dalla messa in posto del Tufo Bianco Trachitico (circa 331 ka; Giannetti e Luhr, 1983), e di prodotti effusivi basaltico-trachitici. La quarta fase di attività vede principalmente la nascita di coni parassiti basalto-shoshonitici, effusioni laviche ed eventi subpliniani minori legati alla messa in posto del Tufo Bianco Trachitico Superiore fra 275 e 230 ka. L'ultima fase è responsabile della costruzione dei duomi centrali a composizione shoshonitica (150 ka).

Dal punto di vista mineralogico-petrografico, le rocce dell'attività pre-caldera si distinguono nettamente da quelle post-calderiche. Le rocce pre-calderiche sono di tipo ultrapotassico e variano in composizione da basaniti a fonoliti. I fenocristalli principali sono costituiti da leucite, clinopirosseno, plagioclasio e, nelle rocce meno evolute, olivina. Apatite ed ossidi opachi sono presenti nella pasta di fondo (Conticelli et al., 2009).

Le rocce dell'attività post-caldera sono caratterizzate da una variazione della composizione chimica nel tempo. Le prime lave eruttate sono shoshonitiche e mostrano una composizione variabile da basalto shoshonitico a trachite. Dal punto di vista petrografico tutte le rocce dell'attività post-caldera sono caratterizzate dall'assenza di leucite. Il clinopirosseno è sempre presente, mentre vi sono altri fenocristalli che variano col grado di differenziazione: l'olivina nei prodotti meno evoluti, plagioclasio e biotite in quelli a composizione da intermedia ad evoluta e sanidino nei soli prodotti più evoluti della serie, talvolta assieme a rara titanite (Conticelli et al., 2009).

Recentemente è stata segnalata da Conticelli et al. (2009) anche la presenza di lave appartenenti a una serie calcicalina alta in potassio. Il magmatismo del Roccamonfina, come quello degli altri vulcani campani, si è generato in un mantello litosferico subcontinentale arricchito da materiale crostale, probabilmente riciclato dai sedimenti in subduzione (e.g., Conticelli e Peccerillo, 1992; Peccerillo 2005). I magmi di entrambe le serie sembrerebbero aver subito processi di evoluzione legati principalmente a processi di cristallizzazione frazionata, e in subordine ad una limitata assimi-

lazione crostale. In particolare, i magmi ultrapostassici sarebbero stati generati attraverso fusione parziale di un cuneo di mantello metasomatizzato dalla fusione e deidratazione di sedimenti ricchi in carbonati (Conticelli et al., 2009). I magmi potassici meno sottosaturi si sarebbero generati attraverso l'interazione fra il cuneo di mantello litosferico con una componente di mantello astenosferica di tipo intraplacca (OIB), trasferito attraverso lacerazioni della placca in subduzione, come evidenziato da studi tomografici (Conticelli et al., 2009).



### Isola d'Ischia

L'isola d'Ischia (fig. 2.2) è un complesso vulcanico la cui storia eruttiva è stata caratterizzata da un'alternanza di eruzioni effusive ed esplosive, durante il periodo compreso tra almeno 150 ka e l'eruzione storica dell'Arso del 1302 d.C. (e.g., Vezzoli, 1988; Civetta et al. 1991).

L'attività eruttiva dell'isola può essere suddivisa in cinque fasi (Vezzoli, 1988). I prodotti della prima fase (>150 ka) appartengono a un antico complesso vulcanico, probabilmente di grandi dimensioni, ormai quasi completamente distrutto. I depositi sono costituiti da piroclastiti di tipo trachitico, che affiorano nel settore sud est



dell'isola. La seconda fase (150-75 ka), principalmente effusiva, determina la formazione di numerosi duomi lavici, la cui distribuzione semicircolare sembra indicare la presenza di un bordo calderico, testimoniato da una grande depressione al centro dell'isola. Le lave eruttate durante questo ciclo hanno una composizione che varia da trachitica a fonolitica, questi ultimi i prodotti più evoluti dell'isola (Poli et al., 1987). Dopo un periodo di quiescenza di circa 20 kyrs ha inizio la terza fase (55-33 ka), caratterizzata principalmente da tre eruzioni esplosive di cui la prima, e la più violenta, è quella del Tufo Verde del monte Epomeo (55 ka). L'eruzione, che ha ricoperto con i suoi prodotti la parte centrale dell'isola, è stata accompagnata da un collasso che ha determinato la formazione di una depressione calderica (Orsi et al., 1996), invasa dalle acque del mare. L'interazione tra l'acqua marina ed i prodotti ignimbritici appena messi in posto è stata la causa della colorazione verde del tufo, per effetto dell'alterazione della matrice vetrosa (Vezzoli, 1988). L'attività vulcanica continua fino a 33 ka da differenti centri eruttivi con una serie di eruzioni esplosive, i cui prodotti, affioranti nel settore sud ovest dell'isola (Formazione di Citara), sono caratterizzati da un cambiamento nel chimismo, essenzialmente trachitico con subordinati prodotti meno differenziati.

In questo periodo le condizioni sottomarine stabilitesi nella caldera hanno permesso la formazione di una spessa successione sedimentaria, costituita da sabbie vulcanogeniche, siltiti, argille e depositi piroclastici distali (Tibaldi e Vezzoli, 1998), nota in letteratura come formazione di Colle Jetto (Vezzoli, 1988).

Nel periodo compreso fra la fine della messa in posto della Formazione di Citara (33 ka) e l'inizio della nuova fase di attività (~28,5 ka; Poli et al., 1989) è iniziato un complesso fenomeno di risorgenza del fondo calderico, che ha determinato il sollevamento dell'horst vulcano-tettonico che ora costituisce il monte Epomeo (787 m. s.l.m.). Il sollevamento ha portato il tufo verde e i sedimenti della formazione di Colle Jetto fino a quote piuttosto elevate. La causa della risorgenza sarebbe dovuta alla spinta del magma che si è intruso in una camera magmatica poco profonda (Rittman, 1930; Orsi et al., 1991; Luongo et al., 1995).

Nella quarta fase (28,5-18 ka) l'attività riprende nel settore sud occidentale dell'isola da diversi centri eruttivi, che hanno contribuito alla messa in posto di flussi piroclastici a composizione trachitica, e dal cratere di Campotese, caratterizzato da effusioni laviche dalla stessa composizione.

La quinta fase (10 ka-1302 d.C.) ha inizio dopo un periodo di quiescenza di circa 10 ka. L'attività riprende nel settore orientale in corrispondenza del graben d'Ischia (Vezzoli, 1988), probabilmente in relazione al sollevamento del blocco centrale dell'Epomeo (Orsi et al., 1991), iniziato nella fase precedente. I centri eruttivi interessati sono edifici monogenici caratterizzati da attività esplosiva ed effusiva; i prodotti sono spesso intercalati a depositi gravitativi epivulcanici, probabilmente generati dal moto di risorgenza discontinuo dell'Epomeo (de Vita et al., 2006). Le manifestazioni eruttive dell'isola si interrompono definitivamente nel 1302 d.C. con la colata lavica dell'Arso (Civetta et al., 1991).

Attualmente l'attività vulcanica dell'isola è testimoniata da un sistema idrotermale sviluppatosi in un deposito ignimbrico intracalderico, alimentato da un sistema magmatico poco profondo (- 2 km circa; Sbrana et al., 2009).

Le rocce affioranti sull'isola d'Ischia appartengono alla serie KS (Conticelli et al., 2002; 2004), e variano in composizione da trachibasalto potassico a latite, trachite (il litotipo più diffuso), fino a fonolite. Queste vulcaniti mostrano tessitura porfirica con una percentuale di fenocristalli variabile dal 5-10% nei trachibasalti e nelle latiti, fino al 15-20% nelle rocce più differenziate. Essi sono rappresentati da: K-feldspato, plagioclasio, clinopirosseno, olivina, biotite e ossidi opachi, oltre a titanite e apatite presenti come minerali accessori. Nelle rocce più evolute è talvolta possibile osservare fasi accessorie quali sodalite, egirina, egirina-augite e nefelina (Crisci et al., 1989), che testimonierebbero il carattere tendenzialmente peralcalino di tali prodotti.

## **Campi Flegrei**

I Campi Flegrei (fig. 2.2) sono un campo vulcanico attivo costituito da numerosi edifici monogenici, che nel corso della loro storia eruttiva hanno contribuito alla messa in posto di enormi volumi di prodotti piroclastici; gli affioramenti lavici sono invece sporadici e localizzati. L'inizio dell'attività flegrea non è ancora datata in modo assoluto; su base stratigrafica, i prodotti più antichi (80 ka, De Astis et al., 2004) sono riconducibili all'attività dell'isola di Procida (Rosi et al., 1988).

La caratteristica strutturale più importante dei Campi Flegrei è una depressione calderica derivata da due episodi di sprofondamento, associati, con ogni probabilità, ai

due eventi eruttivi di più alta energia: le eruzioni dell'Ignimbrite Campana e del Tufo Giallo Napoletano.

L'attività eruttiva dei Campi Flegrei può essere suddivisa in periodi distinti, che nonostante le differenze specificate dai vari autori, si basano tutte sulle due maggiori eruzioni vulcaniche di cui sopra (Morra et al., 2010).

L'Ignimbrite Campana (39 ka, De Vivo et al., 2001; Fedele et al., 2008) è il prodotto della maggiore eruzione esplosiva avvenuta nell'area mediterranea negli ultimi 200 ka (Barberi et al., 1978). Essa è formata dal deposito di uno o più flussi piroclastici di composizione trachitica con rare fonoliti (Di Girolamo, 1970; Fowler et al., 2007), costituiti principalmente da ceneri grigiastre con notevoli quantità di pomici, scorie e subordinati frammenti litici e cristalli. La quantità di materiale emesso è stimata nell'ordine da 150 km<sup>3</sup> (Civetta et al., 1997) a 500 km<sup>3</sup> (Fisher et al., 1993) con una distribuzione areale che giunge fino al Mediterraneo orientale e la Russia (Fedele et al., 2002). L'eruzione è stata molto probabilmente associata a un grande collasso strutturale, che ha generato la caldera dei Campi Flegrei (Orsi et al., 2009; Perrotta et al., 2006). Alcuni autori ritengono che l'Ignimbrite Campana non sia legata a un evento di calderizzazione, ma sia stata originata da eruzioni fissurali (De Vivo et al., 2001; Rolandi et al., 2003).

Il secondo maggiore evento eruttivo della storia dei Campi Flegrei è quello dell'eruzione del Tufo Giallo Napoletano (15 ka, Deino et al., 2004). L'eruzione è stata caratterizzata probabilmente da un unico evento ad altissima energia, nel corso della quale si è avuta la formazione di un'altra depressione calderica (Scarpati et al., 1993).

Il deposito tufaceo, che si caratterizza per il tipico colore giallo dovuto a processi di zeolitizzazione post-deposizionali (e.g., Rosi e Sbrana, 1987), ricopre una superficie di circa 1000 km<sup>2</sup> (Wholetz et al., 1995) con circa 50 km<sup>3</sup> di magma eruttato (Scarpati et al., 1993). La composizione dei prodotti varia da latitica a trachitica.

L'attività successiva all'eruzione del Tufo Giallo Napoletano è confinata entro i bordi della caldera. L'inizio di questo periodo di attività è caratterizzato dalla formazione di numerosi edifici vulcanici molto attivi. Dopo un periodo di quiescenza di circa 3 ka (Rosi e Sbrana, 1987) comincia un nuovo ciclo in cui la frequenza eruttiva è inferiore e si ha la formazione di edifici monogenici (Astroni, Accademia, Solfatara e Averno). L'ultimo evento eruttivo dei Campi Flegrei è avvenuto nel 1538 d.C. con la

formazione del Monte Nuovo. Attualmente i Campi Flegrei attraversano un periodo di quiescenza caratterizzato da emissioni fumaroliche e fenomeni idrotermali; due importanti fenomeni bradisismici si sono susseguiti fra il 1969-1972 e fra il 1982-1984 (Barberi et al., 1991; Orsi et al., 1999).

I prodotti flegrei appartengono alla serie KS (Conticelli et al., 2002; 2004), di cui le trachiti rappresentano il litotipo più abbondante; l'intervallo composizionale va dai basalti shoshonitici alle fonoliti. Da un punto di vista tessiturale, i prodotti variano da afirici a debolmente porfirici (fino al 30% di fenocristalli). I minerali principali sono clinopirosseno, plagioclasio, sanidino, biotite e magnetite. L'olivina è presente solo nei prodotti meno evoluti (basalti shoshonitici e latiti); i minerali accessori più comuni sono zircone, anfibolo bruno, titanite e nefelina, quest'ultima presente solo nei litotipi più differenziati. Gli studi petrologici suggeriscono un'evoluzione magmatica caratterizzata principalmente da cristallizzazione frazionata in sistema chiuso. Tuttavia, evidenze geochemiche e isotopiche indicherebbero anche un limitato ruolo di processi a sistema aperto, come: mixing e/o mingling di differenti magmi, contaminazione con fluidi idrotermali, assimilazione crostale (Morra et al., 2010 e bibliografia citata).

### **Somma-Vesuvio**

Il complesso vulcanico del Somma-Vesuvio (fig. 2.2) è situato nella depressione strutturale della Piana Campana all'incrocio fra due sistemi di faglie, l'uno di direzione appenninica, l'altro antiappenninica (Bianco et al., 1998). Esso è costituito da due edifici impostatisi in momenti diversi. Il Monte Somma è ciò che rimane dell'edificio più vecchio, il quale ha terminato il suo ciclo di attività con la formazione di una caldera attraverso successivi collassi della struttura (Cioni et al., 1999).

Il vulcanismo nell'area del Somma-Vesuvio è attivo da almeno 400 ka, come indicato dall'età di lave e tufi intercalati a depositi siltosi trovati in perforazione a 1125 m di profondità sotto il livello del mare (Santacroce, 1987; Brocchini et al., 2001, Di Renzo et al., 2007). L'edificio vulcanico si è accresciuto al di sopra dell'orizzonte costituito dall'Ignimbrite Campana (Brocchini et al., 2001; Santacroce e Sbrana, 2003; Di Renzo et al., 2007) nel periodo successivo alla sua messa in posto (39 ka), probabilmente in seguito a eruzioni prevalentemente effusive e subordinatamente e-

splosive. Non vi è certezza sulla provenienza dei prodotti eruttati in questo periodo, che sono costituiti prevalentemente da piroclastiti affioranti nelle aree mediali e distali. Il più antico di questi depositi è quello delle Pomici di Codola (33 ka, Santacroce et al., 2008), che secondo Sulpizio et al. (2003) avrebbe una provenienza flegrea.

L'attività del Somma-Vesuvio è marcata da quattro grandi eventi pliniani: le eruzioni delle Pomici di Base, di Mercato, di Avellino e di Pompei. Ognuno di questi eventi ha determinato un collasso della struttura che ha contribuito alla genesi della caldera (Cioni et al., 1999), al cui interno si andrà a formare il cono vulcanico del Vesuvio dopo il 79 d.C. Le eruzioni pliniane del Somma-Vesuvio avvengono secondo uno schema tipico, caratterizzato da tre fasi principali (Santacroce et al., 2008). La prima è la fase di apertura, marcata dalla caduta di pomici e ceneri sottili. La seconda fase è quella pliniana vera e propria, caratterizzata dalla caduta di pomici e scorie disperse nella direzione dei venti dominanti. La terza fase è freatomagmatica, durante la quale si ha la messa in posto di depositi da caduta, di surge e di flussi piroclastici, accompagnati dal collasso calderico.

L'eruzione delle Pomici di Base (22 ka) è il primo evento i cui prodotti sono attribuibili con certezza al Somma-Vesuvio. Questa eruzione è considerata l'evento esplosivo più intenso, al quale è associato il maggiore collasso calderico. La sequenza dei prodotti emessi è costituita da un deposito basale di pomici grigio-bianche seguito da un deposito superiore di scorie nere (Zanchetta et al., 2004). Le pomici, molto vescicolari, hanno composizione trachitica e contengono fenocristalli di sanidino e clinopirosseno; le scorie hanno composizione latitica (Santacroce, 1987; Andronico et al., 1995; Bertagnini et al., 1998). Dopo questa eruzione l'attività riprende in posizione eccentrica, sia nel settore settentrionale (Vallone di San Severino e Vallone di Polleina) sia in quello meridionale (Camaldoli della Torre; Joron et al., 1987). Un secondo grande evento a carattere subpliniano, detto delle Pomici Verdoline (19 ka), chiude questo primo ciclo di attività.

L'attività riprende con l'eruzione pliniana delle Pomici di Mercato (8,9 ka). I prodotti di tale eruzione sono costituiti da strati ben classati di pomici chiare, altamente vescicolari e a composizione fonolitica, i cui minerali rappresentativi sono sanidino e clinopirosseno (Santacroce, 1987; Andronico et al., 1995). Dopo questa eruzione, il Somma-Vesuvio entra in una fase di riposo durante la quale non vi è evidenza di attività rilevante fino al successivo evento pliniano.

L'eruzione successiva è quella Pomici di Avellino (4,3 ka), durante la quale si ha un collasso della struttura che amplia la caldera formata dall'eruzione delle Pomici di Base (Cioni et al., 1999) e marca la transizione dalla fase pliniana a quella freatomagmatica. In corrispondenza di quest'ultima fase si ha un abbondante sviluppo di flussi piroclastici ( $1,0 \text{ km}^3$ ; Rolandi et al., 1993) dispersi verso NW, che hanno raggiunto distanze maggiori di 20 km dal centro eruttivo (Sulpizio et al., 2008).

Il deposito da caduta delle Pomici di Avellino è formato da uno livello basale di pomici bianche seguito da uno superiore di pomici grigie. Le pomici bianche, estremamente vescicolari, hanno una composizione fonolitica e contengono sanidino, clinopirosseno e biotite. Le pomici grigie, altamente vescicolari, hanno una composizione tefri-fonolitica e contengono gli stessi minerali delle pomici bianche (Andronico et al., 1995; Cioni et al., 2000).

Dopo l'eruzione delle Pomici di Avellino l'attività prosegue con una serie di eruzioni esplosive. Andronico e Cioni (2002) hanno identificato sei eventi principali. I primi due eventi sono caratterizzati da un'attività subpliniana debole, mentre gli altri quattro da attività stromboliana violenta. I prodotti di questi ultimi eventi non sono chiaramente distinguibili e potrebbero essere differenti unità dello stesso deposito (Rolandi et al., 1998). Tuttavia, l'ultimo di questi eventi potrebbe essere correlato a un evento del 217-216 a.C., riconosciuto con poca certezza solo su base storica (Stothers e Rampino, 1983).

L'eruzione di Pompei (79 d.C.) rappresenta l'ultimo evento pliniano del Somma-Vesuvio. Dalla descrizione dell'eruzione fatta da Plinio il Giovane nella lettera a Tacito, in accordo con Sigurdsson et al. (1982, 1985), si evince che la durata della fase pliniana non è durata più di 20 ore. La fase freatomagmatica che è seguita ha determinato il collasso della colonna e la formazione di flussi piroclastici ad alta energia e si è conclusa con il collasso calderico (Cioni et al., 1999). I prodotti da flusso affiorano abbondanti sulle pendici del vulcano ed in parte della piana che lo circonda. I prodotti da caduta comprendono un deposito basale di pomici bianche, seguito da un deposito di pomici grigie. Le pomici bianche sono estremamente vescicolari, a composizione fonolitica e contengono sanidino, clinopirosseno e biotite. Le grigie, contenenti gli stessi minerali, sono altamente vescicolari a composizione tefri-fonolitica (Sigurdsson et al., 1985; Cioni et al., 1995).

L'eruzione di Pompei ha probabilmente lasciato il sistema di alimentazione aperto per i successivi 2-3 secoli, durante i quali si sono avute emissioni di ceneri che hanno contribuito alla crescita iniziale del cono centrale intracalderico. Dopo un periodo di riposo, l'attività riprende nel 472 d.C con l'evento a più alta energia della storia recente del Vesuvio (eruzione di Pollena). I prodotti sono costituiti da depositi da flusso, che ricoprono solo le pendici occidentali e meridionali del vulcano, e da depositi da caduta. Essi mostrano una variazione composizionale da fonoliti leucitiche fino a fonotefriti leucitiche. I fenocristalli sono costituiti principalmente da leucite e clinopirosseno, cui si aggiungono subordinati sanidino e davyna; anfibolo e granato sono presenti solamente nelle pomici della parte basale (Santacroce et al., 2008).

Durante il medioevo, il cono del Vesuvio si è accresciuto in maniera discontinua, alternando periodi a condotto aperto con effusioni laviche, periodi di riposo ed esplosioni di moderata entità (Principe et al., 2004).

Nel dicembre del 1631 il Vesuvio si risveglia con un'eruzione subpliniana, caratterizzata principalmente da depositi da caduta e flussi piroclastici limitati ai fianchi occidentali e meridionali del vulcano, che hanno devastato diversi villaggi (Santacroce et al., 2008).

Dopo quest'ultima grande eruzione, il vulcano entra in un periodo di attività semi-persistente a condotto aperto, caratterizzato da una serie di eruzioni effusive ed esplosive a bassa energia, alternate a brevi periodi di riposo (da mesi fino ad un massimo di 7 anni, Santacroce et al., 2008). Ognuno di questi periodi di attività si chiude con un'eruzione a più alta energia (Eruzione Finale, Santacroce, 1987), di cui le più importanti sono quelle del 1822, 1906 e 1944. L'ultima eruzione ha segnato il passaggio ad uno stato di quiescenza a condotto ostruito caratterizzato da attività fumarolica, che perdura tuttora.

Dal punto di vista petrologico, i prodotti del Somma-Vesuvio mostrano affinità alcalino-potassica appartenenti a due serie magmatiche differenti. La prima è debolmente sottosatura (shoshonitica), i cui termini, corrispondenti alla serie KS (Conticelli et al., 2002; 2004) variano da K-basalti, latiti, fino a trachiti. La seconda serie è fortemente sottosatura con rocce appartenenti alla serie HKS, che variano da tefriti a fonoliti.

Per il Somma-Vesuvio è accettata, da diversi autori, un'ipotesi di evoluzione magmatica a sistema chiuso (cristallizzazione frazionata), con limitati processi di mixing (Civetta et al., 1991; Civetta e Santacroce, 1992; Cioni et al., 1999).

Secondo altri autori (Di Girolamo et al., 1979; Beccaluva et al., 1991; D'Antonio et al., 2007), i magmi di questo complesso vulcanico si sarebbero generati in una sorgente di mantello arricchita di elementi incompatibili derivanti dalla placca in subduzione.

Una vecchia teoria (Rittmann, 1933), ripresa anche recentemente (Iacono-Marziano et al., 2008), considerava i magmi della serie fortemente sottosatura di origine secondaria per contaminazione con le rocce carbonatiche, costituenti il basamento dell'edificio vulcanico del Somma-Vesuvio.

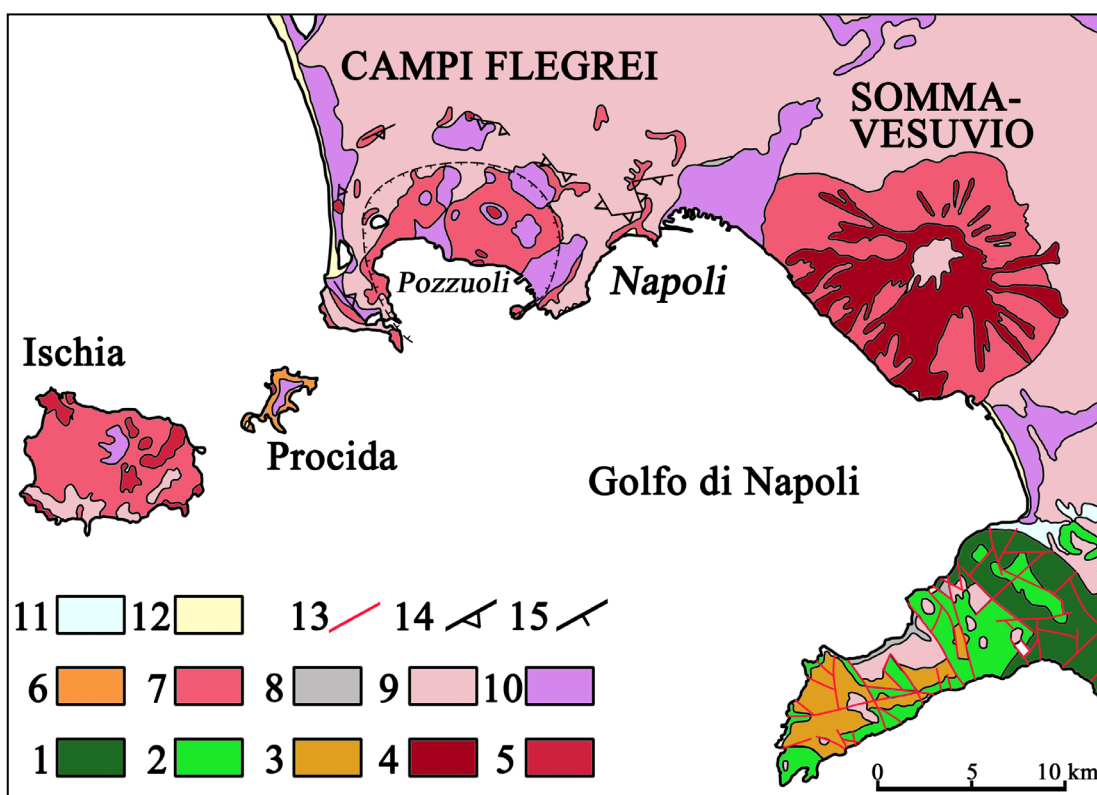


Figura 2.2 – Carta geologica del Golfo di Napoli con i distretti vulcanici dei Campi Flegrei e Somma-Vesuvio (Morra et al., 2010 modificato). 1 Carbonati di piattaforma (Cretaceo inf.-Lias); 2 Calcari a rudiste (Cretaceo sup.); 3 Depositi silicoclastici e carbonatici da pre- a tardo orogenici (Serravalliano-Langhiano sup.); 4 Lave ultrapotassiche (serie basanitico-leucitiche e leucititiche); 5 Lave potassiche (serie shoshonitiche); 6 Ialoclastiti; 7 Piroclastiti da flusso, surge e lahar; 8 Ignimbrite Campana; 9 Piroclastiti da caduta; 10 Depositi vulcano-sedimentari; 11 Detriti di falda cementati (Pleistocene sup.); 12 Spiagge e dune costiere (Olocene); 13 Faglie; 14 Limite della caldera dell'Ignimbrite Campana (Perrotta et al., 2006); 15 Limite della caldera del Tufo Giallo Napoletano (Scarpato et al., 1993).



### **2.3 Principali depositi argillosi dell'area campana**

Per gli scopi di questo lavoro saranno descritte solamente le unità e formazioni geologiche che comprendono al loro interno depositi argillosi di una certa entità o i cui materiali sono stati selezionati per la caratterizzazione.

I maggiori affioramenti di materiali argillosi si ritrovano associati ai depositi di bacino a sedimentazione prevalentemente silicoclastica. Fra questi vi sono le successioni preorogeniche di area oceanica (Unità Liguridi), quelle probabilmente deposte su crosta continentale/transizionale assottigliata (Sicilidi e Parasicilidi, Vitale et al., 2010b) e quelle del bacino lagonegrese; molte argille si trovano nelle successioni di *thrust-top*, sedimentati in bacini (*piggy-back*, *wedge-top*) i cui depositi sono in discordanza su successioni preorogeniche e di avanfossa. Depositi argillosi di minore estensione si trovano anche nei sedimenti alluvionali dei principali corsi d'acqua della regione, nei depositi gravitativi e nei suoli derivati dall'alterazione delle coltri piroclastiche.

#### **2.3.1 Depositi di bacino**

Nell'area campana affiorano numerose successioni bacinali posizionate principalmente lungo tutta catena appenninica. La posizione di questi domini paleogeografici e la genesi delle formazioni ad essi associate è attualmente ancora oggetto di dibattito. Per questo saranno prese in considerazione solamente le unità stratigrafico-strutturali più rappresentative per gli scopi di questo lavoro (fig. 2.3).

Partendo dalle unità di provenienza paleogeografica più interna si trovano quelle derivate da domini bacinali interni, in parte oceanici: Unità sicilidi e Unità liguridi. Queste sono state coinvolte dal trasporto orogenico nel Miocene inferiore e impilate a formare un prisma d'accrezione (Ciarcia et al., 2009; Vitale et al., 2010a). Le Unità sicilidi (Cretaceo sup.-Miocene inf.) sono costituite, dal basso in alto, da marne silicizzate e argilliti varicolori con frequenti intercalazioni di torbiditi calcaree. Le Unità Liguridi affiorano estesamente dal Cilento al confine calabro-Lucano. Esse comprendo, dal basso verso l'alto, quattro unità tettoniche: Unità del Frido, Mélange di Episcopia-S. Severino, Unità nord-calabrese, Unità dei «terreni ad affinità sicilide».

Le prime due unità sono affette da metamorfismo di alta pressione e temperatura molto bassa e affiorano solo al confine calabro-lucano (Bonardi et al., 2009).

L'Unità nord-calabrese è costituita dal basamento ofiolitico giurassico di Timpa delle Murge (non affiorante nell'area campana), seguito in successione dalle argilliti scure delle Crete nere, la cui deposizione sarebbe iniziata nel Giurassico superiore (Bonardi et al., 1988). Segue la Formazione del Saraceno (Eocene sup.-Aquitano) costituita da torbiditi calcaree spesso silicizzate, seguite da arenarie a matrice calcarea e peliti, che passano per alternanza alle arenarie del membro di Sovereto, interpretato come deposito d'avanfossa.

L'Unità dei «terreni ad affinità sicilide» presenta litologie simili sia a quelle delle Crete nere (argilliti scure) che a quelle delle Unità sicilidi (argille varicolori). Fra le altre litologie si trovano marne, spesso silicizzate con patine di manganese, calcari e calcari marnosi, arenarie micacee, calcareniti, brecciole a nummuliti e altri macroforaminiferi. L'età della formazione è compresa tra il Cretaceo superiore e l'Oligocene. Proseguendo verso le unità più esterne si incontrano quelle derivate dal margine continentale apulo. In queste unità si trovano molte successioni mesozoiche di piattaforma carbonatica, che spesso passano verso l'alto a depositi silicoclastici e argillosi d'età miocenica. Alcuni esempi sono forniti dalle arenarie torbiditiche e argille della formazione di Pietraroja (Unità Matese- M. Maggiore-Camposauro) e dalle arenarie di Nerano (Unità Picentini-Penisola sorrentina), in cui si ritrovano intercalazioni alloctone di argille varicolori (Sgrosso, 1998).

Fra le unità bacinali vere e proprie sono da menzionare l'Unità Lagonegro II – Unità di Frigento. Si tratta di una successione prossimale costituita alla base da argilliti, marne, diaspri, arenarie e siltiti (Formazione di Monte Facito), passanti a calcari e dolomie con liste e noduli di selce (Trias inf.-Lias). Seguono radiolariti, diaspri, marne e argilliti silicifere policrome (Scisti silicei) del Giurassico, passante verso l'alto ad argilliti, marne e calcilutiti del Cretaceo inferiore (Flysch Galestrino).

Segue una successione di risedimenti calcarei bioclastici con intercalazioni di argille e marne rosse e verdi (Flysch Rosso) del Cretaceo superiore-Langhiano, che passa verso l'alto alle quarzareniti del Flisch Numidico.

L'Unità Lagonegro I è una successione bacinale distale formata da calcari con selce e argilliti (Trias sup.-Retico), seguita da radiolariti, diaspri e argilliti silicifere policrome (Retico-Cretaceo inf.). Verso l'alto si passa alle argilliti e marne silicee del

Flysch Galestrino (Cretaceo) e infine alle calcareniti e calcilutiti, con intercalazioni di marne e argilliti silicifere rosse degli Scisti di Pecorone (Cretaceo sup.-Paleocene). L'Unità Dauna è composta alla base da alternanze di calcareniti, calcilutiti, argille e marne policrome dei Flysch della Serra Funaro (Oligocene sup.-Burdigaliano). Verso l'alto si trovano le calcareniti, calcilutiti, marne e argille marnose appartenenti ai Flysch di Faeto e le marne argillose del Toppo Capuana (Messiniano).

L'Unità del Vallone Toro è una successione bacinale del Tortoniano-Messiniano superiore, formata da argilliti e marne policrome con intercalazioni di calcilutiti e marne (Argilliti policrome del Torrente Calaggio).

Fra le unità di incerta attribuzione paleogeografica vi è l'Unità del Fortore. Si tratta di una successione bacinale interpretata come derivata dal bacino lagonegrese (Di Nocera et al., 2005) oppure riferibile al dominio sicilide (Castellano e Sgrosso, 2002). È costituita da argille marnoso-siltose, argilliti e marne grigie e policrome con intercalazioni di calcilutiti e calcareniti torbiditiche, talora con selce e diaspri, del Cretaceo superiore-Miocene inferiore (Formazione delle Argille Varicolori del Fortore). Verso l'alto si passa per eteropia alla Formazione di Corleto Perticara costituita da marne calcaree, marne e argille marnoso-siltose bruno grigiastre (Eocene sup.-medio). Ancora nella parte alta si trovano calcareniti, arenarie e areniti vulcanoclastiche riferibili alla Formazione di Paola Doce o a unità tipo *Tufiti di Tusa*, che verso l'alto passano con continuità al Flysch Numidico.

Altre successioni bacinali tipiche sono quelle di *thrust-top*. Con questa dizione si intendono successioni prevalentemente silicoclastiche sedimentate in bacini con caratteristiche e denominazioni diverse (*piggy-back*, *wedge-top*, intracatena, ecc.), i cui depositi sono in discordanza sulle unità preorogeniche e di avanfossa delle descritte in precedenza. A partire dalle successioni trasgressive sulle unità più interne si incontra il Gruppo del Cilento, poggiante in discordanza angolare sulle Unità Liguridi (Unità nord-calabrese, Unità dei terreni ad affinità sicilide). L'età dell'intera sequenza va dal Burdigaliano/Langhiano (Amore et al., 1988) fino al Tortoniano inferiore (Russo et al., 1995). Nella parte bassa si trovano le arenite e peliti torbiditiche della Formazione di Pollica, passanti verso l'alto alle torbiditi silico e calciclastiche della Formazione di San Mauro. Le due formazioni vengono sostituite lateralmente, verso sud, dalla formazione del Torrente Bruca, costituita da arenarie sottilmente stratificate, siltiti e argilliti, cui seguono conglomerati-arenacei. In questa formazione si in-

contrano due megastrati carbonatici correlabili con quelli analoghi delle formazioni di San Mauro e Albidona; quest'ultima sostituisce le formazioni precedenti nella zona lucana.

Fra le altre successioni di *thrust-top* da citare per gli scopi di questo studio vi sono i Flysch di Castelvete (Tortoniano sup.-Messiniano), formati da areniti con intercalazioni argilloso-marnose, con olistostromi di argille varicolori e olistoliti carbonatici (Critelli e Le Pera, 1995). Le Arenarie di Caiazzo (Messiniano inf.), che comprendono arenarie con intercalazioni di depositi caotici a elementi extrabacinali (olistostromi) costituiti da blocchi carbonatici (Sgrosso, 1998), argille scagliose e varicolori di probabile provenienza interna. L'Unità di Altavilla (Messiniano sup.-Pliocene inf.) composta da conglomerati, sabbie e argille con lenti di argille varicolori e livelli di risedimentazioni gessose; localmente l'unità comprende alla base la Formazione gessoso-solfifera (Messiniano sup.) costituita da argilliti, diatomiti, calcare evaporitico e gessi (Di Nocera et al., 1981). La successione del T. Braneta (Messiniano sup.-Pliocene inf.) con alla base sedimenti evaporitici passanti ad arenarie e conglomerati canalizzati in facies di lago-mare, sovrastati da argille varicolori risedimentate e da argille con microfaune di mare aperto, relativamente profondo della parte bassa del Pliocene inferiore (Ciampo et al., 1986). Le Molasse di Anzano (Messiniano sup.) formate da areniti quarzoso-feldspatiche e conglomerati con subordinate argille e siltiti (Matano, 2002)

Le successioni di *thrust-top* possono essere a loro volta ricoperte da depositi discordanti trasgressivi più recenti come quelli pliocenici dei bacini intra-appenninici, tradizionalmente riferiti all'Unità di Ariano (Bonardi et al., 2009) e in cui sono state distinte recentemente due unità (Amore et al., 1988; Ciarcia et al., 2003). La più antica è la Formazione della Baronìa (Pliocene inf.), che comprende conglomerati poligenici di ambiente alluvionale-deltizio; sabbie giallastre di ambiente costiero; siltiti e argille grigie di piattaforma neritica con intervalli torbiditici arenacei. Segue la Formazione di Sferracavallo (Pliocene med.-sup.) che include conglomerati poligenici di ambiente alluvionale-deltizio, arenarie ricche di gusci di molluschi, calcareniti bioclastiche, silt di ambiente da circolittorale a infralittorale, siltiti e argille grigio-azzurre di piattaforma neritica.

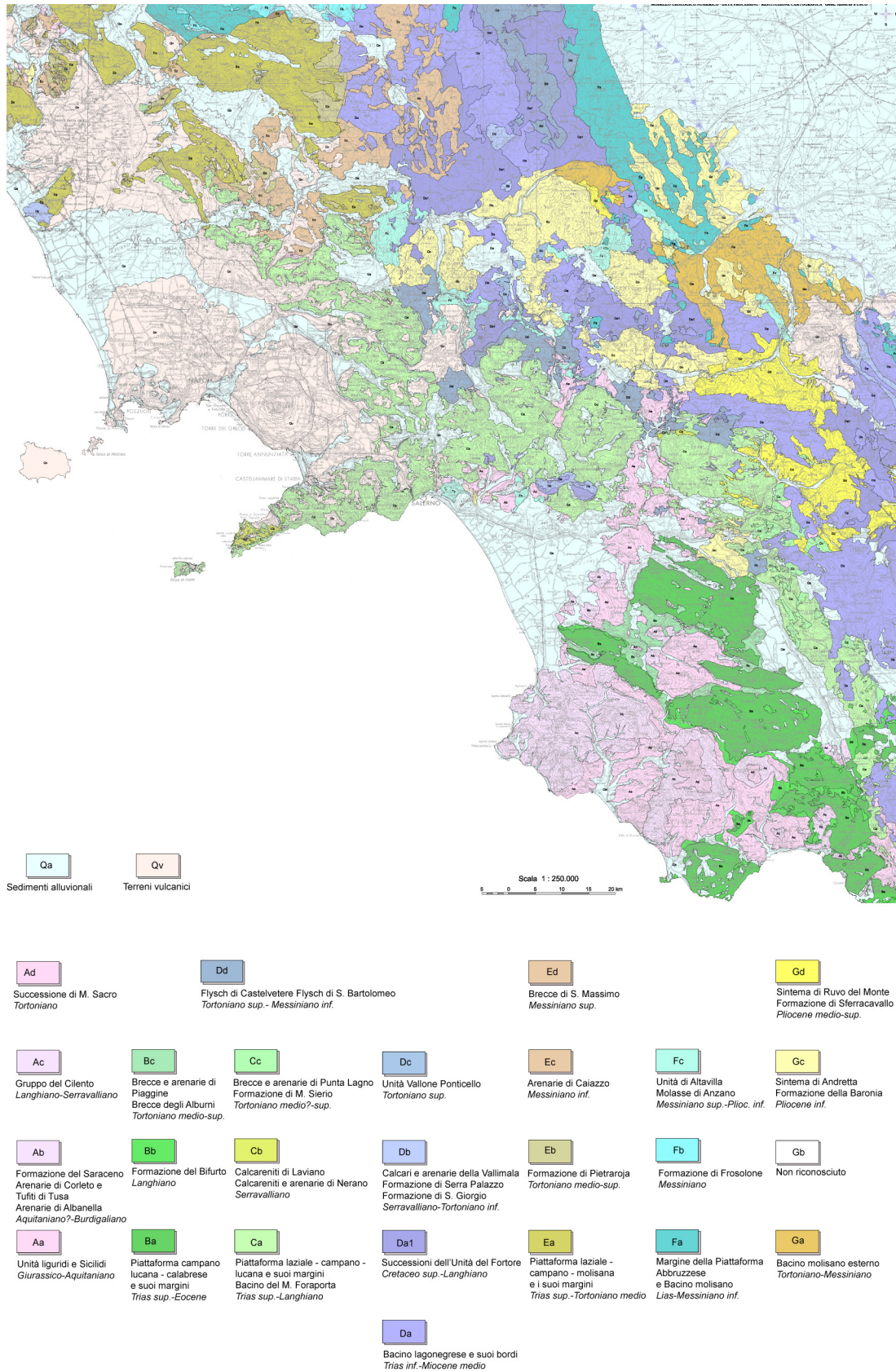


Figura 2.3 – Carta delle unità cinematiche dell’Appennino meridionale (Bonardi et al., 2009 modificato).

### **2.3.2 Sedimenti alluvionali**

Una buona parte di materie prime argillose si rinviene in sedimenti alluvionali e/o lacustri. Con ogni probabilità i sedimenti dei principali fiumi della Campania sono stati utilizzati in passato per produrre ceramica. Nella piana del fiume Volturno si ritrovano ancora oggi alcune cave sfruttate per prelevare argilla per vari scopi. Alcune cave si trovano presso Piana di Monteverna, in località La Starza. Nel fronte di scavo si osservano argille limoso-sabbiose giallastre, tendenti al grigio verso la base, in cui sono presenti numerosi gasteropodi polmonati e resti vegetali. Attraverso dei sondaggi realizzati per uno studio commissionato dal proprietario delle cave d'argilla (Ing. Salvatore Inero) si è rinvenuto uno strato di argilla e argilla limo-sabbiosa di colore marrone giallastro dello spessore di una decina di metri. A quattro metri di profondità si incontra un paleosuolo contenente laterizi d'epoca romana segno di una stasi nel processo di sedimentazione. A letto di questo livello si rinvengono comunque argille e argille limoso-sabbiose grigio azzurre, molto plastiche e ricche di materia organica (frammenti legnosi nerastri), che testimonierebbero un ambiente deposizionale di tipo lacustre con quote batimetriche variabili tali da favorire la deposizione di sabbie fini e argille (Tesi di Laurea di Immacolata Palmieri, 1998). In altri casi, come in località Selvitella, sedimenti simili a quelli di quest'ultimo livello sono stati trovati al di sotto dell'ignimbrite campana. Questi sono stati classificati come alluvioni antiche correlabili con un complesso sedimentario alluvionale (Celico et al., 1977).

Nella piana del Sele si ritrovano depositi lagunari, stagnali e palustri del Tirreniano (Brancaccio et al., 1986), costituiti da argille azzurre e grigie di laguna, a luoghi fossilifere, talora includenti limi torbosi (Tesi di Dottorato di Carmine Vitale, 2005).

In Cilento sono state utilizzate, fino al secolo scorso, per la produzione di laterizi argille alluvionali, sia del fiume Testene presso Agropoli sia del fiume Alento, la cui foce si trova in prossimità della zona archeologica di Velia. In particolare, nella valle dell'Alento, presso la confluenza con il fiume Palistro, affiorano due livelli di argille separate da un paleosuolo (Cinque et al., 1995): il primo tardo pleistocenico (Argille Superiori I), il secondo olocenico (Argille Superiori II). Il ritrovamento nel paleosuolo di frammenti ceramici attribuibili, con buona probabilità al VI sec a.C., assieme alla presenza di un livello di sabbie vulcaniche ascrivibili all'eruzione vesuviana del

79 d.C. nelle argille superiori II, testimonierebbero la persistenza d'un ambiente lacuo-palustre almeno fino all'epoca romana imperiale (Cinque et al., 1995).

### **2.3.3 Accumuli gravitativi e coltri di copertura**

Molti terreni argillosi affioranti in Campania si trovano in accumuli gravitativi di vario tipo (colluvioni, *debris flow*, ecc.) presenti generalmente ai piedi dei versanti. Questi depositi, frequentemente rimaneggiati, contengono quantità variabili di frazione argillosa e, spesso, frammenti litoidi di più grandi dimensioni (ciottoli, ghiaia). Alcuni depositi sono rappresentati da suoli in cui la componente argillosa è in quantità sufficiente a conferire la giusta plasticità per l'impasto. Questi materiali sono quasi sempre di colore bruno e contengono frequenti resti vegetali e materia organica.

Un altro tipo particolare di materia prima argillosa è costituito da materiali piroclastici parzialmente argillificati, che si rinvengono talvolta nelle coltri di copertura delle aree circostanti i vulcani della Campania. Anche in questo caso può trattarsi di accumuli detritici rimaneggiati (lahar) o di suoli di natura vulcanica. Nell'area vesuviana molti di questi depositi sono rappresentati da piroclastiti precedenti il 79 d.C. Generalmente si presentano addensati e massivi per alterazione spinta (argillificazione); contengono frequenti pirosseni, scorie e pomici molto alterate, di colore grigio e subarrotondate. Gli accumuli presenti nelle zone montane contengono frequenti frammenti carbonatici del substrato o, nel caso della Penisola sorrentina, anche frammenti arenacei derivanti dalle formazioni mioceniche. La tessitura è generalmente limoso-argillosa, debolmente sabbiosa, il colore va dal giallo-ocra al bruno-rossiccio scuro.

#### ***2.4 Sabbie costiere del golfo di Napoli***

Al fine di evidenziare le caratteristiche minero-petrografiche dei possibili additivi utilizzati nelle produzioni ceramiche dell'area napoletana sono stati realizzati campionamenti di sabbie della linea di costa che va da Castellammare di Stabia fino a Cuma.

Le sabbie appartengono a depositi di spiaggia e di duna attuali, sono costituite da una composizione simile a quella delle litologie prossime al luogo di sedimentazione.

Le sabbie della fascia costiera da Castellammare di Stabia fino a Torre Annunziata sono vulcanoclastiche e presentano un tipico colore scuro. I costituenti principali sono clinopirosseno, sanidino, plagioclasio, biotite e raro granato. Sono presenti anche scorie leucititiche e subordinate pomici. I sedimenti della zona di Castellammare contengono anche frammenti carbonatici provenienti dai massicci della Penisola sorrentina.

Le sabbie della costa flegrea sono anch'esse costituite da vulcanoclasti e presentano colore grigio scuro. I costituenti sono principalmente sanidino, clinopirosseno e biotite; si trovano anche scorie trachitiche e pomici. Fanno eccezione le sabbie prelevate a nord di Cuma, che presentano colore giallastro e sono costituite in prevalenza da quarzo e calcite con subordinato feldspato e mica. Una composizione dovuta, con ogni probabilità, ai sedimenti trasportati dal fiume Volturno, che sfocia a poca distanza.



Capitolo III  
**LA STORIA E I CAMPIONI**

### 3.1 Centri produttivi campani

La Campania è nota come una delle regioni con la più alta concentrazione di aree archeologiche e di insediamenti di notevole importanza. La regione, molto ambita per la fertilità della sua terra e la presenza di porti naturali, è stata abitata fin dalla preistoria e colonizzata a più riprese dalle popolazioni italiche d'origine osca e da quelle ben note della Magna Grecia, fino ad arrivare alla dominazione da parte dei Romani. Anche se la convivenza non era sempre facile, i contatti fra le varie popolazioni erano frequenti. Le grandi vie di comunicazione terrestri collegate agli importanti porti della regione favorivano gli scambi commerciali con tutta l'area mediterranea. La ceramica è stata sicuramente il prodotto dalla maggiore diffusione. I manufatti, sia locali che importati, ritrovati nei siti archeologici sono innumerevoli e anche i fondali marini in corrispondenza delle antiche rotte di navigazione sono disseminati di frammenti di anfore da trasporto.

In Campania sono numerosi i centri produttivi riconosciuti attivi in varie epoche ed enumerarli tutti sarebbe difficile e lontano dagli scopi di questo lavoro di tesi.

Fra le produzioni ceramiche più diffuse vi sono quelle della Baia di Napoli. Si va dalle più antiche, d'età preistorica, appartenenti alla cultura del Gaudo della Penisola Sorrentina (Livadie, 1990) fino alle più note produzioni di Ischia. L'isola è ritenuta essere uno dei maggiori centri produttivi d'età ellenistica del Mediterraneo soprattutto di anfore greco-italiche destinate al trasporto del vino (Olcese, 2004). Anche lungo la costa, nell'area dei Campi Flegrei, vi erano fabbriche ceramiche. Fra le produzioni ceramiche già caratterizzate vi sono quelle ritrovate a Cuma durante gli scavi effettuati dal *Centre Jean Bérard*. Si tratta di numerosi frammenti di ceramica da cucina e a vernice rossa interna del periodo a cavallo fra il I sec. a.C. e il I sec. d.C. (De Bonis et al., 2009) e di ceramica bizantina (Grifa et al., 2008). Una tipo di ceramica molto diffusa nella zona in epoca romana è la produzione A di Terra Sigillata tripolitana, che si ritiene essere prodotta nell'area della Baia di Napoli (Soricelli, 1994). Anche la stessa Napoli possedeva un quartiere artigianale: il ritrovamento di due officine di Campana A in pieno centro storico (una sotto Corso Umberto, l'altra presso Vico S. Marcellino) è la dimostrazione del fatto che gli ateliers produttivi erano situati nel pieno centro della città, nelle vicinanze di un porto importante (Laforgia, 1988; Guerrini e Mancini, 2007). Nella zona di Napoli sono state attive officine anche in

epoche più recenti; ne sono un esempio i prodotti d'età tardo antica rinvenuti a Napoli (Carsana, 1994) e a Miseno (Grifa, 2005). Scarti di fornace testimoniano l'esistenza di officine attive nella città antica di Pompei (Cavassa, 2009; Grifa e Morra, 2009), mentre nel sito di Via Lepanto, è attestata una produzione tardo antica costituita principalmente da ceramica a vernice rossa e da cucina: un esempio della rioccupazione dell'area dopo la grande eruzione del 79 d.C. (De Carolis et al., 2009).

Altri centri produttivi di una certa rilevanza erano nella zona del casertano e in particolare nella valle del Volturno, in cui sono presenti numerosi affioramenti argillosi. Presso l'antico insediamento di *Cales*, nella zona di Calvi Risorta, si producevano soprattutto ceramiche a vernice nera e terra sigillata (Langella e Morra, 2001; Pedroni e Soricelli, 1996). Antiche fornaci sono state rinvenute sia nella valle del Volturno, presso l'antico insediamento romano di *Trebula* (Livadie, 1994) e a Pontelatone (Chiosi et al., 1993a), sia a Rocca d'Evandro, lungo il corso del Garigliano (Chiosi et al., 1993b). Reperti ceramici di probabile fabbricazione locale sono stati ritrovati durante gli scavi eseguiti ad Alife (Lista, 1990) e ad Alvignano nei pressi dell'antica *Compulteria* (Chiosi et al., 1993c).

Nel Sannio vi sono altri centri produttivi attestati anche grazie alla presenza di estesi affioramenti argillosi. L'ubicazione degli insediamenti lungo le importanti direttrici romane (Via Appia e Via Traiana), che attraversavano la dorsale appenninica, agevolava la circolazione dei prodotti ceramici fino a periodi relativamente recenti. Un esempio è fornito dalle produzioni di ceramica comune dipinta di età tardo antica di *Caudium* (De Bonis et al., 2010) e da quelle altomedioevali (Lupia, 1998) e medioevali (Grifa et al., 2006) di Benevento.

Presso Salerno è da menzionare il sito di Fratte, un insediamento etrusco-campano (Greco e Pontrandolfo, 1990) situato lungo quella via naturale che metteva in comunicazione la piana di Pontecagnano (antica Picentia) e Paestum con la pianura che gravita su Capua (Avallone, 2007).

Anche lungo la costa cilentana sorgevano centri produttivi. I maggiori erano situati nei pressi delle colonie magno greche di Paestum e Velia (Gassner et al., 2003), mentre nell'entroterra, presso l'insediamento di Moio della Civitella, è stato ritrovato un vasto repertorio di materiali ceramici prodotti nell'area cilentana.

### 3.2 La scelta dei campioni

Una delle difficoltà maggiori che si incontrano durante uno studio archeometrico è l'individuazione dei luoghi di raccolta delle materie prime argillose e degli additivi. A maggior ragione nell'area campana questo compito è ancora più complesso a causa della grande quantità di ritrovamenti ceramici. La maggior parte delle produzioni campane si distinguono dal punto di vista petrografico per la presenza di inclusi vulcanici costituiti dai prodotti provenienti da centri eruttivi del margine tirrenico (Somma-Vesuvio, Campi Flegrei, Ischia, Roccamonfina). Se da un lato la presenza di questo tipo di inclusi è un ottimo indicatore di provenienza per le ceramiche campane, dall'altro la composizione degli impasti non sempre corrisponde a quella delle materie prime disponibili in prossimità delle zone di ritrovamento. Talvolta, gli affioramenti argillosi mancano o non sono di facile localizzazione. È questo il caso delle numerose produzioni di ceramiche da fuoco della Baia di Napoli, un'area in cui non vi sono evidenze di affioramenti argille non calcaree adatte alla realizzazione di questo tipo di prodotti.

Per l'individuazione degli affioramenti argillosi sono state utilizzate informazioni tratte dalla cartografia e dalla letteratura geologica. La scelta delle materie prime da campionare è stata attuata tenendo in conto la vicinanza dei depositi argillosi ai principali insediamenti archeologici e alle antiche vie di comunicazione (Fig. 3.1) nonché considerando fonti storico-archeologiche. Per affinare la ricerca sono state raccolte ulteriori notizie attraverso la comunicazione orale degli operatori del settore ceramico dei numerosi centri manifatturieri attuali della regione o della popolazione locale.

In Campania affiorano varie tipologie di argilla più o meno adatte alla lavorazione di prodotti ceramici. Le più comuni affiorano nell'area appenninica, in cui prevalgono depositi bacinali, che vanno dal Cretaceo al Miocene, appartenenti a unità derivate da domini interni (Unità Sicilidi), dal margine continentale apulo (Unità Lagonegresi) o da successioni di *thrust-top*. Il settore più esterno della catena è ricco di argille plioceniche dei bacini intra-appenninici tradizionalmente riferiti all'Unità di Ariano.

La maggior parte di argille di questo tipo si trova nelle provincie di Caserta, Benevento e Avellino, dove l'abbondanza di depositi argillosi fa sì che essi siano sfruttati ancora attualmente per produzioni ceramiche sia artigianali che industriali.

In provincia di Caserta si trovano molti affioramenti di argille bacinali nelle vicinanze delle principali aree archeologiche della zona: Alvignano, Pontelatone, Rocca d'Evandro e Calvi Risorta (l'antica colonia romana *Cales*). Altre argille, appartenenti alle unità di Altavilla e Villamaina, affiorano nella zona di Ailano, dove erano utilizzate in epoca borbonica per la fabbricazione di tegole (coppi). Nell'area archeologica di Treglia (antica *Trebula*) si trovano lembi di argille come intercalazioni nelle Arenarie di Caiazzo.

Un altro tipo di argilla utilizzabile per produrre ceramica è quella alluvionale che si deposita lungo i corsi d'acqua. Nella piana del Volturno, un'area d'importanza archeologica, si trovano depositi alluvionali olocenici d'origine fluviale, alcuni di questi ancora sfruttati attualmente come a Piana di Monte Verna.

Nell'area campana vi è un ulteriore tipo di materia prima argillosa derivata dall'alterazione di piroclastiti in suoli vulcanici. Si tratta di un materiale dotato di scarsa plasticità, ma che per le sue caratteristiche meccaniche e la sua composizione non calcarea è particolarmente adatto per la produzione di ceramica da fuoco. Ancora attualmente a Cascano di Sessa Aurunca, nella area del vulcano di Roccamonfina, si utilizzano queste piroclastiti alterate per la produzione artigianale di pentole e tegami.

Nel Sannio sono presenti estesi affioramenti di argille grigio-azzurre plioceniche ascrivibili al membro pelitico-arenaceo dell'Unità di Ariano. Un esempio importante è dato dai depositi che si trovano sulla collina di Gran Potenza a Benevento e presso Montesarchio (antica *Caudium*), entrambi sfruttati sia per realizzare ceramiche artigianali che per la produzione industriale di laterizi. Altri depositi argillosi, ascrivibili sia all'Unità di Ariano che alle Unità Sicilidi, affiorano a perdita d'occhio nella valle del fiume Miscano, in cui un tempo passava la Via Traiana, che giungeva fino alla costa adriatica.

Anche in Irpinia vi sono numerosi depositi di argille grigio-azzurre dell'Unità di Ariano come quelli affioranti nella valle dell'Ufita e dell'Ofanto. In questa zona si trovano vari centri dove tuttora esiste una tradizione ceramica come a Calitri e Ariano Irpino. Altri depositi argillosi tipici dell'area irpina sono rappresentati dalle Argille Varicolori. Queste argille si rinvencono spesso sovraconsolidate o in depositi gravitativi come nella zona di Bisaccia (Di Pierro e Moresi, 1985).

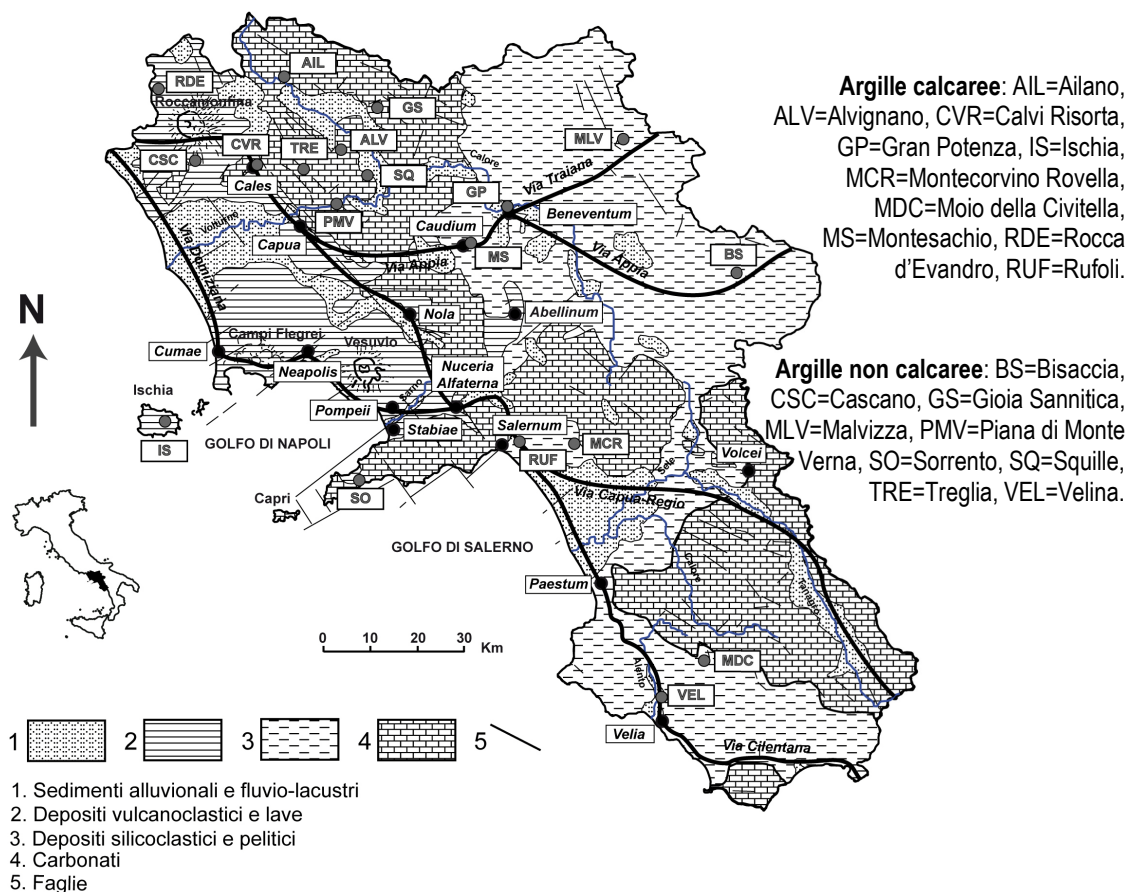
In provincia di Salerno vi sono alcuni affioramenti d'argille e argille siltose mioceniche appartenenti all'Unità del bacino di Salerno-Montecorvino. Un grande affioramento si trova presso la frazione Ogliara di Salerno, in una zona molto vicina all'antico insediamento etrusco-campano di Fratte. Il deposito si ritiene sia stato sfruttato fin dall'antichità fino a diventare il centro di rifornimento storico per la celebre ceramica artistica vietrese. Attualmente quest'argilla è utilizzata per la fabbricazione di pregiati pavimenti in cotto realizzati con antichi metodi artigianali. Anche nella zona di Montecorvino Rovella esiste una grande cava sfruttata per l'estrazione di queste argille destinate all'industria ceramica.

Il Cilento possiede numerosi affioramenti argillosi sia di tipo alluvionale sia ascrivibili alle successioni bacinali dei domini interni. Ad Agropoli e nella località Velina nella piana del fiume Alento, le argille alluvionali erano utilizzate fino a tempi recenti per la produzione di laterizi. Altre argille, invece, si trovano spesso in depositi localizzati come intercalazioni in formazioni mioceniche trasgressive o in accumuli caotici derivanti dalla disgregazione del substrato pelitico-arenaceo. Piccoli affioramenti si trovano zona di Capaccio o nell'entroterra presso Castel San Lorenzo dove sono utilizzati per la realizzazione di pignatte e tegami. In prossimità delle aree archeologiche di Velia e di Moio della Civitella si trovano locali depositi di argille, adoperate da alcuni artisti del luogo per modellare oggetti o realizzare ingobbi come rivestimento per le ceramiche.

La provincia di Napoli presenta pochi affioramenti cartografati. Fra questi vi sono le argille siltose della formazione di Colle Jetto (Auct.) sull'isola d'Ischia e piccoli affioramenti di argille intercalate in formazioni mioceniche in Penisola Sorrentina. Come già detto in precedenza, l'isola d'Ischia è stata uno dei centri produttivi più importanti della Baia di Napoli d'età ellenistica, in cui ancora oggi si conserva una tradizione ceramica. Nonostante l'origine vulcanica dell'isola, le argille di Ischia si trovano intercalate a siltiti e arenarie in un deposito sedimentario tardo-pleistocenico d'ambiente marino (Vezzoli, 1988). Si tratta di argille calcaree contenenti microfossili carbonatici, inclusi vulcanici e piccoli cristalli di quarzo. Ed è proprio per la presenza di quarzo che, con ogni probabilità, molti dei manufatti d'uso comune circolanti nell'area della Baia di Napoli, contenenti inclusi quarzosi, sono stati prodotti con argille ischitane.

Le altre materie prime presenti nella zona di Napoli sono rappresentate dai numerosi suoli costituiti dalle coltri piroclastiche parzialmente argillificati che ricoprono le valli e i monti della zona. Come detto in precedenza questo materiale, per le sue caratteristiche, è utilizzato per la produzione di ceramica da fuoco e, quasi certamente, lo era anche in passato. La bassa conducibilità termica fa sì che il calore si mantenga costante e si trasferisca lentamente al cibo permettendone una buona cottura (Cuomo di Caprio, 2007). Attualmente in Penisola Sorrentina si adopera questa argilla per la produzione di mattoni destinati alla costruzione di forni per pizzerie.

La carenze delle informazioni esistenti nella letteratura scientifica e i motivi sopra elencati hanno portato alla scelta delle argille della Penisola Sorrentina e di Ischia per la realizzazione di repliche ceramiche. Tali repliche sono state realizzate riproducendo, fin dove è stato possibile, le antiche tecnologie di preparazione degli impasti.



**Figura 3.1 - Punti di campionamento delle materie prime argillose con le principali informazioni geologiche, i maggiori siti archeologici e antiche vie di comunicazione.**

### *3.3 Esempi di produzioni ceramiche artigianali attuali*

In Campania esiste una diffusa tradizione ceramica, sia artigianale che artistica. Fra i centri di maggiore importanza ricordiamo Vietri sul Mare, Cerreto Sannita e Calitri, noti soprattutto per le ceramiche artistiche; in altri centri invece si possono trovare ancora artigiani che utilizzano le antiche tecnologie e le argille locali per produrre ceramiche per usi comuni. La pratica di utilizzare argille locali è diventata infatti molto rara: attualmente la maggior parte degli artigiani e artisti preferiscono comprare argille già trattate e pronte all'uso piuttosto che utilizzare quelle del territorio, la cui preparazione sarebbe laboriosa e poco economica. Nonostante ciò, l'utilizzo delle materie prime locali, scelte e lavorate con la perizia acquisita di generazione in generazione, rende i prodotti unici e, spesso, di alto valore commerciale.

I metodi riportati in seguito sono degli esempi di come si realizzano, ancora oggi in Campania, prodotti ceramici a partire dalla preparazione dell'argilla fino alla cottura, come spiegato dai diretti esecutori nel corso di interviste orali e visite ai laboratori.

Nella zona di Salerno, presso la frazione Rufoli, si conserva una tradizione ceramica molto antica, probabilmente ereditata dagli Etruschi che abitavano nel vicino sito di Fratte. La presenza di un grande affioramento di argille mioceniche ascrivibili all'Unità del bacino di Salerno-Montecorvino e l'esistenza di vie di comunicazioni terrestri e marittime, hanno fatto sì che nella zona si sviluppassero vari opifici per la produzione di ceramica. Non è un caso se nella vicina Vietri sul Mare si è preservata una tradizione ceramica, alla quale ha sicuramente contribuito la presenza dei banchi d'argilla della zona di Rufoli (Persico, 2000). Le fornaci di Rufoli erano note soprattutto per la produzione di piastrelle, dette in gergo "riggiole", usate per rivestire i pavimenti dei palazzi nobiliari e delle chiese. Non vi è una data precisa della comparsa delle fornaci nella zona, ma sicuramente queste sono state attive negli ultimi cinquecento anni. Un atto notarile conservato presso la Badia di Cava de' Tirreni, recita l'impegno assunto il 10 Agosto del 1476 dal Mestro de' cotto de Martino Carlo a consegnare 1000 coppi e tegole "bene fulcitas" dalla sua fornace in Rufoli a Ruggi Felice di Salerno.

Oggi, della varie officine esistenti in passato, è rimasta attiva solamente la "Cotto Rufoli" dei fratelli De Martino, che producono pavimenti in cotto con l'argilla prele-



vata nella cava di loro proprietà. In questo opificio viene rispettato passo passo l'antico metodo di produzione delle "riggiole". L'argilla è lasciata stagionare all'aperto per almeno due anni, sfruttando l'azione chimico-fisica degli agenti atmosferici, per esempio per allontanare i sali che comprometterebbero la qualità del prodotto finale o migliorarne la plasticità attraverso lo sviluppo di colloidali organici (Cuomo di Caprio, 2007). Dopo questa fase l'argilla viene impastata in un impianto e corretta, generalmente attraverso l'aggiunta di sabbia o un altro tipo di argilla. A questo punto si preparano le mattonelle formate in stampi di legno, rifilate a mano ed essiccate al sole prima di essere avviate a cottura. Le fornaci sono alimentate con fascine di legna dai fornaciai in modo da raggiungere la temperatura di circa 950°C. Per garantire una buona cottura questa temperatura deve essere mantenuta costante per tutto il tempo necessario. Per far questo i fornaciai osservano il colore delle fiamme e alimentano di tanto in tanto la camera di combustione della fornace, la cui ossigenazione è favorita dal vento "napolitano" che spira nella valle. Questa fase dura circa due giorni, dopodiché se ne devono attendere altri cinque per il raffreddamento. Una volta terminata la cottura le "riggiole" vengono squadrate con uno scalpello. Il caratteristico suono limpido prodotto dai colpi è segno che la cottura delle piastrelle è avvenuta con successo.

A Cascano di Sessa Aurunca, in provincia di Caserta, si fabbricano pentole cotte ancora in fornace a legna (fig. 3.2a). Queste stoviglie, dette in termini dialettali "tiani" (tegami) e "rogagne" (stoviglie a invetriatura trasparente), sono realizzate con una materia prima argillosa locale derivata dall'alterazione dei suoli piroclastici del vulcano di Roccamonfina. Un'argilla che, come detto in precedenza, risulta particolarmente adatta alla produzione di ceramica da fuoco. La scelta della materia prima più adatta è frutto dell'esperienza tramandata dagli artigiani del luogo. Questi, secondo la spiegazione fornita da Francesco Di Cresce delle "Terrecotte Vellone", selezionano l'argilla migliore nella parte più profonda di scavi eseguiti occasionalmente per la realizzazione di fondazioni per edifici o per opere di altro tipo. Tale materiale, generalmente di colore rossastro, contiene numerosi inclusi cristallini di dimensioni sabbiose e materia organica vegetale. L'argilla, prelevata in grosse quantità per fornire una provvista duratura, è poi conservata all'ombra (Fig. 3.2b). A seconda delle necessità un certo quantitativo di materiale è avviato alla preparazione per renderlo lavorabile. La procedura più moderna, che consente un allontanamento spinto della

frazione sabbiosa, prevede una preparazione meccanica con una macchina che smiuzza il materiale e crea una sospensione acquosa in vasca. Dopo decantazione l'argilla liquida (barbottina) è pompata all'interno di una filtropressa (Fig. 3.2c), costituita da una serie di telai di ghisa muniti di filtri di tela. L'argilla liquida, in pressione, passando attraverso i filtri perde l'acqua in eccesso. Si ottengono dei dischi di argilla che sono ulteriormente trattati in una macchina impastatrice e degassatrice, in cui il materiale viene omogeneizzato eliminando l'aria. Un'altra procedura, in uso fino agli anni '60 del secolo scorso, consisteva nel macinare l'argilla in un mulino, impastarla con acqua e creare dei pani d'argilla estrusa. Ciò non permetteva il completo allontanamento della frazione sabbiosa, rendendo l'impasto probabilmente molto più simile a quello prodotto in epoca greco-romana.

La materia prima, trattata secondo il metodo attuale, è dotata di scarsa plasticità quindi la foggatura si esegue a stampo tramite una pressa. Quest'argilla è utilizzata solamente per la produzione della parti che saranno al contatto col fuoco durante l'utilizzo; per la fabbricazione dei coperchi che, data la forma piatta, si romperebbero durante la pressatura, la materia prima locale viene miscelata con una piccola parte (~10%) di argilla più grassa.



**Figura 3.2** – Cascano di Sessa Aurunca, fornace “Vellone”. a) Fornace con tegami in cottura. b) argilla in deposito. c) Filtropressa.

Nel comune di Sant’ Agnello, in penisola Sorrentina, si producono mattoni destinati al rivestimento di forni a legna per la cottura dei cibi, generalmente pizze. Secondo Attilio Massa dei “Forni Aversa” la produzione di questo tipo di mattoni nella zona risale, come gli ricordava il nonno, ad almeno 200 anni e le tecniche sono rimaste pressoché immutate. La materia prima è costituita da una piroclastite argillificata, di colore bruno, contenente numerose pomice e alcuni frammenti di rocce arenitiche. Il materiale è prelevato nei livelli profondi di suolo in occasione di scavi per fondazioni eseguiti nella zona che va da Maiano ai Colli di Fontanelle. L’argilla viene immagazzinata in un deposito al chiuso (Fig. 3.3a) e di volta in volta avvia alla preparazione. Il procedimento è molto semplice. La materia prima viene impastata con acqua in una molazza (Fig. 3.3b), che permette di disgregare gli inclusi di dimensioni eccessive. Una volta pronto l’impasto viene lasciato riposare prima di essere formato in stampi di legno a cornice. L’argilla è compressa con le mani negli stampi posizionati sul pavimento, i quali sono stati preventivamente inumiditi e copersi di sabbia per facilitare il distacco delle forme. Dopo circa un mese di essiccazione naturale (Fig. 3.3c) i mattoni crudi sono caricati nella fornace (Fig. 3.3d) ali-

mentata a legna e cotti alla temperatura di circa 800 °C per circa sette ore. I mattoni finiti sono noti per le loro caratteristiche di refrattarietà e vengono esportati per la fabbricazione di forni di importanti pizzerie italiane e estere.



**Figura 3.3 – Forni “Aversa” a Sant’Agnello. a) Materiale argilloso in deposito. b) Molazza per la preparazione dell’impasto. c) Mattoni in essiccazione. d) Fornace con mattoni in attesa di cottura.**

Capitolo IV  
**MATERIALI**

#### *4.1 Materie prime argillose*

I materiali argillosi campionati per questo lavoro sono stati scelti tenendo in conto la loro vicinanza ai principali insediamenti archeologici e alle antiche vie di comunicazione, nonché considerando fonti storiche e archeologiche. Per l'individuazione degli affioramenti è stata utilizzata la cartografia e la letteratura geologica a disposizione. Inoltre, durante l'esplorazione del territorio nei luoghi prescelti, sono state raccolte ulteriori informazioni dagli operatori del settore ceramico, da geologi professionisti e, non ultimo, dalla popolazione locale.

Tutti i punti di campionamento sono stati geolocalizzati tramite GPS, descritti e fotografati. I materiali argillosi sono stati scelti considerando anche le eventuali variazioni all'interno dei depositi. Per ciascun campione sono stati raccolti circa dieci kg di materiale; nel caso dei materiali destinati alla realizzazione delle repliche la quantità prelevata è maggiore (circa 70 kg). Su tutti i 34 campioni di argille (tab. 4.1) sono state effettuate analisi chimiche (XRF) e analisi mineralogiche (XRD) sul campione tal quale; su 24 campioni sono state effettuate anche analisi della sola frazione argillosa. Inoltre, su nove campioni ritenuti più rappresentativi, sono state effettuate prove di laboratorio per studiarne le caratteristiche geomeccaniche.

Tabella 4.1 – Luogo di campionamento delle argille e analisi effettuate.

Campione	Località	Chimica (XRF)	Mineralogica (XRD)		Parametri geomeccanici
			t.q.	A.O.	
AIL1	Ailano (CE)	x	x	x	
ALV1	Alvignano (CE)	x	x		
ALV2	Alvignano (CE)	x	x	x	
BS1	Bisaccia (AV)	x	x	x	x
BS2	Bisaccia (AV)	x	x	x	
BS3	Bisaccia (AV)	x	x	x	
CSC1	Cascano (CE)	x	x	x	x
CVR1	Calvi Risorta (CE)	x	x		
CVR2	Calvi Risorta (CE)	x	x	x	x
GP1	Gran Potenza (BN)	x	x	x	
GP2	Gran Potenza (BN)	x	x	x	
GS1	Gioia Sannitica (CE)	x	x	x	
IS1	Ischia (NA)	x	x	x	
IS2	Ischia (NA)	x	x	x	
IS3	Ischia (NA)	x	x	x	
IS4	Ischia (NA)	x	x	x	
IS5	Ischia (NA)	x	x	x	
IS6	Ischia (NA)	x	x	x	x
MCR1	Montecorvino Rovella (SA)	x	x		
MDC1	Moio della Civitella (SA)	x	x	x	x
MDC2	Moio della Civitella (SA)	x	x		
MLV1	Malvizza (AV)	x	x	x	
MS1	Montesarchio (BN)	x	x	x	
MS2	Montesarchio (BN)	x			x
PLT1	Pontelatone (CE)	x	x		
PMV1	Piana di Monte Verna	x	x		
PMV2	Piana di Monte Verna (CE)	x	x	x	x
RDE1	Rocca di Evandro (CE)	x	x		
RUF1	Ogliara (SA)	x	x	x	x
RUF2	Ogliara (SA)	x	x	x	
SO1	S. Agnello (NA)	x	x	x	x
SQ1	Squille (CE)	x	x		
TRE1	Treglia (CE)	x	x	x	
VEL1	Velina (SA)	x	x	x	

## 4.2 Additivi

Gli additivi sono stati campionati per confrontare le loro caratteristiche mine-ro-petrografiche con quelle dei degrassanti utilizzati nelle produzioni ceramiche, in particolare quelle dell'area napoletana. I 15 campioni raccolti (tab. 4.2) sono costituiti da materiale sciolto, rappresentati da sabbie della linea di costa che va dal litorale presso Cuma fino a Castellammare di Stabia (fig. 4.1). La composizione mineralogico-petrografica delle sabbie è stata studiata tramite osservazioni in sezione sottile e analisi di tipo mineralogico (XRPD). Sul campione scelto come additivo (AQM2) per la realizzazione delle repliche ceramiche è stata effettuata anche l'analisi chimica (XRF).

**Tabella 4.2 – Campioni di sabbie costiere del golfo di Napoli**

	<b>Sigla</b>	<b>Lat. (N)</b>	<b>Long. (E)</b>	<b>Località</b>
1	CUM1	40° 49' 50.0"	14° 02' 55.4"	A sud del Monte di Cuma
2	TG1	40° 48' 41.1"	14° 02' 44.2"	Torregaveta
3	AQM1	40° 47' 42.6"	14° 02' 39.8"	Monte di Procida - Spiaggia Acquamorta
4	AQM2	40° 47' 45.9"	14° 02' 35.6"	Monte di Procida - Spiaggia Acquamorta
5	AQM3	40° 47' 43.3'	14° 02' 40.2"	Monte di Procida - Spiaggia Acquamorta
6	MIS1	40° 47' 22.6"	14° 04' 10.8"	Spiaggia di Miseno
7	PZ1	40° 49' 17.6"	14° 07' 58.6"	Pozzuoli
8	TA1	40° 45' 17.1"	14° 26' 36.2"	Torre Annunziata - Lungomare Marconi
9	TA2	40° 45' 15.1"	14° 26' 33.1"	Torre Annunziata - Lungomare Marconi
10	TA3	40° 44' 16.9"	14° 27' 58.9"	Torre Annunziata
11	TA4	40° 44' 17.3"	14° 27' 58.3"	Torre Annunziata
12	FS1	40° 43' 52.1"	14° 28' 14.2"	Foce Sarno
13	FS2	40° 43' 52.1"	14° 28' 14.2"	Foce Sarno
14	CM1	40° 41' 52.5"	14° 28' 47.9"	Castellammare di Stabia



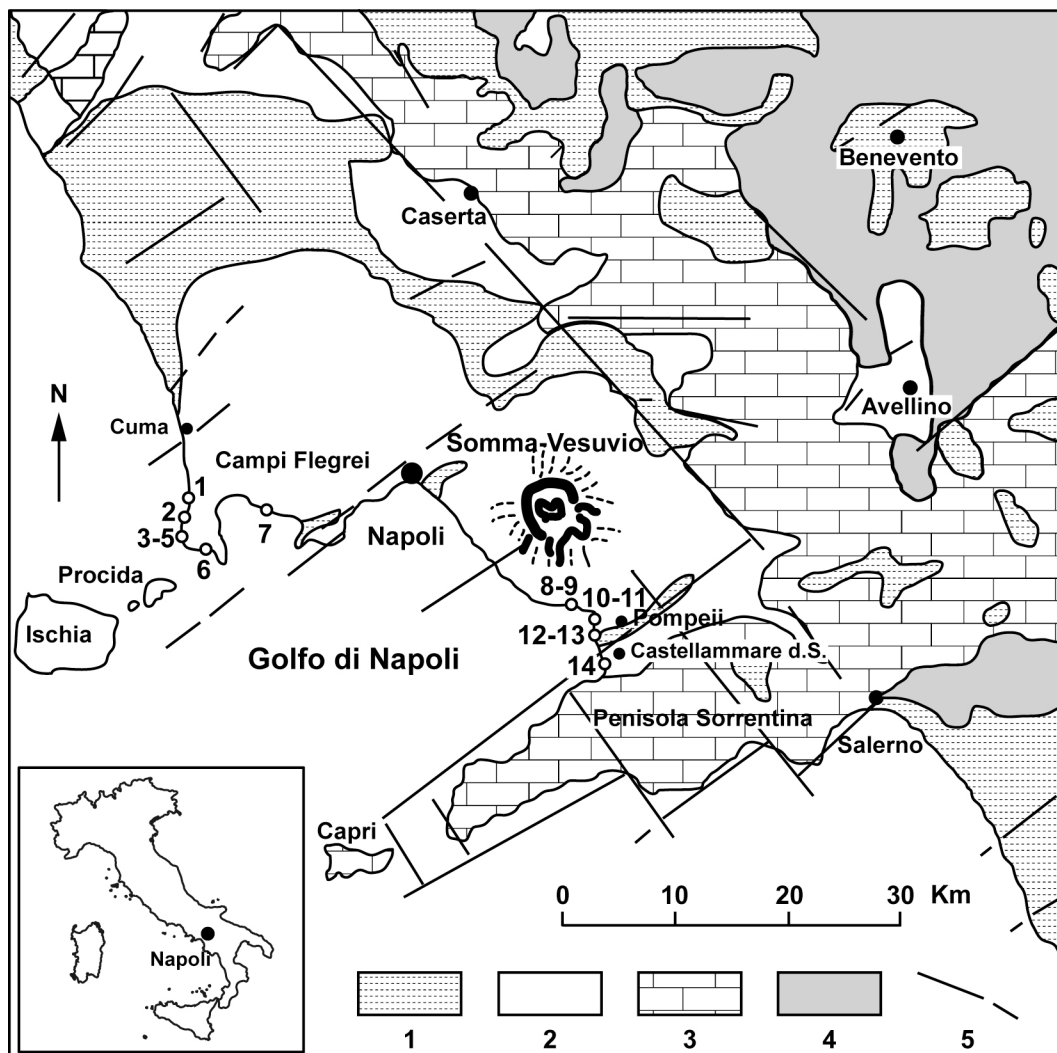


Figura 4.1 – Carta geologica con punti di campionamento delle sabbie numerati come in tab. 4.2. Geologia: 1 Sedimenti alluvionali, 2 Terreni vulcanici, 3 Carbonati, 4 Depositi silicoclastici e pelitici, 5 Faglie.

### 4.3 Repliche

Per la realizzazione delle repliche sono state utilizzate due terre argillose di composizione differente: una a carattere non calcareo ( $\text{CaO} < 6\%$ ; Maniatis & Tite, 1981) e l'altra di tipo calcareo ( $\text{CaO} > 6\%$ ). Il primo campione (SO1), a basso contenuto di  $\text{CaO}$  (2,57%), proviene da un deposito piroclastico rimaneggiato (probabilmente tipo lahar), molto alterato (argillificato), che ingloba frammenti litoidi del substrato calcareo/arenaceo. Il materiale, granulometricamente classificabile come una sabbia con limo debolmente argillosa, di colore marrone scuro, proviene dal magazzino di un'officina che produce mattoni destinati principalmente alla costruzione di

forni a legna per pizzerie. La materia prima è stata prelevata dagli artigiani durante gli scavi per fondazioni eseguiti nella fascia collinare dei comuni di Sorrento, S. Agnello, Piano di Sorrento e Meta. Per questo motivo non è stato possibile individuare con esattezza il luogo di affioramento di questi prodotti.

Il secondo campione (IS6) è rappresentato da un'argilla calcarea ( $\text{CaO} = 9,70\%$ ) raccolta sull'isola d'Ischia nella zona dei Piani S. Paolo. Essa appartiene all'unità geologica di Cava Lecce (formazione di Colle Jetto Auct.) datata al Pleistocene Superiore (Barra et al., 1992). Granulometricamente si tratta di un limo con argilla sabbioso, di colore marrone chiaro, contenente vulcanoclasti (scorie, pomici) con subordinati frammenti carbonatici (microfossili) e siltosi.

Con quest'argilla sono stati preparati anche impasti contenenti proporzioni differenti di smagrante costituito da uno dei campioni di sabbia d'origine vulcanica (AQM2), raccolto sulla spiaggia di "Acquamorta" nell'area flegrea.

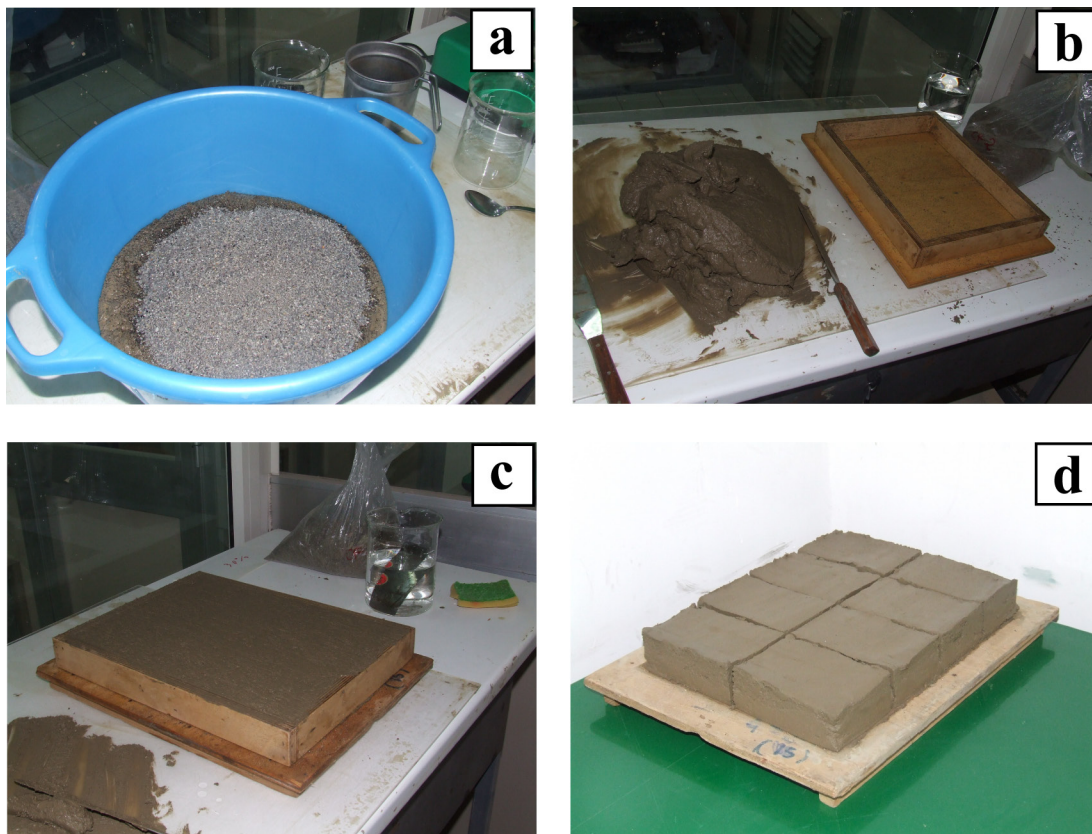
#### **4.3.1 Preparazione delle repliche**

L'impasto realizzato con la piroclastite argillificata di Sorrento (SO1) è stato realizzato senza l'aggiunta di alcun tipo di additivo, essendo già naturalmente presente un'abbondante frazione grossolana.

Con il campione d'argilla proveniente da Ischia sono stati realizzati quattro tipi d'impasto. Il primo utilizzando l'argilla tal quale (IS6), gli altri tre attraverso l'aggiunta di proporzioni variabili di sabbia vulcanica (AQM2) usata come smagrante: 10% (IS6A), 20% (IS6B) e 30% (IS6C).

Le miscele argilla/degrassante (fig. 4.2a, 4.2b) sono state realizzate considerando il peso dell'impasto argilla/acqua e calcolando il contenuto d'acqua su un'aliquota dell'impasto. In tal modo è stato possibile misurare la percentuale d'acqua in tutto l'impasto al momento della pesata e conoscere il peso effettivo del materiale argilloso secco costituente effettivamente l'impasto. Si è quindi definito il peso del degrassante da aggiungere per raggiungere la percentuale prefissata. In seguito si è proceduto alla foggatura (fig. 4.2c) in uno stampo di legno (32 x 24 x 4 cm). Dopo aver tagliato l'impasto formato con un filo metallico, si sono ottenuti otto mattoni crudi di

12 x 8 x 4 cm di dimensioni, che sono stati lasciati essiccare a temperatura ambiente ( $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) per circa dieci giorni (fig. 4.2d).



**Figura 4.2 – Fasi di preparazione delle repliche ceramiche. a) aggiunta del degrassante all’argilla; b) preparazione dell’impasto; c) formatura; d) essiccazione.**

Ciascun impasto è stato sottoposto a cottura alle seguenti temperature:  $700^{\circ}$ ,  $800^{\circ}$ ,  $850^{\circ}$ ,  $900^{\circ}$ ,  $950^{\circ}$ ,  $1000^{\circ}$ ,  $1100^{\circ}\text{ }^{\circ}\text{C}$ . I cicli di cottura sono stati realizzati in forni elettrici “Nabertherm HTCT 08/16” equipaggiati con “controller P330” (fig. 4.3a), programmati secondo una curva (fig. 4.4) che simula la modalità di cottura utilizzata ancora oggi dagli artigiani che cuociono i loro manufatti in fornaci a legna e che concorda molto bene con uno dei procedimenti di cottura fra i più utilizzati in epoca romana (Picon, 2002). Un riscaldamento iniziale lento ( $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) fino alla temperatura di  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , per permettere la completa perdita dell’acqua d’imbibizione e un successivo riscaldamento, con un gradiente termico più elevato ( $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), fino alla temperatura massima. Il tempo di permanenza alla massima temperatura (*soaking time*; Wolf, 2002) è stato fissato a 90 minuti per tutti i provini; il raffreddamento è stato realizzato secondo la naturale deriva del forno.

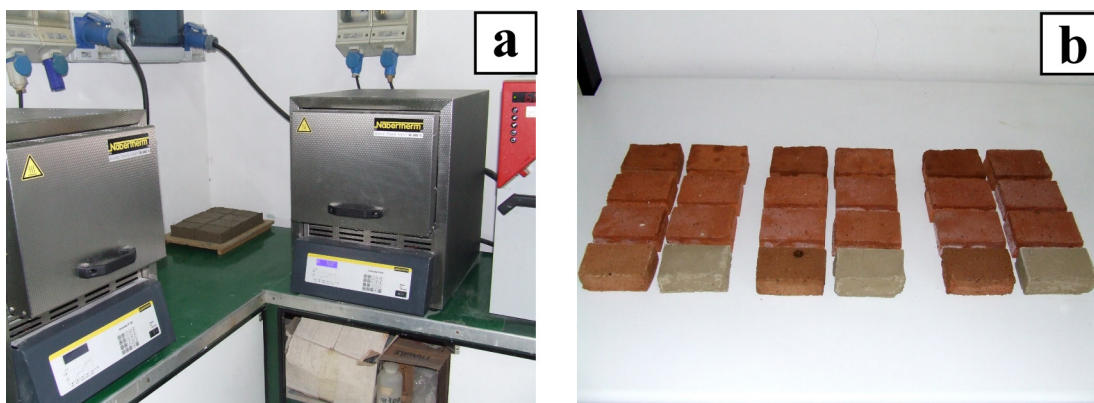


Figura 4.3 – a) Forni utilizzati per la cottura delle repliche. b) Tre serie esemplificative di mattoni cotti alle differenti temperature con i relativi testimoni crudi (in basso a destra di ogni serie).

Dopo la cottura i mattoni (fig. 4.3b) sono stati immersi subito in acqua per dissolvere ed eliminare l'ossido di calcio in eccesso e ridurre così la possibilità di trasformazione di questo in portlandite per idratazione con l'umidità atmosferica. Un accorgimento utilizzato dagli artigiani per evitare l'indebolimento della struttura del corpo ceramico, in seguito all'aumento di volume dei cristalli di portlandite in formazione (Cultrone et al., 2001).

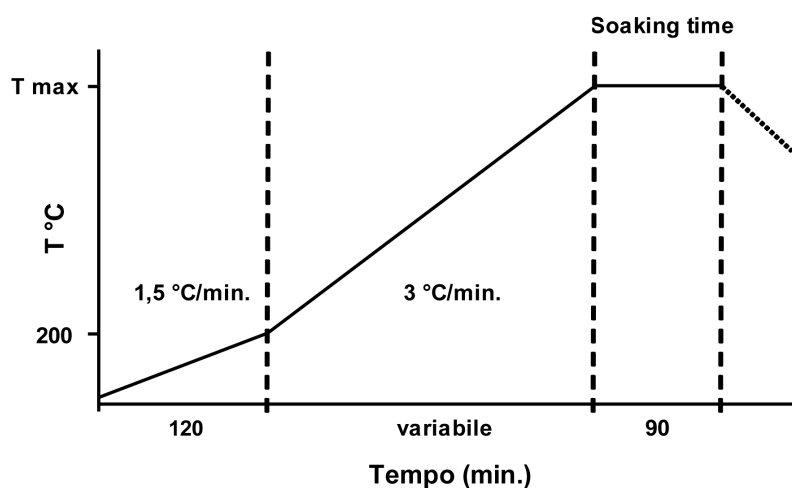


Figura 4.4 – Curva di rappresentativa del ciclo di cottura delle repliche ceramiche.

Di seguito (tab. 4.3) sono elencati i 40 campioni di repliche, costituiti da 5 testimoni crudi e 35 provini cotti alle varie temperature, sottoposti a prove di tipo fisico-

meccanico e analisi mineralogico-petrografiche per effettuarne la caratterizzazione tecnologica.

**Tabella 4.3 – Descrizione dei campioni e dei prodotti di cottura.**

<b>Sigla</b>	<b>Luogo campionamento</b>	<b>Descrizione</b>
<b>SO1 dry</b>	S. Agnello di Sorrento	campione essiccato all'aria
<b>SO1 700</b>	S. Agnello di Sorrento	SO1 cotto a 700 °C
<b>SO1 800</b>	S. Agnello di Sorrento	SO1 cotto a 800 °C
<b>SO1 850</b>	S. Agnello di Sorrento	SO1 cotto a 850 °C
<b>SO1 900</b>	S. Agnello di Sorrento	SO1 cotto a 900 °C
<b>SO1 950</b>	S. Agnello di Sorrento	SO1 cotto a 950 °C
<b>SO1 1000</b>	S. Agnello di Sorrento	SO1 cotto a 1000 °C
<b>SO1 1100</b>	S. Agnello di Sorrento	SO1 cotto a 1100 °C
<b>IS6 dry</b>	Piani san Paolo, Ischia	campione essiccato all'aria
<b>IS6 700</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6 cotto a 700 °C
<b>IS6 800</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6 cotto a 800 °C
<b>IS6 850</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6 cotto a 850 °C
<b>IS6 900</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6 cotto a 900 °C
<b>IS6 950</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6 cotto a 950 °C
<b>IS6 1000</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6 cotto a 1000 °C
<b>IS6 1100</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6 cotto a 1100 °C
<b>IS6A</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6 + AQM2 (10%) essiccato all'aria
<b>IS6A 700</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6A cotto a 700 °C
<b>IS6A 800</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6A cotto a 800 °C
<b>IS6A 850</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6A cotto a 850 °C
<b>IS6A 900</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6A cotto a 900 °C
<b>IS6A 950</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6A cotto a 950 °C
<b>IS6A 1000</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6A cotto a 1000 °C
<b>IS6A 1100</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6A cotto a 1100 °C
<b>IS6B dry</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6 + AQM2 (20%) essiccato all'aria
<b>IS6B 700</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6B cotto a 700 °C
<b>IS6B 800</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6B cotto a 800 °C
<b>IS6B 850</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6B cotto a 850 °C
<b>IS6B 900</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6B cotto a 900 °C
<b>IS6B 950</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6B cotto a 950 °C
<b>IS6B 1000</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6B cotto a 1000 °C
<b>IS6B 1100</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6B cotto a 1100 °C
<b>IS6C</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6 + AQM2 (30%) essiccato all'aria
<b>IS6C 700</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6C cotto a 700 °C
<b>IS6C 800</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6C cotto a 800 °C
<b>IS6C 850</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6C cotto a 850 °C
<b>IS6C 900</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6C cotto a 900 °C
<b>IS6C 950</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6C cotto a 950 °C
<b>IS6C 1000</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6C cotto a 1000 °C
<b>IS6C 1100</b>	Piani san Paolo, Ischia	IS6C cotto a 1100 °C



Capitolo V  
**METODOLOGIE ANALITICHE**

### **5.1 Analisi chimica per fluorescenza di raggi X (XRF)**

L'analisi chimica è stata effettuata tramite spettrometro a fluorescenza per raggi X (Panalytical Axios) per valutare il contenuto degli ossidi maggiori ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e degli elementi in traccia (Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Cr, Ni, Sc, V) espressi in ppm. Le polveri dei campioni sono state preparate in un mortaio di agata, compresse in pastiglie su supporto di acido borico e analizzate. La precisione analitica è stimata fra l'1 e il 6% per gli elementi maggiori e fra il 5 e il 10% per gli elementi in traccia (Melluso et al., 2005) Successivamente i dati acquisiti sono stati corretti per evitare l'effetto matrice (Franzini et al., 1975; Leoni e Saitta, 1976).

La valutazione del contenuto di volatili è stata eseguita misurando la perdita percentuale in peso dei campioni dopo riscaldamento a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (LOI - *Loss On Ignition*).

### **5.2 Analisi mineralogica per diffrazione di raggi X (XRPD)**

L'analisi mineralogica in diffrattometria di raggi X su polveri non orientate (XRPD) è stata eseguita sui campioni di argilla, sugli additivi e sulle repliche per una stima semiquantitativa delle fasi minerali presenti. Nel caso delle repliche l'indagine è servita a rilevare le variazioni mineralogiche che avvengono durante la cottura dei provini ceramici (Dondi et al., 1998; Cultrone et al., 2001).

La preparazione di campioni da analizzare è stata eseguita utilizzando un micronizzatore "McCrone Micronising Mill", che permette di ottenere polveri dalla granulometria media di circa  $10\text{ }\mu\text{m}$  (Bish e Post, 1989). Il diffrattometro utilizzato è un "Panalytical X'Pert PRO PW 3040/60" equipaggiato con rilevatore "RTMS X'celerator" e unità "MPD PW 3710". Le acquisizioni dei campioni di argilla tal quale e degli additivi sono state realizzate utilizzando una radiazione  $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV, 40 mA, con intervallo di acquisizione da  $4^\circ$  a  $50^\circ 2\theta$ , *step size*  $0,017^\circ 2\theta$  e tempi di conteggio di 15,5 secondi per *step*. Le repliche ceramiche sono state analizzate con una risoluzione maggiore per poter rilevare al meglio le fasi di neoformazione. La radiazione utilizzata e *step size* sono gli stessi; l'intervallo di acquisizione è maggiore ( $4^\circ$ - $80^\circ 2\theta$ ), così come i tempi di conteggio (122 secondi per *step*).



### 5.2.1 Analisi mineralogica della frazione argillosa

Su alcuni campioni di materie prime argillose più rappresentative sono state eseguite analisi specifiche per la determinazione qualitativa della fasi argillose. Questo tipo di analisi è stato su polveri orientate della sola frazione argillosa ( $<2\mu\text{m}$ ) del campione, per amplificare i riflessi dei minerali argillosi (Gianpaolo et al., 2005).

La preparazione dei campioni destinati alla separazione dei minerali argillosi è stata eseguita disgregando con un mortaio i materiali precedentemente essiccati in stufa a  $60^\circ\text{C}$  per almeno 24 ore (Kunze et al., 1986). La separazione della frazione  $<2\mu\text{m}$  è stata effettuata per sedimentazione in beaker secondo la legge di Stokes, che sfrutta la velocità di caduta delle particelle in un fluido in funzione della sua viscosità. La sospensione è stata preparata disperdendo 20-30 grammi di campione in acqua distillata mediante 15 minuti di agitazione meccanica e 15 minuti in vasca a ultrasuoni a bassa potenza. Il frazionamento, affinché la frazione granulometrica più pesante si depositasse sul fondo del beaker da un'altezza di dieci centimetri, è durato per un tempo variabile in funzione della temperatura (Cavalcante e Belviso, 2005). Dopo la sedimentazione è stato separato il surnatante e lasciato essiccare. È stata così ottenuta una polvere della frazione argillosa, con la quale è stata preparata una sospensione dalla densità fissa per ottenere una buona riproducibilità dei risultati (Laviano, 1987). L'intero ciclo d'estrazione è stato ripetuto per due o tre volte in modo da ottenere quantitativi rappresentativi del campione (alcuni grammi). La sospensione è stata posta, con una pipetta graduata su un supporto di vetro piano, in modo da ottenere una densità superficiale di  $4\text{ mg/cm}^2$  (Lazzerini et al., 1995). Dopo aver lasciato asciugare la sospensione sul supporto a temperatura ambiente sono stati ottenuti gli aggregati orientati per l'analisi diffrattometrica.

Per poter riconoscere le fasi argillose gli aggregati orientati sono stati acquisiti sia senza semplicemente asciugati all'aria sia dopo essere stati sottoposti a trattamenti termochimici: solvatazione con glicole etilenico (8 ore a  $60^\circ\text{C}$ ) per l'identificazione dei minerali espandibili (Cavalcante e Belviso, 2005), riscaldamento (2 ore a  $375^\circ$  e  $550^\circ\text{C}$ ) per osservare le modificazioni strutturali o la scomparsa di alcune fasi argillose (Moore e Reynolds, 1997).

L'acquisizione degli aggregati orientati è stata effettuata con un diffrattometro "Philips PW-1710" con una radiazione CuK $\alpha$  30kV, 40 mA, intervallo di scansione 3-35°, *step size* 0,020 °2 $\theta$  e tempi di conteggio di 2 secondi per *step*.

### **5.3 Caratterizzazione fisica e classificazione delle terre argillose**

Le prove di caratterizzazione delle proprietà fisiche e indice delle terre argillose sono state svolte presso il laboratorio di Geologia Applicata e Geotecnica del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università Federico II di Napoli sotto la guida del Prof. Pantaleone De Vita e del Dott. Enrico Di Clemente. Con queste prove sono state analizzate le principali proprietà fisiche delle terre argillose, utili anche per caratterizzare quelle più idonee alla produzione di ceramica. Tra le proprietà indice, i limiti di Atterberg o di consistenza, quindi in senso generale la plasticità, sono stati determinati con accuratezza essendo questi di fondamentale importanza soprattutto per le terre a grana fine.

In particolare, la plasticità è la capacità che una terra a grana fine ha di mantenere la forma assunta in seguito all'applicazione di sforzi esterni (modellazione) e deriva dalla possibilità di incorporare molecole d'acqua fra le varie lamelle della struttura, mediante attrazione elettrostatica delle stesse, permettendone lo scorrimento le une sulle altre. La plasticità è influenzata da diversi fattori quali: granulometria e forma delle particelle, mineralogia, fenomeni capillari contenuto in sostanza organica, ecc.

#### **5.3.1 Granulometria**

L'analisi granulometrica è una fondamentale proprietà indice, utilizzata per individuare le dimensioni delle particelle che costituiscono le terre argillose e per stabilire le percentuali in peso delle varie frazioni. Per la prova è stata selezionata una porzione significativa di ciascun campione (circa 500 g). L'analisi quantitativa delle frazioni granulometriche è stata eseguita per via umida con setacci standard (ASTM D422, CNR B.U.23) per la frazione superiore a 0,074 mm (setaccio n. 200

ASTM); la determinazione della frazione inferiore è stata eseguita per sedimentazione (ASTM D422, AASHTO T88, BS 1377/2). Per il calcolo della granulometria per sedimentazione è stato utilizzato il peso specifico delle particelle solide ( $G_s$ ), ricavato con il metodo dei picnometri di Gay Lussac (ASTM D854, EN 1097/7, BS 1377:2). I nomi delle frazioni granulometriche sono: ghiaia ( $\emptyset > 2$  mm), sabbia ( $0,064 > \emptyset > 2$  mm), limo ( $0,002 > \emptyset > 0,064$  mm) e argilla ( $\emptyset < 0,002$  mm). Per la descrizione delle terre su base granulometrica è stato seguito il criterio AGI (1977), secondo il quale il terreno è denominato gerarchicamente col nome della frazione percentualmente maggiore. La frazione inferiore è introdotta con il termine “con” (es. con sabbia) se la percentuale è compresa fra il 25% e 50%, oppure con il suffisso “oso” se la percentuale è fra il 10% e il 25%, oppure dal suffisso “oso” preceduto dal termine “debolmente” se la percentuale è compresa fra il 5% e il 10%. La frazione inferiore al 5% si trascura. È stata anche utilizzata la classifica USCS, basata sulle caratteristiche granulometriche per le terre grossolane (passante al setaccio N. 200 ASTM  $< 50\%$ ) e sulle proprietà di plasticità per le terre a grana fine (passante al setaccio N. 200 ASTM  $> 50\%$ ).

### 5.3.2 Limiti di Atterberg

I limiti di Atterberg definiscono quei valori del contenuto d’acqua che individuano determinati stati fisici delle terre a grana fine (argilla-limo). I limiti che definiscono i passaggi fra stati reologici differenti delle terre sono convenzionalmente: il limite di ritiro ( $w_R$ ), che individua il passaggio fra lo stato solido a quella semisolido; il limite di plasticità ( $w_P$ ), che definisce il passaggio fra lo stato semisolido a quello plastico; il limite di liquidità ( $w_L$ ), che identifica il passaggio lo stato plastico a quella fluido. Si identifica con l’indice di plasticità ( $I_P$ ) l’ampiezza del campo in cui il comportamento è plastico, quindi dato dalla differenza tra il limite di liquidità ed il limite di plasticità:

$$I_P = w_L - w_p \quad (\text{Indice di plasticità})$$

Una terra è considerata coesiva per  $I_P > 4\%$ .

L'indice di plasticità definisce le possibilità di variazione del contenuto d'acqua della terra, mantenendo il comportamento plastico della stessa. Questo comportamento è influenzato dall'intensità delle interazioni tra fase fluida e fase solida della terra quindi dalla quantità di frazione argillosa presente in un materiale, dal tipo e dalle reciproche proporzioni dei minerali argillosi che lo costituiscono. L'influenza dal tipo di fasi argillose dipende dal differente adsorbimento d'acqua nella loro struttura; un ulteriore fattore di variabilità è dato dal tipo di cationi scambiabili dai diversi minerali argillosi (Na, K, Ca, Mg).

Per ogni materiale l'indice di plasticità cresce linearmente in funzione della percentuale d'argilla presente. La pendenza di questa retta è stata definita da Skempton come Indice di Attività (A):

$$A = \frac{I_p}{CF} \quad (\text{Indice di attività})$$

dove CF (*Clay Fraction*) rappresenta la percentuale in peso della frazione inferiore a 0,002 mm. I minerali argillosi a più alta attività corrispondono a quelli con più elevata capacità di scambio cationico, in ordine crescente: caolinite, illite, montmorillonite.

Per la determinazione del limite di liquidità ( $w_L$ ) è stato utilizzato il metodo del cono penetrometrico (BS 1377:2, NF P94-052,1). Secondo questa prova il limite di liquidità è definito convenzionalmente come il contenuto d'acqua del terreno che permette al cono standard di penetrare di 20 mm, quando lasciato libero di affondare nella terra preparata per 5 s. Il limite di plasticità ( $w_p$ ), è stato determinato con il metodo dei bastoncini (ASTM D4318, AASHTO T90, BS 1377:2), misurando il contenuto d'acqua per il quale un bastoncino cilindrico di 3 mm di diametro, quando plasmato con le mani, comincia a sgretolarsi.

L'intervallo compreso fra il limite liquido e quello plastico definisce le condizioni ottimali per la lavorazione di una terra coesiva; al di sotto del limite di plasticità l'impasto non è più lavorabile. Così come, per contenuti d'acqua superiori al limite di liquidità, una terra coesiva si comporta come un fluido viscoso, tale deformarsi

sotto il proprio peso e quindi da non conservare una forma propria, ovvero da non consentirne la modellazione a mano.

Il limite di ritiro ( $w_R$ ) è stato determinato con il metodo delle capsule in Monel (ASTM D427, AASHTO T92, BS 1377:2), calcolando il contenuto d'acqua massimo per il quale una riduzione dell'acqua contenuta non provoca una riduzione volumetrica del materiale.

### 5.3.3 Proprietà fisiche delle terre argillose

Fra le proprietà fisiche determinate mediante procedure standard vi è il peso specifico delle particelle solide ( $G_s$ ). Questo parametro è fondamentale per il calcolo della granulometria per sedimentazione e altre proprietà fisiche non misurabili direttamente.

Il peso di volume secco ( $\gamma_{dry}$ ) è necessario assieme al precedente per calcolare i rapporti volumetrici tra i vuoti presenti nella terra e le parti solide. La formula utilizzata per il calcolo è:

$$\gamma_{dry} = \frac{G_s}{1 + e}$$

La porosità ( $n$ ) e l'indice dei vuoti ( $e$ ) esprimono il volume dei vuoti indipendentemente dal fatto che questi siano occupati da aria o acqua, in rapporto al volume totale ( $n$ ) e al volume della particella solida ( $e$ ). I rispettivi valori sono stati calcolati nella maniera seguente:

$$n(\%) = \left[ 1 - \left( \frac{\gamma_{dry}}{G_s} \right) \right] \times 100 \text{ (Porosità);} \quad e = \left( \frac{G_s}{\gamma_{dry}} \right) - 1 \text{ (Indice dei vuoti).}$$

Il peso di volume saturo ( $\gamma_{sat}$ ), che esprime la densità di un terreno in condizioni di completa saturazione, è stato calcolato nella maniera seguente:

$$\gamma_{sat} = \frac{e\gamma_w + G_s}{1 + e}$$

Il peso di volume sommerso ( $\gamma'$ ) si utilizza in molte valutazioni geotecniche che si riferiscono a “pesi effettivi”, al netto della spinta archimedeica (Fabbri et al., 2007). Esso è stato calcolato nella maniera seguente:

$$\gamma' = \gamma_{sat} - \gamma_w$$

dove  $\gamma_w$  è il peso di volume dell'acqua.

La superficie specifica (S) è stata ricavata indirettamente elaborando i dati della prova effettuata con il cono penetrometrico.

#### 5.4 Colorimetria

L'analisi colorimetrica è stata eseguita per determinare in maniera quantitativa il colore delle repliche ceramiche. Non essendo il colore una caratteristica propria di un oggetto, si misura solamente la luce riflessa da esso riferendosi a degli standard internazionali. Per questo studio è stata adottata l'illuminante D65 della CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) che considera lo spazio colorimetrico  $L^*a^*b^*$  (CIE, 1976), in cui  $L^*$  è la luminosità e  $a^*$  e  $b^*$  sono le coordinate di cromaticità. La scelta dell'illuminante D65 è dovuta al fatto che è la più simile alle condizioni di illuminazione solare diurna con cielo perfettamente sereno (bianco standard), corrispondente allo spettro emesso da una sorgente campione (*corpo nero*) alla temperatura di 6500 K.

Lo strumento utilizzato per l'analisi colorimetrica è uno spettrofotometro “Konica Minolta CM-700d” con un angolo di osservazione di  $8^\circ$ , area di misura variabile da 3 a 11 mm e campo di lunghezza d'onda da 400 a 700 nm.

### ***5.5 Microscopia ottica in luce polarizzata (PLM)***

L'analisi al microscopio ottico in sezione sottile è stata eseguita sulle repliche ceramiche, sui campioni di materie prime argillose e sull'additivo. L'osservazione ha permesso di riconoscere i costituenti presenti all'interno dei materiali, le caratteristiche tessiturali e le proprietà ottiche della matrice argillosa. Il microscopio utilizzato è un "Leitz Laborlux 12 POL" interfacciato con una telecamera "Leica DFC 280".

#### ***5.5.1 Analisi modale in sezione sottile***

L'analisi modale è stata eseguita per quantificare l'abbondanza percentuale dei vari costituenti, della matrice e dei pori, visibili in sezione sottile. L'analisi è stata effettuata con la versione 3.2.1 per PC del software "Leica Q Win", utilizzando 4000 punti per sezione e un ingrandimento 25x.

### ***5.6 Microscopia elettronica a scansione (SEM)***

Le osservazioni micro-morfologiche sono state effettuate tramite microscopio elettronico a scansione (modello JEOL 5310), per valutare il grado di sinterizzazione e/o di vetrificazione, variabile in funzione delle differenti temperature di cottura degli impasti ceramici (Tite e Maniatis, 1975; Maniatis e Tite, 1981).

### 5.7 Microanalisi in sezione sottile (EDS)

Le microanalisi in sezione sottile sono state eseguite per analizzare la composizione chimica delle fasi minerali presenti negli impasti ceramici. L'analisi quantitativa è stata effettuata al "Centro Interdipartimentale di Servizi per Analisi Geomineralogiche" (C.I.S.A.G.) dell'Università di Napoli tramite EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) su immagini in *backscattering* acquisite al SEM (JEOL 5310). Il microanalizzatore utilizzato per l'analisi quantitativa (Oxford INCA X-act) ha operato a 15kV e 50-100 mA, con uno *spot size* di 15-17  $\mu\text{m}$  e un tempo di acquisizione di 50 secondi. I dati sono stati elaborati con un processore "INCA X-stream pulse processor". La calibrazione dello strumento è stata effettuata con i seguenti standard: stronzianite (Sr), barite (Ba), rutilo (Ti), vanadio (V),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Cr), rodonite (Mn), nichel (Ni).

Inoltre, su alcuni campioni ritenuti più rappresentativi, è stata eseguita l'acquisizione di immagini ad alta risoluzione con analisi qualitativa. Per queste analisi è stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione a emissione di campo (FESEM, Gemini Leo 1530) accoppiato a microanalizzatore (Oxford INCA 200 microanalysis) del "Centro de Instrumentación Científica" dell'Università di Granada (Spagna).

### 5.8 Porosimetria a intrusione di mercurio (MIP)

Questa indagine è stata utilizzata per rappresentare l'intervallo di distribuzione dimensionale dei pori presenti nei materiali ceramici. Questo dato è particolarmente importante perché è direttamente correlato al trasferimento dei fluidi all'interno dei materiali ed è, quindi, causa indiretta del loro degrado. Inoltre, quanto minore è il diametro dei pori tanto maggiore è la pressione di cristallizzazione che il ghiaccio e i sali esercitano sulle loro pareti.

La tecnica porosimetrica (MIP) consiste nel far penetrare mercurio sotto pressione all'interno di un materiale poroso. Essendo il mercurio un liquido non bagnante (con angolo di contatto  $\theta$  maggiore di  $90^\circ$ ) è necessario esercitare pressione in modo che questo occupi in maniera ordinata i pori di dimensioni diverse: con l'aumento di pressione penetra in pori sempre più piccoli. La pressione da applicare  $P$  è relazionata-



ta alla tensione superficiale  $\gamma$  del mercurio e all'angolo di contatto  $\theta$  che il menisco di liquido forma con la parete del capillare di raggio  $r$ , secondo la seguente relazione (equazione di Washburn):

$$P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r}$$

Il limite principale di questa metodologia è dato dal modello su cui si basa, che considera pori perfettamente cilindrici. Pori di tale forma non esistono in ceramiche o in materiali lapidei, che sono invece costituiti da fessure o vuoti a “collo di bottiglia” (Wardlaw e McKellar, 1981).

La strumentazione utilizzata è un porosimetro “Micrometrics AutoPore III”, modello 9410 (Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada). Lo strumento è composto da due porte di bassa pressione e una di alta pressione, in cui si introduce il penetrometro dove avviene l'iniezione di mercurio e dove stato posto il campione precedentemente pestato. L'apparato può esercitare una pressione massima di 60000 psia (414 MPa) e misurare pori da 0,003 a 360  $\mu\text{m}$  di diametro.

### 5.9 Prove idriche

I materiali ceramici in esame sono stati sottoposti a una serie di prove per analizzarne le proprietà idriche e, di conseguenza, esaminare il loro comportamento al contatto con i fluidi (generalmente acqua). Si tratta di un esame particolarmente importante per valutare la durabilità dei materiali, le cui diverse modalità di assorbimento e di essiccamento d'acqua ne condizionano in maniera significativa la resistenza meccanica.

La presenza di umidità accelera il degrado dei materiali da costruzione, favorendo l'alterazione chimica (idrolisi, ossidazione, idratazione, dissoluzione, ecc.), biologica (microorganismi, muffe) e fisica (Esbert et al., 1991). Una delle cause maggiori di alterazione fisica è dovuta alle variazioni di volume dell'acqua sottoposta al congelamento e al disgelo in climi con escursioni termiche prossime a zero gradi centigradi. Nel passaggio di fase da liquido a solido l'acqua aumenta il proprio volume del

9%, esercitando una pressione nell'ordine di  $500 \text{ kg/cm}^2$  (Galán e Zezza, 2002). L'azione disgregatrice e dissolvente dell'acqua sui mattoni si esplica anche durante l'alternanza di giorni aridi e piovosi (Heathcote, 1995), proprio per la loro elevata capacità di assorbimento idrico (Cultrone et al., 2000). Un altro tipo di alterazione, determinato dalla capacità dei materiali di assorbire i fluidi, è prodotto dalla cristallizzazione dei sali trasportati in soluzione (Winkler, 1987), di cui si parlerà nel paragrafo specifico.

L'alterabilità dei materiali, in particolare quella delle ceramiche, è influenzata fortemente dal sistema poroso, che gioca un ruolo essenziale nella propagazione dei fluidi al loro interno. Il sistema poroso è in stretta relazione con le caratteristiche petrografiche e tessiture dei materiali. Nel caso della ceramica la sinterizzazione, e il conseguente sviluppo di una fase vetrosa alle alte temperature di cottura, determinano una diminuzione del grado di interconnessione e della forma dei pori (Tite e Maniatis, 1975), che va a ostacolare la circolazione dei fluidi. Dimensioni dei pori, cementazione dei granuli e anisotropie del sistema poroso (fratture orientate) sono altri fattori che influenzano il trasferimento dei fluidi.

La caratterizzazione delle proprietà idriche è stata effettuata attraverso prove di assorbimento libero (Al; NORMAL 7/81), assorbimento forzato (Af; RILEM, 1980) ed asciugamento (NORMAL 29/88) valutando la variazione in peso del contenuto d'acqua dei campioni rispetto al tempo. Attraverso l'elaborazione di questi dati ne sono stati ricavati altri come: coefficiente di assorbimento (Ca), coefficiente di saturazione (S), indice di asciugamento (Di), densità apparente ( $\rho_A$ ), densità reale ( $\rho_R$ ), porosità aperta (Pa), grado di interconnessione (Ax) dei pori (Cultrone et al., 2003). Per ottenere significanza statistica i risultati sono stati ricavati dalla media delle misure di tre provini di forma cubica (3 cm di lato) dello stesso campione.

### **5.9.1 Assorbimento d'acqua**

Questa prova permette di quantificare la capacità di assorbimento d'acqua dei materiali. Si è iniziato con la prova d'assorbimento libero d'acqua, volto essenzialmente alla determinazione della porosità aperta. La prova è iniziata immergendo i provini precedentemente essiccati in stufa a circa  $100 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  fino al raggiungimento

della massa costante (differenza fra due pesate successive a distanza di circa 24 ore non superiore allo 0,1%) in acqua distillata. I provini in immersione sono stati collocati su di una rete di plastica per massimizzare il contatto con l'acqua di ciascuna faccia e, prima di ogni pesata, è stata eliminata l'acqua in eccesso con un panno umido. L'assorbimento d'acqua mantiene un comportamento lineare rispetto alla radice quadrata del tempo durante i primi minuti della prova, per questo si determina il coefficiente d'assorbimento (Ca) corrispondente alla pendenza della retta. Questo dato è strettamente relazionato con il fenomeno di capillarità dato che rappresenta la capacità di suzione dei materiali.

Il contenuto d'acqua è espresso in percentuale in peso per permettere il confronto fra materiali di dimensioni diverse. All'istante  $x$  esso sarà:

$$Al_{(x)} = \frac{M_x - M_0}{M_0} \times 100$$

dove  $M_0$  è la massa del campione secco; il contenuto finale d'acqua sarà:

$$Al = \frac{M_L - M_0}{M_0} \times 100$$

in cui  $M_L$  è il peso del campione con il massimo contenuto d'acqua assorbita liberamente. Nel passaggio successivo è stato misurato il peso dei provini ( $M_S$ ) dopo aver forzato l'acqua a penetrare nei pori sotto vuoto spinto. L'assorbimento forzato d'acqua (Af) è espresso dalla seguente relazione:

$$Af = \frac{M_S - M_0}{M_0} \times 100$$

Confrontando i valori di Al e Af si è potuto calcolare il grado di interconnessione dei pori, che diminuisce al crescere del valore calcolato (Ax):

$Af \approx Al$  (buona interconnessione fra i pori)

$Af > Al$  (peggiore interconnessione fra i pori)

$$A_x = \frac{Af - Al}{Af} \times 100$$

Si è determinato anche il coefficiente di saturazione (S) secondo la formula:

$$S = \frac{M_{48h} - M_0}{M_s - M_0} \times 100$$

in cui  $M_{48h}$  è la quantità d'acqua assorbita dopo 48 ore d'immersione (RILEM, 1980). Il valore così ottenuto corrisponde al contenuto massimo d'acqua che si raggiungerebbe se tutti i pori fossero accessibili, non considerando quelli talmente piccoli in cui neanche una molecola di  $H_2O$  riuscirebbe a penetrare. Quanto più alto è questo valore maggiori saranno le probabilità di alterazione dei materiali.

### 5.9.2 Asciugamento

Al termine della prova di assorbimento si calcola la velocità d'evaporazione dell'acqua dai provini (NORMAL 29/88), anche in questo caso misurandone il peso agli stessi intervalli di tempo. I provini si lasciano essiccare su una rete di plastica a temperatura e umidità ambiente controllate, fino al raggiungimento del peso costante. Per creare la curva d'asciugamento si utilizza lo stesso procedimento adottato nella fase di assorbimento, utilizzando come valore iniziale della prova il massimo valore in peso raggiunto ( $M_s$ ). Anche in questo caso si effettuano misure fino all'asciugamento completo.

L'indice d'asciugamento (Cd) è stato calcolato come rapporto fra l'integrale della curva di essiccamento e il prodotto del peso iniziale del provino ( $M_D$ ) e il tempo finale della prova in ore ( $t_f$ ):

$$Cd = \frac{\int_{t_0}^{t_f} f(M_x) dt}{M_D \times t_f}$$

### 5.9.3 Altri parametri

Per il calcolo delle densità è necessario inserire anche il valore della massa idrostatica dei provini saturi d'acqua ( $M_H$ ), i valori saranno espressi da due relazioni. La prima fornisce la densità apparente ( $D_A$ ), calcolata considerando il volume totale occupato dai pori e dalla porzione solida del provino:

$$D_A = \frac{M_0}{M_S - M_H}$$

la seconda relazione misura la densità reale ( $D_R$ ), calcolata considerando solo il volume della porzione solida del provino:

$$D_R = \frac{M_0}{M_0 - M_H}$$

In funzione del tipo di pori si possono ottenere valori per valutare la porosità aperta ( $P_A$ ), tramite il rapporto fra il volume dei pori accessibili all'acqua e il volume apparente:

$$P_A = \frac{M_S - M_0}{M_S - M_H} \times 100$$

### 5.10 Test ultrasonici

L'applicazione di impulsi ultrasonici ( $3 \times 10^4$ - $10^6$  Hz) permette di rilevare la propagazione di onde meccaniche all'interno dei solidi, in modo da ottenere informazioni sulle loro qualità, come la presenza di eventuali difetti. Gli sforzi meccanici producono deformazioni all'interno dei corpi solidi che dipendono dalla natura dello sforzo applicato e dalle caratteristiche dei materiali che li costituiscono. In un corpo continuo, omogeneo e isotropo la deformazione sarà perfettamente elastica, mentre in un corpo discontinuo ed eterogeneo, come nel caso dei materiali ceramici, la de-

formazione si discosterà dal comportamento ideale, assumendo un comportamento non elastico. Ciò permette l'utilizzo degli ultrasuoni per studiare il comportamento fisico-meccanico di un oggetto. Per mezzo di questo test non distruttivo (NDT) è quindi possibile valutare lo stato di alterazione dei materiali (Malesani et al., 1987) e individuare difetti ed eterogeneità presenti al loro interno (vuoti, fratture, strutture orientate, ecc.).

La strumentazione utilizzata per il test, composta da un generatore-ricevitore d'impulsi ad alto voltaggio (Panametrics NDT 5058PR) accoppiato a un oscilloscopio da 100 Mhz (Tektronix TDS 3012B), ha permesso di misurare sia le onde longitudinali (onde P) che quelle trasversali (onde S).

Il funzionamento dell'apparato consiste nel generare un impulso ultrasonico tramite un trasduttore (1 MHz) posto su una delle superfici del provino e captare il segnale tramite un secondo trasduttore ricevitore collocato sulla superficie opposta (metodo diretto). Si misurano così l'attenuazione del segnale in ampiezza e il tempo impiegato da questo per attraversare il solido. Conoscendo le dimensioni dei provini si calcolano le velocità delle onde P ed S, che dipendono dalle caratteristiche del mezzo in cui si sono propagate.

Nel caso di materiali lapidei o ceramici le velocità di propagazione delle onde sono particolarmente influenzate dalla loro eterogeneità, discontinuità e anisotropia. Queste condizioni creano fenomeni d'assorbimento e dispersione dell'energia meccanica, che si traducono in una diminuzione di velocità e attenuazione dell'impulso. La propagazione degli ultrasuoni sarà quindi influenzata, oltre che dalla composizione dei minerali, anche dalla loro forma e disposizione spaziale (tessitura); fessure e vuoti invece, ostacolando il passaggio del segnale, lo costringeranno a un cammino più lungo. Gli indici di anisotropia, totale ( $\Delta M$ ) e relativa ( $\Delta m$ ), sono stati calcolati utilizzando le differenti velocità di propagazione delle onde longitudinali ( $V_{P1}$ ,  $V_{P2}$  e  $V_{P3}$ ) misurate lungo le tre direzioni perpendicolari fra loro, in accordo con le seguenti formule (Guyader e Denis, 1986):

$$\Delta M = \left( 1 - \frac{2V_{P1}}{V_{P2} + V_{P3}} \right) \times 100$$

$$\Delta m = \frac{2(V_{P2} - V_{P3})}{V_{P2} + V_{P3}} \times 100$$

La misurazione della velocità delle onde elastiche longitudinali (P) e trasversali (S) ha altresì permesso di determinare altre caratteristiche fisiche atte a valutare l'integrità di materiali eterogenei come la ceramica o le rocce (Prassianakis et al., 2004). Queste grandezze sono espresse dai moduli dinamici d'elasticità:

**Modulo di Poisson ( $\nu$ )** o coefficiente di contrazione trasversale esprime, in presenza di una sollecitazione nella direzione corrispondente alla dimensione maggiore del solido, il grado in cui il campione di materiale si restringe o si dilata trasversalmente. Valori prossimi al limite superiore di 0,5 sono propri di materiali che si deformano in trazione in modo elastico senza variazioni di volume (ad es. gomma). In tutti gli altri materiali, invece, si ha un aumento di volume durante la trazione, che è tanto maggiore quanto più forti sono i legami interatomici (ad es. diamante). Il modulo di Poisson è un dato particolarmente interessante perché strettamente correlato alla composizione mineralogica dei materiali (Gercek, 2007).

$$\nu = \frac{\left(\frac{V_P}{V_S}\right)^2 - 2}{2\left(\frac{V_P}{V_S}\right)^2 - 1} \quad (\text{modulo di Poisson})$$

**Modulo di taglio ( $G$ )**, detto anche modulo di scorrimento, di rigidità o di elasticità tangenziale, esprime il rapporto sforzo-deformazione.

$$G = \rho_A V_S^2 \quad (\text{modulo di taglio, GPa})$$

**Modulo di elasticità dinamico ( $E$ )** o modulo di Young, che esprime la resistenza del corpo a uno sforzo estensionale.

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (\text{modulo di Young; GPa})$$

**Modulo di compressibilità ( $K$ )**, che definisce la capacità di una sostanza di resistere ad una forza di compressione uniforme. È definito come l'incremento di

pressione necessario a causare un relativo decremento di volume secondo la relazione:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (\text{modulo di compressibilità; GPa})$$

### 5.11 Prove di resistenza alla cristallizzazione di sali

L'alterabilità di un materiale da costruzione può essere definita come la suscettibilità ad alterarsi dopo essere stato posto in opera in determinate condizioni ambientali (Esbert et al., 1984). Il sistema poroso di un materiale, e in particolare quello delle ceramiche, è uno dei fattori principali che ne influenzano l'alterabilità. Oltre all'alterazione causata dall'azione gelo/disgelo dell'acqua, di cui si è già discusso in precedenza, vi è quella dovuta alla cristallizzazione dei sali disciolti in acqua. Le variazioni di volume delle subefflorescenze che cristallizzano all'interno dei materiali creano una pressione che può generare fessure o ampliare quelle preesistenti. I sali, probabilmente i più potenti agenti d'alterazione, possono agire in diversi modi: pressione di cristallizzazione, idratazione, espansione termica differenziale e osmosi (Winkler, 1994).

In questo studio è stata eseguita la prova di resistenza alla cristallizzazione di sali per determinare la durabilità delle repliche ceramiche, in quanto molte costruzioni dell'area costiera del golfo di Napoli sono soggette a fenomeni di alterazione legati alla vicinanza con il mare.

La prova di resistenza alla cristallizzazione di sali ha fornito informazioni sugli effetti deleteri dei sali solubili che possono cristallizzare nei pori e nelle fessure dei materiali ceramici (norma UNI EN 12370). La prova consiste in 15 cicli di 24 ore, ciascuno diviso in tre fasi: immersione per 4 ore in una soluzione al 14% di solfato sodico decaidrato ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), essiccamento in stufa ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) per 16 ore, raffreddamento a temperatura ambiente ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) per 4 ore. Questo sale si utilizza per la sua elevata capacità di aumentare il proprio volume fino a 240 volte durante il passaggio dalla fase anidra a quella idrata (La Iglesia et al., 1997) esercitando una pres-



sione di cristallizzazione dell'ordine di 15 MPa calcolata a 20 °C alla concentrazione di 4,43 mol kg<sup>-1</sup> (Steiger e Asmussen, 2008).

Le variazioni di peso dei provini durante e dopo la prova hanno permesso di misurare la perdita di massa dovuta all'effetto della disgregazione per cristallizzazione di sali, in modo da valutare l'entità dei danni dovuti all'alterazione.

### 5.12 Termografia infrarossa

La termografia è una tecnica non distruttiva, che consiste nel misurare le temperature superficiali di qualunque oggetto attraverso la rilevazione delle emissioni infrarosse. Lo strumento utilizzato è una telecamera termica capace di convertire la radiazione infrarossa in segnali elettronici, restituendo un'immagine in falsi colori, ognuno dei quali corrispondente a una temperatura differente.

Tutti gli oggetti emettono una radiazione elettromagnetica dalla propria superficie, la cui energia è proporzionale alla sua temperatura. Questa energia varia in funzione della lunghezza d'onda secondo la legge di Planck:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

h (costante di Planck) = 6,63 x 10<sup>-34</sup> W sec<sup>2</sup>  
 c (velocità della luce) = 3 x 10<sup>8</sup> m sec<sup>-1</sup>  
 λ (lunghezza d'onda in μm)

L'energia raggiante degli oggetti varia secondo la loro capacità di assorbire e riflettere energia, per tale motivo si usa confrontare le caratteristiche dei corpi reali con un corpo ideale capace di assorbire tutte le radiazioni ricevute (*corpo nero*). Si ricava così il coefficiente di emissività (ε) dei corpi indagati definito come il rapporto fra l'energia emessa dalla superficie del corpo reale considerato e quella del corpo nero alla stessa temperatura.

E' facilmente comprensibile che questo tipo di tecnica, che permette di rilevare rapidamente la distribuzione superficiale delle temperature dei materiali in maniera non distruttiva, vanta innumerevoli campi d'applicazione. E' utilizzata, ad esempio, nelle opere edili per osservare tutti i difetti che comportano variazioni termiche superficiali, come: infiltrazioni d'acqua, strutture posticce (finestre, porte, murature) ricostruite

con prodotti non omogenei a quelli originali. Nel settore della distribuzione dell'energia elettrica si adoperava per verificare dispersioni di calore da parte di cavi elettrici o trasformatori difettosi. E' stata utilizzata con successo anche nel campo della protezione civile per la ricerca di persone cadute in mare, sepolte sotto le macerie o da una valanga. Fino alla medicina in cui si usa per controllare il risanamento di ferite, le zone corporee soggette a fenomeni reumatologici e difetti circolatori.

Nell'ambito di questo studio l'analisi termografica ha permesso di osservare la propagazione del calore nei vari provini ceramici e valutarne indirettamente la differente conducibilità termica.

L'analisi termografica è stata eseguita con una telecamera a raggi infrarossi (modello FLIR SC660), per registrare la propagazione del calore attraverso i provini ceramici sottoposti a cicli di riscaldamento e raffreddamento.

Le prove sono state realizzate a una temperatura ambiente costante (25 °C), collocando campioni di forma prismatica allungata (dimensioni medie in cm: 6,0 x 3,5 x 1,5) su una piastra riscaldata a 50 °C, a una distanza di 30 cm dall'obiettivo della telecamera. Ogni prova, della durata di un'ora, consisteva in una prima fase di riscaldamento di 20 minuti e una successiva fase di raffreddamento di 40 minuti. La sequenza fotografica acquisita con la telecamera (un fotogramma ogni 10 secondi) ha permesso di osservare lo spostamento di un'isoterma fissata a 40 °C (intervallo termico di 1 °C) attraverso tutta la lunghezza dei provini. La misurazione dell'altezza raggiunta dall'isoterma, a partire dalla base del provino fino al suo limite inferiore, è stata effettuata a intervalli regolari di 5 minuti utilizzando il software di video analisi "Kinovea", versione 0.8.7. Ciò ha permesso di stimare, in maniera semi-quantitativa, la velocità di propagazione del calore attraverso campioni ceramici rappresentativi scelti in base alla loro temperatura di cottura (700°, 900°, 1100 °C).

Capitolo VI  
**ARGILLE E ADDITIVI**  
**RISULTATI E DISCUSSIONE**

### **6.1 Caratterizzazione delle materie prime argillose**

In passato, e in alcuni casi ancora attualmente, gli artigiani riuscivano a stabilire la qualità delle argille da usare per i loro prodotti semplicemente attraverso la manipolazione. La pratica acquisita con l'esperienza, tramandata di generazione in generazione, rendeva i manufatti particolari e unici. Oggi, invece, sono richiesti prevalentemente prodotti ceramici di qualità ben definita e in grandi quantità per soddisfare le esigenze di mercato. Per una buona caratterizzazione tecnologica delle materie prime ai fini industriali sono quindi necessarie analisi specifiche.

Le composizione mineralogica, chimica e le caratteristiche fisico-meccaniche delle materie prime, assieme alle modalità di lavorazione e cottura, sono i fattori determinanti per la realizzazione di prodotti ceramici. L'insieme di tutti questi parametri rende la caratterizzazione tecnologica dei materiali argillosi un compito non facile. In pratica, argille con caratteristiche simili possono avere un comportamento tecnologicamente diverso se lavorate in maniera differente. Inoltre, i metodi e/o gli schemi di caratterizzazione devono essere aggiornati di continuo per tenere il passo con l'innovazione tecnologica del settore industriale. La caratterizzazione tecnologica può essere quindi effettuata seguendo diversi approcci, o simulando il processo produttivo o confrontando le caratteristiche composizionali della materia prima con quelle di argille il cui comportamento tecnologico è noto (Dondi, 1997).

La caratterizzazione tecnologica delle materie prime argillose di questo studio è stata eseguita seguendo entrambi i metodi. Essendo questo lavoro volto alla ricerca di materie prime d'interesse archeologico e non per una specifica applicazione industriale, si è preferito utilizzare solamente qualche schema interpretativo generale, per poi passare alla simulazione del processo tecnologico attraverso la realizzazione di repliche ceramiche.

## 6.2 Analisi chimica (XRF)

Le argille campionate sono state suddivise su base chimica in base al contenuto in ossido di calcio secondo il criterio proposto da Maniatis e Tite (1981), per il quale argille contenenti meno del 6% in peso di CaO sono dette non calcaree, altrimenti sono definite calcaree. In tabella 6.1a è riportata la percentuale in peso degli ossidi maggiori delle argille calcaree e non calcaree, in tabella 6.1b i valori del contenuto di volatili in percentuale in peso (LOI) e degli elementi in traccia in ppm.

Le argille calcaree sono quasi totalmente derivate da sedimenti di bacino (AIL1, ALV1, ALV2, BS3, CVR1, CVR2, GP1, GP2, IS1, IS2, IS3, IS4, IS5, IS6, MCR1, MDC1, MS1, MS2, PLT1, RDE1, RUF1, RUF2) e vi è solamente un'argilla alluvionale (PMV1). Le argille non calcaree sono rappresentate da depositi di bacino (BS1, BS2, GS1, MDC2, MLV1, SQ1, TRE1), da argille alluvionali (PMV2, VEL1) e piroclastiti argillificate (CSC1, SO1).

Tabella 6.1a – Percentuale in peso degli ossidi maggiori e del contenuto di volatili (LOI) dei campioni di argilla calcarei (Hi-CaO) e non calcarei (Low-CaO), con medie e deviazioni standard ( $\sigma$ ). La somma dei valori degli ossidi è ricalcolata al 100% senza LOI.

Campione	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
AIL1	49,86	0,71	13,97	6,61	0,11	4,76	20,87	0,45	2,53	0,13	20,10
ALV1	55,17	0,70	13,75	6,32	0,12	3,09	17,80	0,44	2,48	0,13	17,43
ALV2	55,04	0,74	14,48	6,48	0,09	3,83	16,22	0,42	2,57	0,13	16,95
BS3	56,95	0,74	13,89	6,48	0,14	3,68	15,12	0,73	2,13	0,14	15,96
CVR1	53,44	0,75	15,07	6,50	0,11	5,25	15,55	0,51	2,69	0,12	17,08
CVR2	54,87	0,68	13,26	5,89	0,11	4,35	17,61	0,61	2,50	0,13	16,73
GP1	55,79	0,78	14,99	6,09	0,07	4,29	14,33	0,79	2,73	0,15	14,15
GP2	55,27	0,66	13,04	5,51	0,09	4,13	17,88	0,77	2,52	0,14	16,84
IS1	56,40	0,79	15,86	6,65	0,14	3,55	13,02	0,64	2,80	0,15	15,34
IS2	58,61	0,81	16,22	6,43	0,13	3,15	10,61	0,69	3,19	0,16	14,40
IS3	56,00	0,82	15,97	6,93	0,12	3,25	13,25	0,52	2,98	0,15	16,13
IS4	59,69	0,67	15,01	5,28	0,11	3,31	10,07	0,43	5,33	0,10	12,35
IS5	55,71	0,82	15,64	6,90	0,14	3,36	12,56	1,58	3,12	0,16	19,70
IS6	60,00	0,77	15,83	6,13	0,14	2,94	9,70	0,86	3,47	0,15	12,07
MCR1	54,01	0,76	14,95	6,26	0,09	3,92	16,26	0,89	2,72	0,13	16,54
MDC1	49,18	0,72	18,40	12,44	0,32	4,30	11,44	0,43	2,73	0,05	13,31
MS1	54,80	0,71	13,81	5,75	0,07	3,69	17,66	0,86	2,50	0,15	18,52
MS2	55,69	0,77	14,89	6,13	0,07	3,89	14,57	0,88	2,96	0,14	14,83
PLT1	50,61	0,68	12,57	5,43	0,13	2,45	25,03	0,36	2,60	0,13	20,38
PMV1	56,30	0,76	15,54	6,14	0,18	3,10	14,73	0,70	2,41	0,15	15,47
RDE1	52,76	0,64	12,58	5,50	0,11	4,50	20,60	0,64	2,55	0,13	20,61
RUF1	54,29	0,77	15,00	6,59	0,07	3,94	15,67	0,70	2,83	0,14	17,88
RUF2	54,62	0,77	15,36	6,37	0,10	4,24	15,13	0,45	2,84	0,13	16,94
Media (Hi-CaO)	55,00	0,74	14,79	6,47	0,12	3,78	15,46	0,67	2,83	0,13	16,51
$\sigma$	2,69	0,05	1,34	1,38	0,05	0,66	3,65	0,26	0,62	0,02	2,39
BS1	61,59	1,13	19,37	8,76	0,07	4,34	0,63	1,03	2,83	0,25	7,62
BS2	61,48	1,17	19,57	10,54	0,03	3,42	0,28	0,88	2,48	0,14	7,48
CSC1	60,42	0,79	21,41	6,54	0,21	1,31	0,78	2,32	6,11	0,10	7,15
GS1	55,21	1,05	27,12	10,14	0,13	2,28	2,00	0,16	1,85	0,06	18,74
MDC2	65,10	0,65	19,72	5,03	0,02	3,33	0,26	0,86	5,01	0,02	4,57
MLV1	60,95	0,90	16,85	6,96	0,12	2,99	4,57	4,43	2,04	0,19	11,63
PMV2	65,94	0,82	17,37	6,18	0,23	2,86	2,43	0,87	3,19	0,11	7,27
SO1	57,98	0,90	24,15	7,38	0,19	1,86	2,57	0,79	4,04	0,14	10,90
SQ1	68,98	0,71	16,33	5,26	0,11	2,72	1,12	1,09	3,62	0,07	8,61
TRE1	59,87	0,88	20,74	7,54	0,17	2,64	4,09	0,59	3,17	0,30	14,07
VEL1	63,50	0,91	18,90	6,47	0,16	3,06	2,50	0,90	3,48	0,13	8,49
Media (Low-CaO)	61,91	0,90	20,14	7,35	0,13	2,80	1,93	1,27	3,44	0,14	9,68
$\sigma$	3,83	0,16	3,20	1,81	0,07	0,81	1,48	1,17	1,26	0,08	3,96

**Tabella 6.1b – Analisi chimica degli elementi in traccia (ppm) delle argille calcaree (Hi-CaO) e non calcaree (Low-CaO), con medie e deviazioni standard ( $\sigma$ ). <LLD = minore del limite di rilevazione dello strumento.**

Campione	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	V
AIL1	137	489	29	129	12	307	138	78	40	169
ALV1	124	356	27	136	12	285	131	41	37	<LLD
ALV2	126	366	29	143	14	267	133	44	34	<LLD
BS3	117	524	27	147	14	344	120	39	27	<LLD
CVR1	153	379	30	144	14	270	147	53	28	<LLD
CVR2	116	431	26	140	12	273	129	37	33	<LLD
GP1	163	453	26	153	14	261	144	44	35	<LLD
GP2	120	408	26	136	11	287	114	28	36	<LLD
IS1	180	371	39	279	31	374	88	53	28	115
IS2	170	273	35	260	28	354	69	39	22	113
IS3	157	275	33	231	25	270	91	44	24	128
IS4	280	208	38	319	37	210	76	30	19	87
IS5	263	372	33	308	31	319	82	40	23	64
IS6	160	234	27	263	27	369	74	41	18	105
MCR1	134	437	29	140	14	327	126	42	32	<LLD
MDC1	143	260	37	120	12	352	127	87	36	151
MS1	120	434	27	133	13	246	122	29	32	<LLD
MS2	161	452	23	143	13	250	126	38	25	<LLD
PLT1	158	284	30	126	12	251	115	53	48	125
PMV1	167	351	39	251	24	518	101	40	30	<LLD
RDE1	122	553	23	107	10	284	111	34	40	<LLD
RUF1	144	444	30	122	14	255	133	44	27	<LLD
RUF2	129	385	28	135	13	271	124	60	23	182
Media (Hi-CaO)	154	380	30	177	18	302	114	45	30	124
$\sigma$	41,89	91,89	4,84	67,75	8,08	64,30	23,28	14,21	7,47	36,01
BS1	125	179	33	161	21	167	183	56	19	220
BS2	118	181	32	182	23	186	171	60	23	273
CSC1	372	332	48	485	72	585	11	24	8	98
GS1	190	77	61	372	52	469	120	68	23	193
MDC2	217	63	28	205	17	343	79	22	13	72
MLV1	98	376	30	217	21	386	113	45	17	160
PMV2	173	241	35	242	27	653	86	47	13	127
SO1	175	396	40	359	54	1010	34	26	10	140
SQ1	197	140	27	261	25	497	72	31	11	122
TRE1	190	177	46	292	39	442	111	36	15	149
VEL1	144	159	35	262	24	531	80	38	13	140
Media (Low-CaO)	182	211	38	276	34	479	96	41	15	154
$\sigma$	73,16	113,17	10,36	95,96	17,91	232,02	51,63	15,22	4,90	56,78

In figura 6.1a si osservano i due gruppi distinti di argille calcaree e non calcaree. I campioni sono stati ulteriormente suddivisi in base alle loro origine: bacinale, alluvionale e piroclastica. Le argille bacinali calcaree presentano una composizione piuttosto omogenea. Tre argille mostrano un contenuto di CaO più elevato della media delle argille calcaree (15,5%), sono i campioni PLT1 (25,0%), AIL1 (20,9%) e

RDE1(20,6%). Tre argille invece sono caratterizzate da valori di CaO inferiori alla media, si tratta dei campioni provenienti da Ischia IS2 (10,6%), IS4 (10,1%) e IS6 (9,70%). Il campione MDC1 si differenzia per il contenuto più basso di SiO<sub>2</sub> (49,2%) e per il valore più alto di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12,4%). Le argille di Ischia (IS1, IS2, IS3, IS4, IS5, IS6) si distinguono per valori inferiori di Cr e più elevati di Nb e Zr (fig. 6.1c). Sr (380 ppm) e Sc (30 ppm) più elevati rispetto a quelli delle argille non calcaree. Zr (177 ppm), Nb (18 ppm), Ba (302 ppm) e V (124 ppm), invece, mostrano un contenuto medio inferiore. Fa eccezione il campione di argilla alluvionale PMV1 che presenta valori di Zr (251 ppm) e Ba (518 ppm) superiori alla media delle argille calcaree.

Le argille non calcaree sono caratterizzate da contenuti medi di SiO<sub>2</sub> (61,9%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20,1%) superiori a quelli delle argille calcaree (fig. 6.1b): SiO<sub>2</sub> (55,0%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,8%). Anche la LOI mostra un valore medio (9,68%) inferiore a quello delle argille calcaree (16,5%), in gran parte determinato dall'assenza o dalla scarsa quantità di carbonati presenti. Fra gli elementi in traccia Sr (211 ppm) e Sc (15 ppm) sono caratterizzati da valori medi inferiori rispetto alle argille calcaree, mentre Zr (276 ppm), Nb (34 ppm), Ba (479 ppm) e V (154 ppm) presentano valori mediamente più elevati.

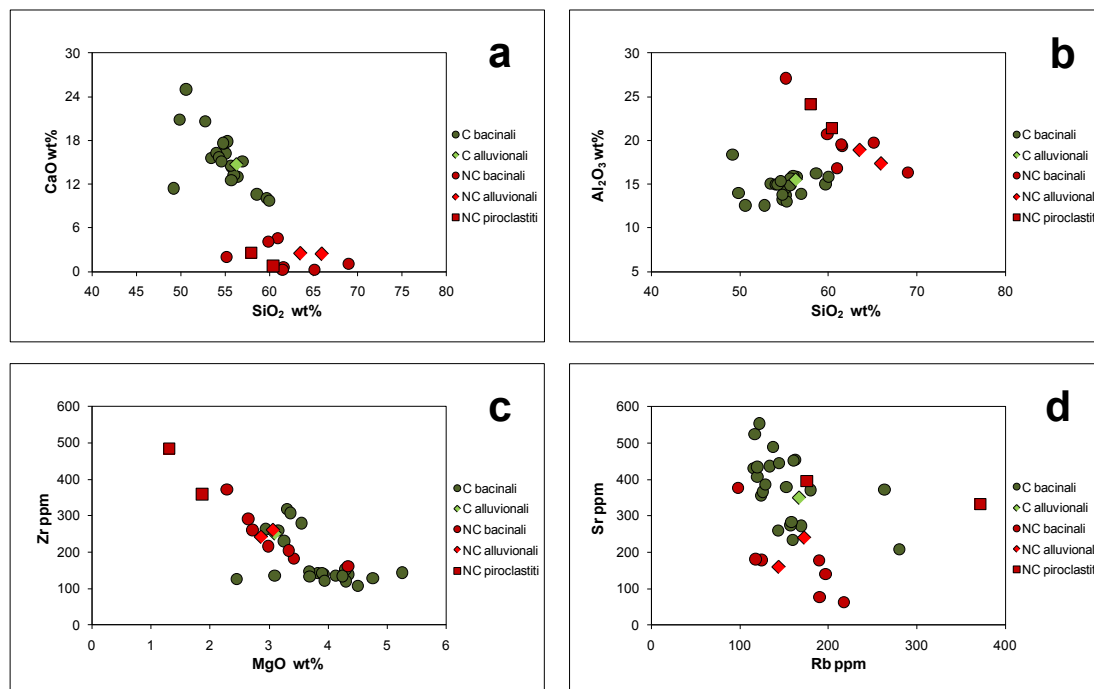
Fra le argille alluvionali quelle prelevate presso Piana di Monte Verna variano la propria composizione in base alla profondità di campionamento. Il primo campione (PMV1), raccolto a circa un metro di profondità dal piano di campagna presenta un carattere calcareo, il secondo (PMV2) è di tipo non calcareo ed è stato prelevato a oltre due metri di profondità, al di sotto di un livello di paleosuolo in cui sono presenti laterizi d'epoca romana che segna una stasi nel processo di sedimentazione. Le differenze fra questi due campioni di argilla alluvionale si osservano anche per altri componenti come SiO<sub>2</sub> e Ba, entrambi più elevati in PMV2 rispetto a PMV1.

e per Sr (fig. 6.1d), e LOI, più elevati in PMV1. Inoltre, considerando tutti i campioni analizzati, le argille alluvionali (PMV1, PMV2, VEL1) sono caratterizzate da valori piuttosto omogenei di Zr, Nb, Ba e Cr.

Le piroclastiti alterate (CSC1, SO1) presentano un carattere non calcareo. Questi campioni si distinguono dalle restanti argille per valori medi inferiori di MgO (1,59%) e più elevati di K<sub>2</sub>O (5,08%), Zr (422 ppm) e Ba (798 ppm), quest'ultimo elemento raggiunge 1010 ppm in SO1. Il campione CSC1 presenta un contenuto di



$\text{Na}_2\text{O}$  (2,32%) maggiore della media, mentre i valori di  $\text{K}_2\text{O}$  (6,11%) e Rb (372 ppm, fig. 6.1d) sono i più elevati fra tutte le argille analizzate, probabilmente a causa dall'abbondanza di feldspato (sanidino), come si vedrà successivamente nell'analisi mineralogica.



**Figura 6.1 – Diagrammi rappresentativi delle composizioni degli ossidi maggiori (wt%) e degli elementi in traccia (ppm) delle argille campane. In verde sono rappresentate le argille calcaree (C), in rosso le non calcaree (NC).**

Di seguito sono rappresentate due tipi di classificazioni su base chimica dei materiali argillosi utilizzate nell'industria ceramica italiana. Il primo tipo di classificazione (fig. 6.2a) di Vincenzini e Fiori (1977) è ormai superato a causa dello sviluppo tecnologico degli impianti industriali. Tuttavia si presta bene agli scopi di questo lavoro perché è incentrato su tre tipologie di impasto (maiolica, cottoforte e gres rosso) preparate generalmente utilizzando un solo tipo di argilla e quindi più simili ai prodotti archeologici e artigianali. Si tratta di un diagramma ternario con ai vertici le composizioni di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , alcali ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ) e  $\text{MgO}+\text{CaO}$ . Si può notare che molte delle argille calcaree sono utilizzabili per la produzione di maiolica senza essere corrette con altri tipi di argilla. Fra le materie prime argillose utilizzate per la realizzazione delle repliche ceramiche di questo studio l'argilla calcarea di Ischia (IS6) presenta una composizione compresa fra gli impasti adatti alla produzione di maiolica e di cotto-

forte; il campione di piroclastite alterata (SO1) invece ricade nel campo del gres rosso.

L'altro schema classificativo (fig. 6.2b) proposto da Fabbri e Fiori (1985) mostra i campi di variazione delle materie prime attualmente usate nell'industria ceramica e i campi composizionali delle argille per ceramica greificata (gres rosso, gres bianco sodico, gres bianco potassico). Come si può osservare le composizioni ammesse attualmente per la fabbricazione di questi prodotti molto peculiari sono molto ristrette e solamente tre argille (VEL1, BS1, BS2) presentano caratteristiche adatte alla produzione di gres rosso. Le argille utilizzate per la realizzazione delle repliche (IS6, SO1) invece ricadono al di fuori dei campi di variazione delle materie prime e, secondo questo schema, non sarebbero adatte a questo tipo di produzioni senza un'opportuna correzione dell'impasto.

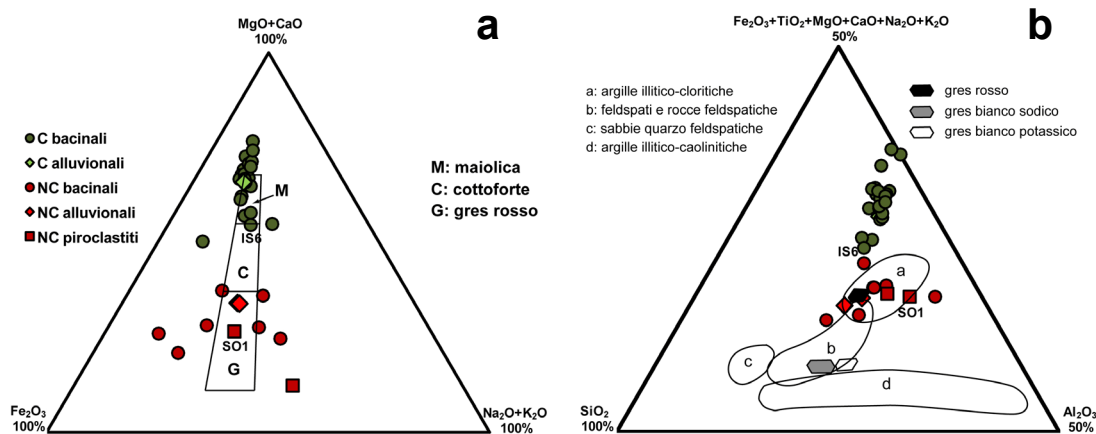


Figura 6.2 – Diagrammi ternari con campi composizionali di alcuni prodotti ceramici: a) secondo Vincenzini e Fiori (1977), b) secondo Fabbri e Fiori (1985). In verde sono rappresentate le argille calcaree (C), in rosso le non calcaree (NC). IS6 e SO1 sono le argille usate per la realizzazione delle repliche.

### 6.2.1 Trattamento statistico dei dati chimici

Il trattamento statistico dei dati chimici (*clustering* gerarchico e analisi delle componenti principali) è stato effettuato per verificare le eventuali omogeneità composizionali delle argille in uno spazio multivariato. Prima dell'elaborazione statistica le variabili chimiche sono state opportunamente trattate attraverso trasformazione logaritmica in base 10 (Aruga, 2003; Hall, 2004) per ottenere una maggiore uniformità dei dati. L'elaborazione statistica è stata realizzata utilizzando un software specifico (R Foundation for Statistical Computing, versione 2.12.0). Attraverso la *Principal Components Analysis* (tab. 6.2) sono state scelte le otto variabili (Zr, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ba, Na<sub>2</sub>O, Ni, K<sub>2</sub>O) che per varianza hanno la maggiore incidenza, riuscendo a spiegare il 95% del problema statistico (0,954 di proporzione cumulativa). Successivamente è stato eseguito il *clustering* gerarchico agglomerativo (metodo *average*, distanza *euclidea*) e realizzato il dendrogramma che rappresenta gruppi (*cluster*) omogenei di argille (fig. 6.3).

**Tab. 6.2 – Analisi delle componenti principali. Incidenza delle variabili per ciascuna componente, deviazione standard ( $\sigma$ ), proporzione di varianza e cumulativa.**

Componente	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	-0,234	-	0,327	0,214	-0,124	0,306	-0,379	-
TiO <sub>2</sub>	-0,141	0,409	0,119	0,327	0,146	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,282	0,273	-	-	-	-	0,195	-0,243
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,489	-	-	-	-0,433	-	-
MnO	-	-	-0,543	-	-0,264	-	-0,435	-
MgO	0,291	-	0,164	-	-	-0,104	-0,441	-0,216
CaO	0,249	-0,108	-0,391	-	0,111	0,154	-	-
Na <sub>2</sub> O	-0,104	-0,198	0,102	0,530	-0,145	-0,426	-	0,512
K <sub>2</sub> O	-0,228	-0,289	-	-0,139	0,254	-0,329	-0,238	-0,479
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-0,213	0,569	0,398	0,253	-	-0,267
Rb	-0,253	-0,145	-0,110	-0,266	0,400	-0,176	-0,192	0,246
Sr	0,201	-0,158	-0,342	0,300	-	-0,289	0,173	-0,149
Y	-0,247	0,263	-0,216	-0,159	0,167	-	-	0,111
Zr	-0,322	-	-0,112	-	0,172	0,196	-	0,253
Nb	-0,321	-	-0,129	-	0,238	0,122	-	-
Ba	-0,233	-	-0,263	-	-0,575	0,182	-	-0,143
Cr	0,271	0,233	0,206	-	-	0,275	-0,204	-
Ni	0,136	0,426	-	-	-	-0,192	-0,443	0,172
Sc	0,318	-	-0,106	-0,149	0,117	-	0,185	0,313
$\sigma$	2,858	1,823	1,569	1,344	0,945	0,818	0,697	0,560
Proporzione di varianza	0,430	0,175	0,130	0,095	0,047	0,035	0,026	0,016
Proporzione cumulativa	0,430	0,605	0,734	0,829	0,876	0,912	0,937	0,954

Sull'asse verticale è espressa la somiglianza (*height*) tra due campioni o sottogruppi di campioni. In base a tale assunzione è possibile individuare un grande gruppo (1) costituito in gran parte da argille bacinali. All'interno di questo gruppo vi sono tre sottogruppi. Il primo (1a) presenta una buona omogeneità ed è costituito esclusivamente argille bacinali calcaree. Nel secondo (1b) si distingue un *cluster* formato dalle argille alluvionali (PMV1, PMV2, VEL1) e un altro da quattro argille di Ischia (IS1, IS2, IS3, IS6); il campione IS5 invece si differenzia leggermente posizionandosi, sempre nel gruppo 1b, assieme ai campioni SQ1 e TRE1. Il rimaneggiamento potrebbe essere la causa di queste differenze come succede, con ogni probabilità, per l'argilla di Ischia IS4, prelevata in un corpo di frana, e che si presenta isolata nel gruppo 1. Il terzo sottogruppo (1c) è invece formato dalle sole argille bacinali non calcaree BS1 e BS2.

Le materie prime costituite dalle due piroclastiti argillificate (CSC1, SO1) si differenziano formando il gruppo 2. Le argille che ricadono nel gruppo 3 presentano una minore omogeneità, specie per quel che riguarda il campione MDC2, costituito da una sabbia con scarsa frazione argillosa.

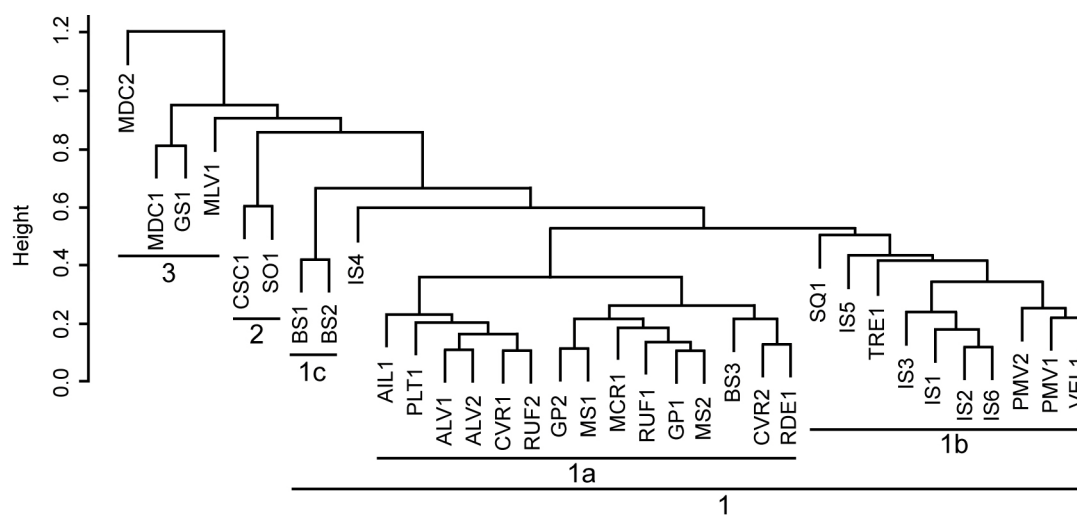


Figura 6.3 – Dendrogramma rappresentativo dei gruppi ricavati dall'analisi statistica multivariata dei dati chimici delle argille.

### 6.3 Analisi mineralogica (XRPD)

La diffrattometria di raggi X ha permesso di analizzare la composizione mineralogica delle materie prime argillose, sia sul campione tal quale (tab. 6.3) sia sulla sola frazione argillosa dei campioni più rappresentativi (tab. 6.4).

#### 6.3.1 Campione tal quale

In tutti i campioni si osserva il riflesso a circa 10 Å tipico dei minerali del gruppo dell'illite/mica.

Le argille d'origine bacinale sono caratterizzate da una composizione mineralogica alquanto omogenea. Il quarzo è presente in tutte le argille di questo tipo, in quantità da abbondante a molto abbondante. Il feldspato è da scarso a frequente, mentre in alcuni campioni (ALV2, BS3, RDE1, RUF1) si rileva solo in tracce o è assente (GS1, MDC1). Nelle argille calcaree la calcite è frequente o abbondante. Tuttavia, scarsi quantitativi di calcite sono stati rilevati anche in due argille non calcaree (MLV1, TRE1), in cui la percentuale di CaO è di prossima al 4%. In alcuni campioni di argille calcaree (CVR1, CVR2, GP2, IS1, IS2, IS3, IS4, IS5, IS6, RDE1) vi sono anche tracce di dolomite. In BS2 si rileva scarsa ematite, responsabile del colore rosso di questa argilla. Nel campione BS3 si rilevano scarse quantità di gesso.

I campioni di argilla alluvionale sono tutti caratterizzati da quantità molto abbondanti di quarzo. Il feldspato è presente in tracce in VEL1, mentre è frequente nei campioni PMV1 e PMV2. Questi due ultime argille alluvionali, raccolte nello stesso sito a profondità differenti, presentano alcune differenze mineralogiche. Il campione proveniente dal livello superiore (PMV1) contiene frequente calcite e tracce di dolomite, che giustificano il suo carattere calcareo. In PMV2, invece, si rilevano solo tracce di calcite. Come già indicato in XRF queste differenze sarebbero legate a un cambiamento nel tipo di sedimentazione dopo un periodo di stasi marcato dalla presenza di un paleosuolo.

I materiali d'origine piroclastica argillificati (CSC1 e SO1) sono caratterizzati da abbondante feldspato, molto probabilmente rappresentato da sanidino, come testimoniano i riflessi più intensi a 3,26 e 3,22 Å. Nel campione SO1 si rileva anche fre-

quente quarzo, contenuto nei frammenti arenacei presenti in questo deposito rimaneggiato; nel campione CSC1, invece, il quarzo è scarso. Frequente pirosseno è presente in SO1, mentre in CSC1 è presente solo in scarse quantità. In quest'ultimo campione si rilevano anche tracce di ematite.

**Tabella 6.3 – Analisi mineralogica semiquantitativa dei campioni di argilla tal quale. XXXX = molto abbondante, XXX = abbondante, XX = frequente, X = scarso.**

Campione	Quarzo	Feldspato	Pirosseno	Illite/ Mica	Ematite	Calcite	Dolomite	Gesso
AIL1	XXX	X	-	XX	-	XXX	-	-
ALV1	XXXX	X	-	X	-	XXX	-	-
ALV2	XXXX	tracce	-	X	-	XX	-	-
BS1	XXXX	X	-	X	-	-	-	-
BS2	XXXX	X	-	X	X	-	-	-
BS3	XXXX	tracce	-	X	-	XXX	-	X
CSC1	X	XXX	X	XX	tracce	-	-	-
CVR1	XXXX	X	-	XX	-	XX	X	-
CVR2	XXXX	X	-	XX	-	XX	X	-
GP1	XXXX	X	-	XX	-	XXX	-	-
GP2	XXXX	X	-	XX	-	XXX	tracce	-
GS1	XXX	-	-	XX	-	-	-	-
IS1	XXXX	XX	X	XX	-	XXX	X	-
IS2	XXXX	XX	X	XX	-	XXX	X	-
IS3	XXXX	XX	X	XX	-	XXX	X	-
IS4	XXXX	XX	X	XX	-	XXX	X	-
IS5	XXXX	XX	tracce	XX	-	XXX	tracce	-
IS6	XXXX	XX	X	XX	-	XXX	X	-
MCR1	XXX	X	-	XX	-	XX	-	-
MDC1	XXXX	-	-	X	-	XX	-	-
MDC2	XXXX	X	-	X	-	-	-	-
MLV1	XXXX	X	-	XX	-	X	-	-
MS1	XXX	X	-	XX	-	XX	-	-
PLT1	XXX	X	-	XX	-	XXX	-	-
PMV1	XXXX	XX	-	X	-	XX	tracce	-
PMV2	XXXX	XX	-	X	-	tracce	-	-
RDE1	XXX	tracce	-	XX	-	XXX	X	-
RUF1	XXX	tracce	-	XX	-	XX	-	-
RUF2	XXXX	X	-	XX	-	XX	-	-
SO1	XX	XXX	XX	XX	-	-	-	-
SQ1	XXXX	X	-	X	-	-	-	-
TRE1	XXX	X	-	X	-	X	-	-
VEL1	XXXX	tracce	-	X	-	-	-	-

In figura 6.4 si possono osservare diffrattogrammi rappresentativi delle diverse tipologie argillose campionate. Nelle argille bacinali (RUF1, BS1) si rileva una maggiore varietà di fasi argillose, identificate con l'analisi sulla frazione fine. Nell'argilla cal-

careca RUF1 si osserva l'intenso riflesso della calcite, secondo solo a quello del quarzo. Il profilo diffrattometrico dell'argilla alluvionale (PMV2) è simile a quelli precedenti, mentre i materiali piroclastici sono caratterizzati da un fondo più disturbato a causa della maggiore presenza di fasi disordinate.

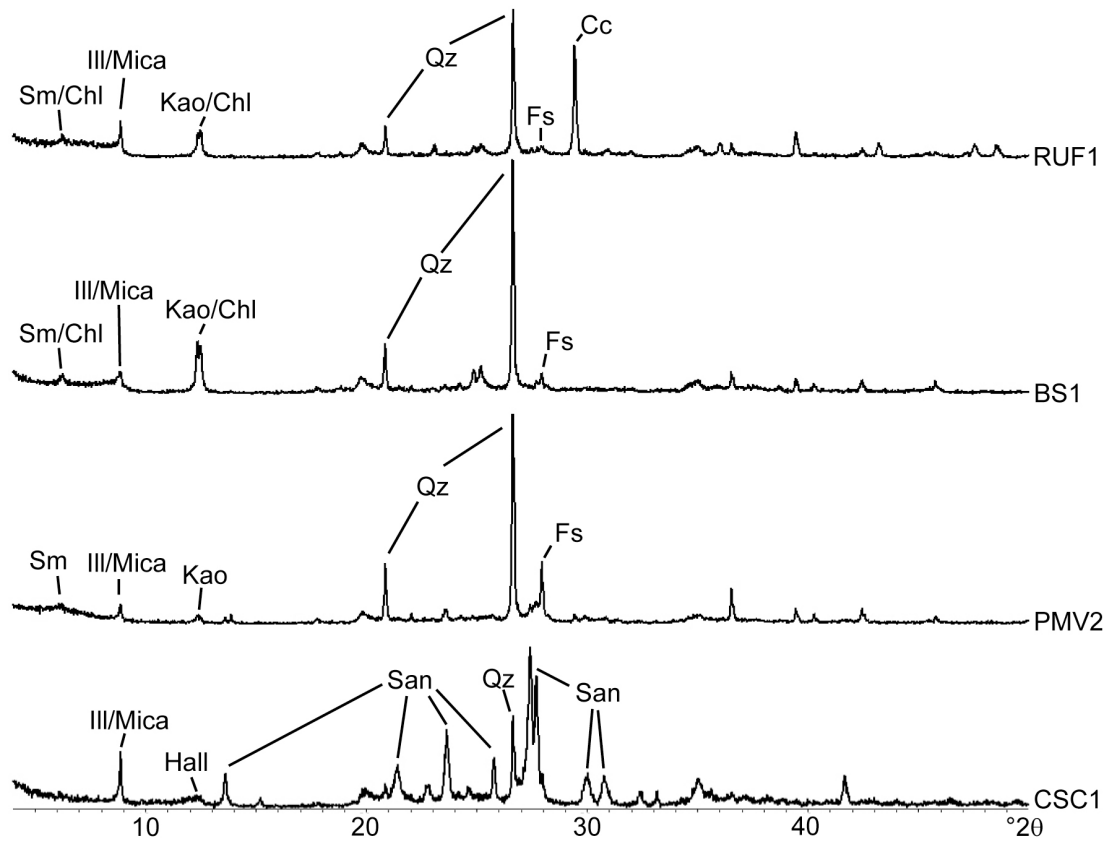


Figura 6.4 – Profili diffrattometrici rappresentativi di argille bacinali calcaree (RUF1) e non calcaree (BS1), di argille alluvionali (PMV2) e di materiali piroclastici argillificati (CSC1). Qz = quarzo, Fs = feldspato, Cc = calcite, San = sanidino, Ill = illite, Sm = smectite, Chl = clorite, Kao = caolinite, Hall = halloysite.



### 6.3.2 Frazione argillosa

L'analisi qualitativa delle fasi argillose è stata eseguita su aggregati orientati della frazione fine ( $<2\mu\text{m}$ ) delle materie prime più rappresentative fra le varie tipologie studiate. In tutti i materiali si rileva la presenza di fasi illitico/micacee a circa  $10\text{ \AA}$  come già evidenziato nell'analisi del campione tal quale.

Le argille di bacino sono tutte caratterizzate dalla presenza di interstratificato illite-smectite. La presenza di queste fasi miste è stata rilevata osservando lo spostamento di alcuni effetti di diffrazione dopo glicolazione. In particolare, quando questi effetti erano apprezzabili, è stato possibile stimare le proporzioni relative di illite e smectite nell'interstratificato e il parametro probabilistico  $R$ . Quando tale parametro assume valore 0 vuol dire che la probabilità di trovare uno strato di smectite dopo uno di illite è nulla, quando è  $R = 1$  dopo uno strato d'illite ve ne è uno di smectite, se  $R = 3$  in una ripetizione di quattro strati tre sono di illite e uno di smectite. La stima è stata ottenuta calcolando la differenza angolare ( $\Delta 2\theta$ ) fra i riflessi che si producono nella zona compresa nell'intervallo angolare  $15,8^\circ$ - $17,4^\circ 2\theta$  e quelli fra  $9,0^\circ$ - $10,3^\circ 2\theta$  (Moore e Reynolds, 1997; Cavalcante e Fiore, 2005). La percentuale indicata è quella del componente a minore distanza interplanare (illite), ad esempio la sigla IS70R1 indica un interstratificato illite-smectite con 70% di illite e 30% di smectite, in cui dopo uno strato di illite ve ne è uno di smectite ( $R = 1$ ).

Gli interstratificati illite-smectite presenti nelle argille di bacino calcaree sono caratterizzati da percentuali di illite non superiori al 50% e da  $R = 0$ . Solamente in MDC1 si rileva la presenza di interstratificato IS90R3. Nel campione TRE1 di argille non calcarea è presente l'interstratificato IS30R0, mentre in BS1 e BS2 è stata osservata la presenza di interstratificati IS70R1. La maggiore percentuale di illite osservata negli interstratificati di questi due campioni potrebbe essere legata alla progressiva trasformazione della smectite in illite, in seguito a diagenesi spinta che tali sedimenti avrebbero subito (Bergaya et al., 2006; Meunier, 2005). Fra gli altri minerali argillosi osservati nelle argille di bacino vi sono caolinite e clorite. I due minerali, che condividono lo stesso picco a  $7\text{ \AA}$ , non sempre sono distinguibili se presenti entrambi. La presenza di caolinite è stata rilevata in tutti i campioni eccetto in MDC1, osservando le riflessioni d'ordine superiore della caolinite ( $3,57\text{ \AA}$ ) e della clorite ( $3,54\text{ \AA}$ ), che permettono di distinguere le due fasi. La clorite, invece, è stata identificata in tutti i

sedimenti bacinali a esclusione di GS1 e TRE1, considerando la riflessione  $d(001)$  a circa 14 Å che permane anche dopo riscaldamento a 550 °C (Mirabella, 2005).

Il campione di argilla alluvionale PMV2 è caratterizzato dalla presenza di interstratificato IS60R1 e di caolinite; nell'altro campione dello stesso tipo (VEL1), invece, è stata osservata solamente caolinite, oltre alle fasi illitico/micacee presenti in tutti i campioni.

Le piroclastiti argillificate CSC1 e SO1 sono entrambe caratterizzate dalla presenza di halloysite, fase del gruppo della caolinite che si origina spesso in seguito all'alterazione di sedimenti vulcanici. La fase identificata è l'halloysite disidratata, che presenta un picco a 7,2 Å dalla tipica forma asimmetrica verso i bassi angoli (Brindley et al., 1963) e una seconda riflessione intensa a circa 4,42 Å dovuta alla morfologia non planare di questo minerale (Wilson, 1987). In questi due campioni non è da escludere anche la presenza di caolinite disordinata, che non di rado si ritrova nei suoli vulcanici associata all'halloysite, ma che non è facile distinguere da quest'ultima.

In tabella 6.4 è riportata l'analisi qualitativa dei minerali argillosi eseguita sulle materie prime argillose più rappresentative. In figura 6.5 sono rappresentati i profili diffrattometrici ottenuti dall'analisi delle polveri orientate seccate all'aria, solvate con glicole etilenico e riscaldate a 550 °C. Il confronto fra i vari profili ottenuti per ognuna delle diverse tipologie di argilla in esame ha permesso il riconoscimento delle fasi argillose.

Tabella 6.4 – Analisi qualitativa dei minerali argillosi dei campioni più rappresentativi.

Campione	Illite-Smectite	Caolinite	Clorite	Halloysite
AIL1	IS30R0	X	X	-
ALV2	X	X	X	-
BS1	IS70R1	X	X	-
BS2	IS70R1	X	X	-
BS3	IS10R0	X	X	-
CSC1	-	-	-	X
CVR2	X	X	X	-
GP1	IS30R0	X	X	-
GP2	IS50R0	X	X	-
GS1	X	X	-	-
IS1	IS40R0	X	X	-
IS2	IS50R0	X	X	-
IS3	IS50R0	X	X	-
IS4	IS50R0	X	X	-
IS5	X	X	X	-
IS6	IS50R0	X	X	-
MDC1	IS90R3	-	X	-
MLV1	X	X	X	-
MS1	IS40R0	X	X	-
PMV2	IS60R1	X	-	-
RUF1	IS30R0	X	X	-
RUF2	IS20R0	X	X	-
SO1	-	-	-	X
TRE1	IS30R0	X	-	-
VEL1	-	X	-	-

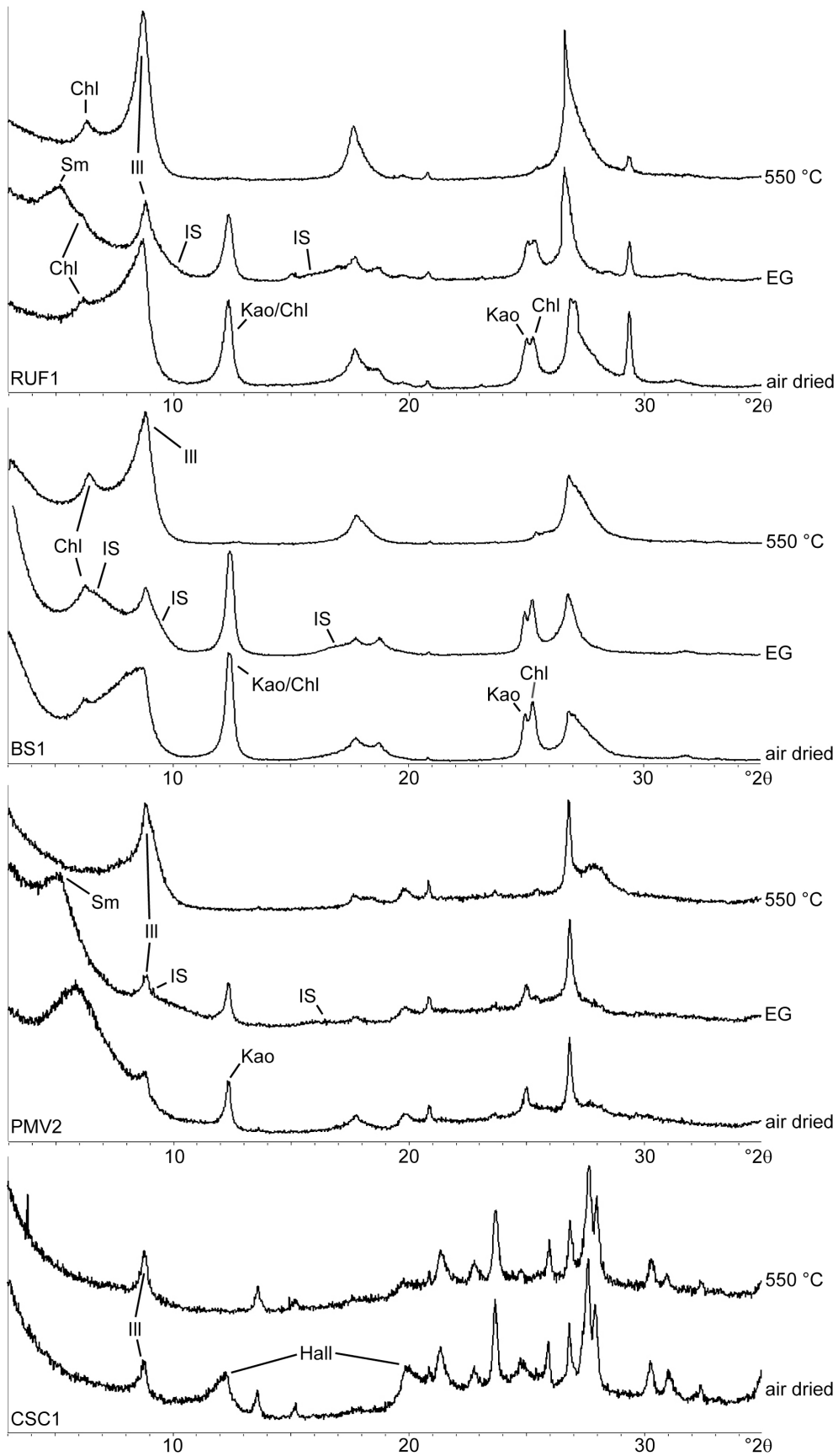


Figura 6.5 – Confronto fra profili diffrattometrici di aggregati orientati asciugati all'aria (air dried), solvatati con glicole etilenico (EG) e riscaldati a 550 °C. Argille bacciniale calcareae (RUF1) e non calcareae (BS1), argille alluvionali (PMV2) e materiali piroclastici argillificati (CSC1). Ill = illite, Sm = smectite, IS = illite-smectite, Chl = clorite, Kao = caolinite, Hall = halloysite.

#### 6.4 Caratteristiche fisiche e classificazione delle terre argillose

Prove di laboratorio sono state eseguite su nove campioni rappresentativi dei diversi tipi di depositi argillosi: sei argille bacinali (BS1, CVR2, IS6, MDC1, MS2, RUF1), un'argilla alluvionale (PMV2) e due piroclastiti argillificate (CSC1, SO1).

##### 6.4.1 Granulometria

I campioni di argille bacinali BS1, MS2 e RUF1 presentano la maggiore quantità di frazione argillosa (tab. 6.5), compresa fra un minimo del 37% in BS1 e un massimo del 45% in MS2. La frazione predominante è quella limosa, che va da un minimo del 51% in BS1 e MS2 a un massimo del 54% in RUF1. Le due argille MS2 e RUF1 si caratterizzano anche per la percentuale di sabbia inferiore al 4%, la più bassa rispetto a tutti i campioni analizzati; in BS1 la frazione sabbiosa è leggermente più elevata (11%). In tutti e tre i campioni la frazione ghiaiosa è trascurabile.

L'altro campione di argilla bacinale (CVR2) presenta una percentuale inferiore di argilla (26%) rispetto alla frazione sabbiosa (25%). Anche in questo caso la frazione granulometrica prevalente è costituita dal limo (45%). La frazione ghiaiosa supera leggermente il 4%.

Proporzioni granulometriche simili a quelle di CVR2 si riscontrano anche nel campione adoperato per la realizzazione delle repliche ceramiche (IS6), costituito da materiale derivato dai sedimenti marini della formazione di Colle Jetto, affiorante sul monte Epomeo a Ischia. Il campione presenta una frazione limosa prevalente (44%) e una quantità di argilla del 31%. La frazione sabbiosa è del 23%, mentre la ghiaia non supera il 2%.

Il campione MDC1 presenta quantità simili fra loro di frazione sabbiosa (31%), argilla (30%) e limo (29%). La percentuale di frazione ghiaiosa, che raggiunge quasi il 10%, è la più alta osservata fra tutti i campioni.

L'argilla alluvionale PMV2 si caratterizza per una frazione limosa prevalente (40%) rispetto all'argilla (32%). La frazione sabbiosa è del 27%, mentre la percentuale di ghiaia è trascurabile.

I campioni di piroclastiti alterate CSC1 e SO1, quest'ultimo scelto per la preparazione delle repliche, si distinguono per le più basse percentuali di frazione argillosa osservate, rispettivamente del 17 e del 11%. Nel campione CSC1 prevale la frazione limosa (46%) rispetto al contenuto di sabbia (35%), mentre in SO1 il limo è in proporzioni inferiori (33%) rispetto alla frazione sabbiosa (53%), che è la più alta fra tutti i campioni analizzati.

**Tab. 6.5 – Caratteristiche granulometriche delle argille analizzate (passante al N. 200 ASTM).**

<b>Campione</b>	<b>Ghiaia %</b>	<b>Sabbia %</b>	<b>Limo %</b>	<b>Argilla %</b>	<b>Classificazione</b>
BS1	0,6	11,4	51,0	37,0	limo con argilla sabbioso
CSC1	1,9	35,1	46,0	17,0	limo con sabbia argilloso
CVR2	4,4	24,7	45,0	26,0	limo con argilla sabbioso
IS6	1,8	23,2	44,0	31,0	limo con argilla sabbioso
MDC1	9,5	31,5	29,0	30,0	sabbia con argilla e limo ghiaiosa
MS2	0,1	4,0	51,0	45,0	limo con argilla
PMV2	0,6	27,4	40,0	32,0	limo con argilla e sabbia
RUF1	0,0	2,0	54,0	44,0	limo con argilla
SO1	2,5	53,5	33,0	11,0	sabbia con limo argillosa

Le curve granulometriche (fig. 6.6) dei campioni di argilla bacinale BS1, MS2 e RUF1 presentano un andamento piuttosto regolare e sono comprese per la maggior parte in un campo piuttosto ristretto, fra quello dei limi e quello delle argille, segno di una buona omogeneità granulometrica. I campioni CVR2, CSC1, IS6, MDC1 e PMV2 si estendono in buona parte dal campo delle sabbie a quello delle argille. Le argille CSC1, IS6 e MDC1 mostrano anche un andamento meno regolare che indica, con ogni probabilità, un parziale rimaneggiamento di tali depositi. Il campione SO1 è caratterizzato da una distribuzione compresa in prevalenza nel campo delle sabbie e in parte in quello dei limi.

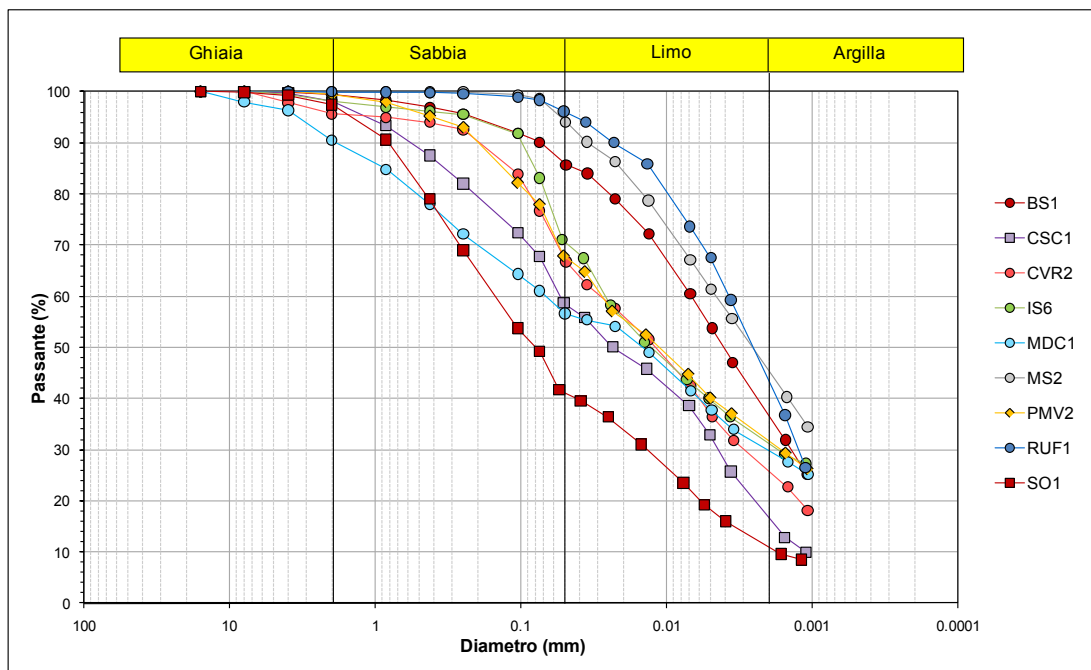


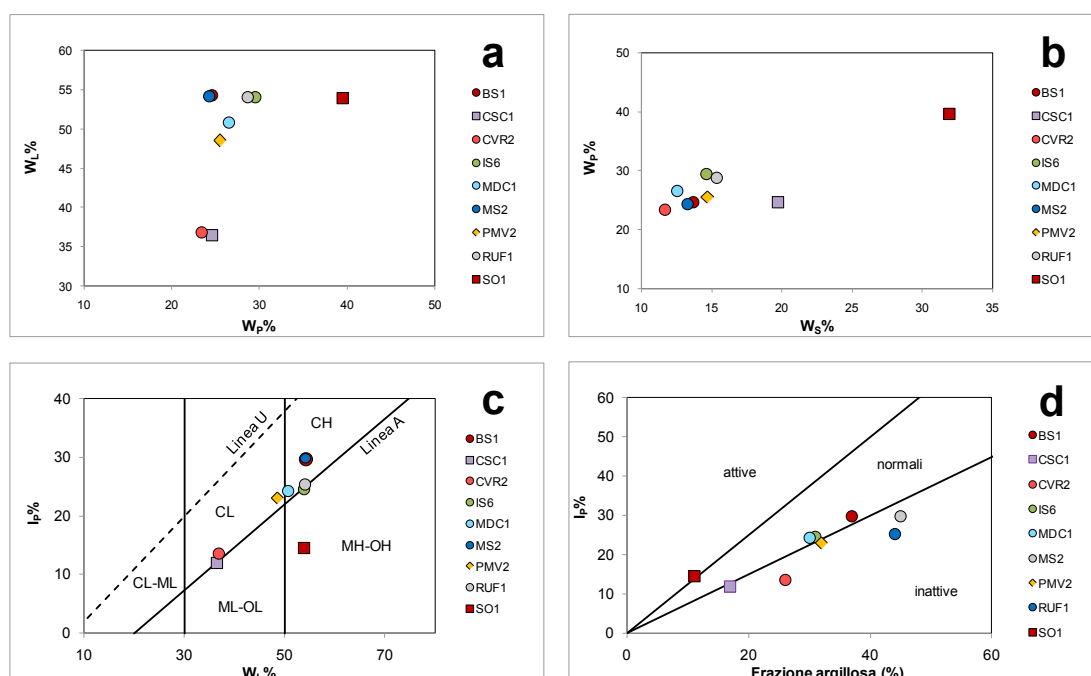
Figura 6.6 – Curve granulometriche delle materie prime argillose analizzate. I cerchi indicano le argille bacinali, i rombi le argille alluvionali, i quadrati le piroclastiti alterate.

#### 6.4.2 Limiti di Atterberg

La maggioranza dei campioni analizzati presentano limiti di liquidità ( $w_L$ ) molto simili fra loro (fig 6.7a), con una media di circa il 49%. Due campioni (CSC1, CVR2) si distinguono per valori inferiori, prossimi al 36%. Anche il limite di plasticità ( $w_P$ ) presenta valori piuttosto omogenei (fig. 6.7a, b), caratterizzati da una media del 27%. Il campione di piroclastite alterata SO1 si differenzia per un limite di plasticità particolarmente elevato, che supera il 39%. Per contro, questo stesso campione è caratterizzato da un indice di plasticità ( $I_P$ ) molto basso (12%), che ne evidenzia un campo di lavorabilità ottimale piuttosto ristretto. Anche altri due campioni presentano valori bassi dell'indice di plasticità (fig 6.7c, d), fra cui vi è l'altra piroclastite CSC1 (12%) e il campione di argilla bacinale CVR2 (13%). Le rimanenti argille presentano valori variabili da un minimo del 23% in PMV2 e un massimo del 30% in MS2. Secondo la carta di plasticità di Casagrande (fig. 6.7c) la maggior parte delle argille bacinali ricade nel campo delle argille inorganiche ad alta plasticità; solamente il campione CVR2 è classificabile come argilla inorganica da bassa a media plasticità. In quest'ultimo campo, quasi al limite con le argille inorganiche ad alta plasticità, ricade anche l'argilla alluvionale PMV2. Il campione di piroclastite alterata CSC1

è classificabile come limo inorganico da bassa a media plasticità, mentre la piroclastite SO1 è un limo inorganico di alta plasticità.

Il limite di ritiro più elevato si osserva nel campione SO1, che presenta un valore dei circa il 32% (fig. 6.7b). Gli altri campioni variano da un minimo prossimo al 12% in CVR2 a un massimo che raggiunge quasi il 20% in CSC1. Le argille analizzate presentano indici di attività situati al limite fra le argille inattive e quelle attive (fig. 6.7d). In tabella 6.6 sono rappresentati i valori dei limiti di Atterberg.



**Figura 6.7 – Diagrammi rappresentativi dei limiti di Atterberg per i campioni analizzati. I cerchi indicano le argille bacinali, i rombi le argille alluvionali, i quadrati le piroclastiti alterate.  $w_L$  = limite di liquidità,  $w_P$  = limite di plasticità,  $w_S$  = limite di ritiro,  $I_p$  = indice di plasticità. a) diagramma ( $w_L/w_P$ ). b) diagramma ( $w_P/w_S$ ). c) Carta di plasticità di Casagrande ( $I_p/w_L$ ): ML = limi inorganici da bassa a media plasticità; MH = limi inorganici di alta plasticità; CL = argille inorganiche da bassa a media plasticità; CH = argille inorganiche di alta plasticità; OH = argille organiche da media ad alta plasticità; OL = limi e argille organiche di bassa plasticità. d) Carta di attività.**



**Tab. 6.6 – Valori dei limiti di Atterberg per i campioni analizzati.  $w_L$  = limite di liquidità,  $w_P$  = limite di plasticità,  $w_S$  = limite di ritiro,  $I_P$  = indice di plasticità.**

Campione	$w_L$ %	$w_P$ %	$I_P$ %	Attività	$w_S$ %
BS1	54,29	24,62	29,67	0,80	13,69
CSC1	36,47	24,58	11,89	0,70	19,68
CVR2	36,87	23,39	13,48	0,52	11,67
IS6	53,99	29,48	24,51	0,79	14,62
MDC1	50,80	26,56	24,23	0,81	12,52
MS2	54,13	24,31	29,82	0,66	13,30
PMV2	48,55	25,54	23,01	0,72	14,69
RUF1	54,01	28,72	25,29	0,57	15,36
SO1	53,97	39,53	14,44	1,31	31,94
Media	49,23	27,41	21,82	0,77	16,39

### 6.4.3 Proprietà fisiche delle terre argillose

Nell'ambito delle prove di laboratorio effettuate sono state caratterizzate le proprietà fisiche delle terre a grana fine (tab. 6.7). Tutte le grandezze, eccetto la superficie specifica, sono state ricavate indirettamente a partire dal peso specifico delle particelle solide misurato col metodo dei picnometri. La superficie specifica è stata ricavata elaborando i dati misurati col metodo del cono penetrometrico.

**Tab. 6.7 – Parametri fisici e indici.  $\gamma_s$  = peso specifico delle particelle,  $\gamma_{sat}$  = peso di volume saturo,  $\gamma'$  = peso di volume sommerso,  $\gamma_{dry}$  = peso di volume secco,  $e$  = indice dei vuoti,  $n$  = porosità,  $S$  = superficie specifica.**

Campione	$\gamma_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\gamma_{sat}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\gamma'$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\gamma_{dry}$ (g/cm <sup>3</sup> )	( $e$ )	$n$ (%)	$S$ (m <sup>2</sup> /g)
BS1	2,66	1,91	0,91	1,45	0,84	45,53	68,38
CSC1	2,71	1,98	0,98	1,55	0,74	42,65	46,02
CVR2	2,76	2,07	1,07	1,67	0,65	39,36	46,51
IS6	2,59	1,79	0,79	1,29	1,01	50,20	68,00
MDC1	2,68	1,94	0,94	1,49	0,80	44,34	64,00
MS2	2,68	1,94	0,94	1,49	0,80	44,37	68,17
PMV2	2,67	1,92	0,92	1,47	0,81	44,90	61,18
RUF1	2,64	1,86	0,86	1,39	0,90	47,43	68,02
SO1	2,49	1,65	0,65	1,08	1,32	56,82	67,97

#### 6.4.4 Applicazioni tecnologiche

Gli schemi di figura 6.8, utilizzati per la caratterizzazione tecnologica delle argille per laterizi (Marsigli e Dondi, 1997), definiscono vari campi di plasticità. Il campo di plasticità ottimale è quello delle argille da impasto, costituito dalle materie prime che formano la totalità dell'impasto per laterizi. Il campo di plasticità accettabile rappresenta le argille base, che formano il 50-90% dell'impasto. Il campo delle argille correttive rappresenta le argille usate in misura del 10-30% nell'impasto.

Le argille analizzate si concentrano principalmente al limite fra argille correttive plastiche e argille da impasto dello schema di fig. 6.8a. Sempre secondo questo schema i campioni BS1 e MS2 presentano le caratteristiche delle argille base plastiche. I campioni CSC1 e CVR2 sono considerati argille magre, mentre la piroclastite SO1 non presenta caratteristiche idonee. Secondo lo schema di fig. 6.8b, la piroclastite SO1 è considerata un'argilla correttiva, mentre tutte le altre argille ricadono nel campo delle argille base.

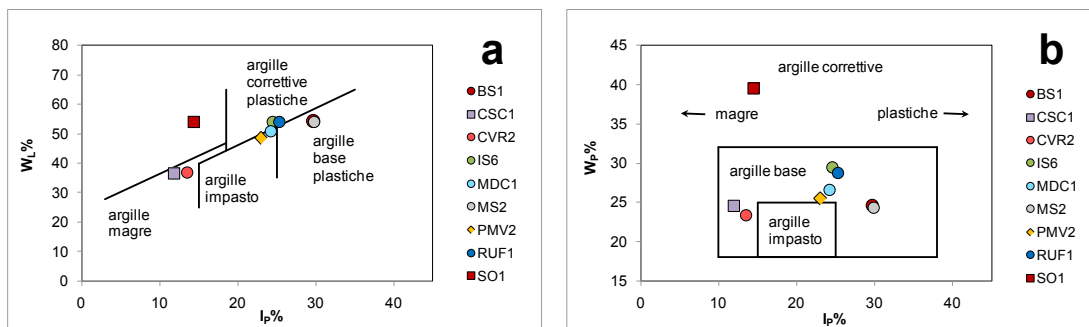


Figura 6.8 – Schemi di previsione del comportamento in foggatura delle argille per laterizi in base ai limiti di Atterberg (Marsigli e Dondi, 1997).

Lo schema rappresentato dal diagramma triangolare di fig. 6.9 illustra le granulometrie consigliate per la produzione di mattoni e tegole (Bender e Handle, 1982). Come si può osservare la maggior parte delle argille ricadono nel campo dei mattoni forati, mentre la piroclastite alterata SO1 è adatta per la fabbricazione di mattoni pieni. Le argille BS1, MS2 e RUF1 non sono utilizzabili senza un'opportuna correzione, a causa dell'alta percentuale di frazione argillosa, che rende l'impasto troppo plastico e soggetto al ritiro in cottura (McNally, 1998).

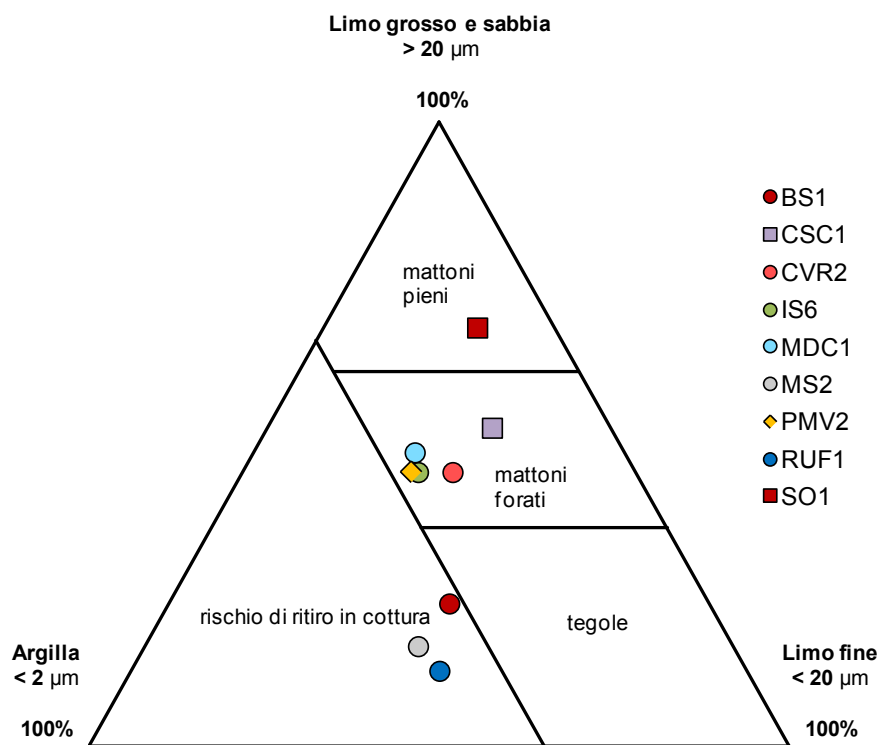


Figura 6.9 – Granulometrie consigliate per la produzione di mattoni e tegole (Bender e Handle, 1983 modificato).

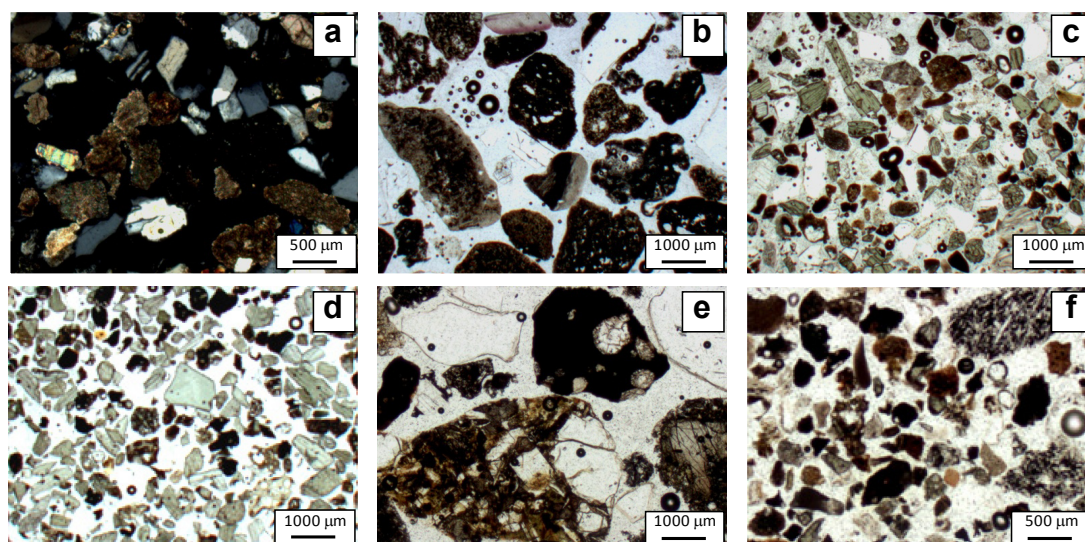
### **6.5 Additivi**

Le sabbie della fascia costiera che va dal litorale cumano fino a Castellammare di Stabia sono state caratterizzate dal punto di vista mineralogico-petrografico per poter effettuare confronti con gli additivi utilizzati come smagrante in molte produzioni ceramiche ritrovate in Campania e, in particolar modo, nella baia di Napoli. Dagli esami eseguiti in sezione sottile (fig. 6.10) e tramite diffrazione di raggi X (fig. 6.11) si osserva che le sabbie riflettono la composizione delle litologie affioranti nelle zone prossime ai luoghi di sedimentazione.

I campioni CUM1 e TG1, prelevati lungo la costa cumana (fig. 6.10a), presentano una granulometria media (250-500  $\mu\text{m}$ ) e sono caratterizzate da quarzo molto abbondante (anche in frammenti arenacei), frammenti carbonatici e, in misura minore, feldspati e mica. Le abbondanti quantità di quarzo e calcite osservate (fig. 6.11a) sarebbero dovute all'apporto di sedimenti derivati dal disfacimento delle successioni carbonatico/silicoclastiche della catena appenninica, trasportati dal fiume Volturno che sfocia più a nord.

Spostandosi a sud, verso Monte di Procida (AQM1, AQM2, AQM3), Capo Miseno (MIS1) e Pozzuoli (PZ1), le sabbie sono costituite interamente da vulcanoclasti. Questi sono rappresentati da feldspati, clinopirosseno, scorie trachitiche, pomici e mica (biotite); in diffrazione (fig. 6.11b) è stata rilevata la presenza di analcime, frequente nei prodotti flegrei come fase idrotermale autigena o di trasformazione idrotermale (de'Gennaro et al., 2000). Le sabbie della zona di Monte di Procida e di Miseno (fig. 6.10b) presentano una granulometria medio-grossolana (250-1500  $\mu\text{m}$ ) e mostrano una maggiore abbondanza di scorie e pomici rispetto a quelle di Pozzuoli (fig. 6.10c), la cui granulometria è inferiore (100-400  $\mu\text{m}$ ).

Le sabbie della fascia costiera di Torre Annunziata (TA1, TA2, TA3, TA4) presentano una granulometria medio-fine (100-400  $\mu\text{m}$ ) e sono formate esclusivamente da costituenti vulcanici tipici del Somma-Vesuvio (fig. 6.10d): sanidino, plagioclasio, clinopirosseno (diopside), leucite, pomici, scorie leucititiche, mica (biotite) e raro granato e/o anfibolo; in diffrazione si rileva analcime (fig. 6.11c).



**Figura 6.10** – Sezioni rappresentative di sabbie della fascia costiera compresa fra Cuma e Castellammare di Stabia. a) Cuma, litorale domizio. b) Capo Miseno. c) Pozzuoli. d) Torre Annunziata. e) Foce Sarno. f) Castellammare di Stabia.

Spostandosi verso sud le sabbie sono costituite sia dalle vulcaniti del Somma-Vesuvio sia da frammenti carbonatici. I campioni FS1 e FS2, raccolti nei pressi della foce del Sarno (fig. 6.10e), presentano una granulometria grossolana (500-2000  $\mu\text{m}$ ) e contengono una maggiore quantità di scorie e pomici rispetto a quelle di Castellammare (fig. 6.10f). Queste ultime invece sono caratterizzate da una granulometria più fine (200-500  $\mu\text{m}$ ) e presentano maggiori quantità di calcite. La più elevata quantità di calcite osservata in diffrazione nelle sabbie di Castellammare (fig. 6.11d) è dovuta alla vicinanza dei luoghi di sedimentazione alla dorsale carbonatica dei Monti Lattari, mentre i carbonati delle sabbie raccolte presso la foce del Sarno farebbero parte di sedimenti fluviali provenienti da aree più distanti.

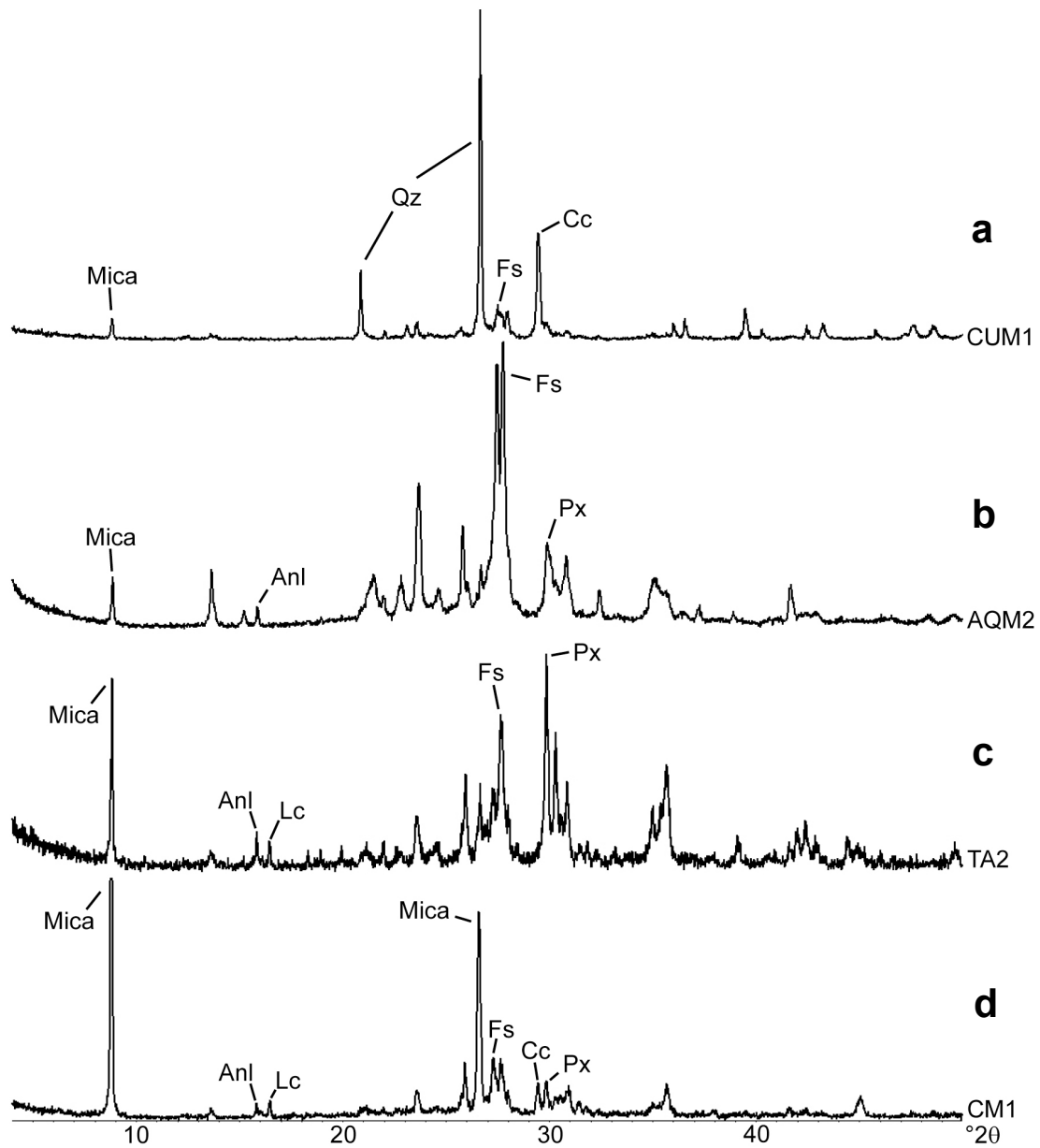


Figura 6.11 – Profili diffrattometrici rappresentativi della composizione mineralogica delle sabbie. a) Cuma, litorale domizio. b) Monte di Procida. c) Torre Annunziata. d) Castellammare di Stabia.

In tabella 6.8 è rappresentata la composizione mineralogica delle sabbie campionate nella fascia costiera da Cuma fino a Castellammare di Stabia.

**Tabella 6.8 – Analisi mineralogica semiquantitativa dei campioni di sabbia. XXXX = molto abbondante, XXX = abbondante, XX = frequente, X = scarso.**

Campione	Pirosseno	Feldspato	Mica	Leucite	Analcime	Quarzo	Calcite
CUM1	-	X	X	-	-	XXXX	XXX
TG1	-	XX	XX	-	-	XXXX	XXX
AQM1	X	XXXX	XX	-	X	-	-
AQM2	X	XXXX	X	-	X	-	-
AQM3	X	XXXX	XX	-	X	-	-
MIS1	X	XXX	XX	-	XX	-	-
PZ1	XX	XX	XX	-	tracce	-	-
TA1	XXX	XX	XX	tracce	X	-	-
TA2	XXX	XXX	XX	X	X	-	-
TA3	XX	XX	XX	XX	XX	-	-
TA4	XXX	XX	XX	X	XX	-	-
FS1	XX	XX	XXX	XXX	XX	-	X
FS2	XXX	XXX	XX	XX	XX	-	tracce
CM1	XX	XX	XXX	XX	X	-	XX





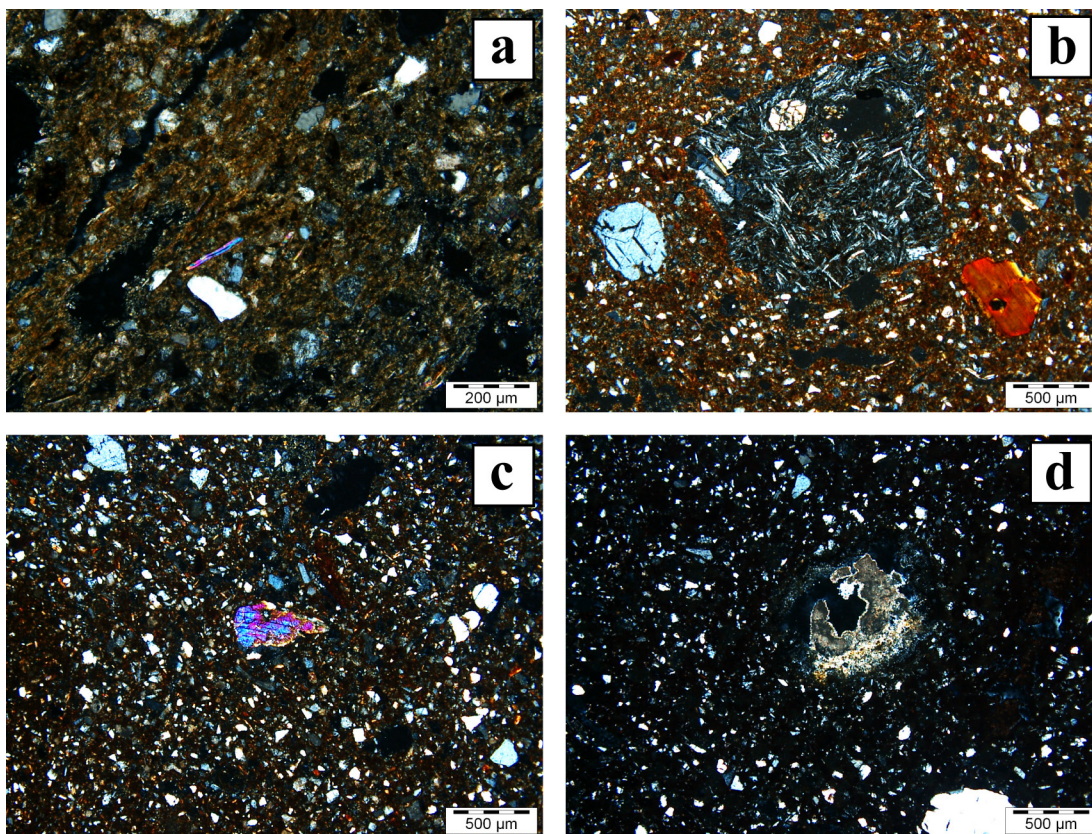
Capitolo VII  
**REPLICHE CERAMICHE**  
RISULTATI E DISCUSSIONE

### **7.1 Caratterizzazione mineralogico-petrografica delle repliche ceramiche**

Queste indagini sono state eseguite per osservare le modificazioni mineralogico-petrografiche avvenute durante la cottura delle repliche ceramiche. Per la realizzazione dei provini sono state utilizzate due materie prime di tipo differente. Il primo tipo di materia prima è rappresentato da un'argilla calcarea dell'isola d'Ischia (IS6), con la quale sono stati realizzati quattro tipi di impasto: uno impastando l'argilla solamente con acqua, gli altri tre miscelando smagrante vulcanico (AQM2) in proporzioni del 10% (IS6A), 20% (IS6B) e 30% (IS6C). Il secondo tipo di materia prima utilizzata è una piroclastite parzialmente argillificata a carattere non calcareo della zona di Sorrento (SO1), impastata senza alcun additivo.

#### **7.1.1 Microscopia ottica in luce polarizzata (PLM)**

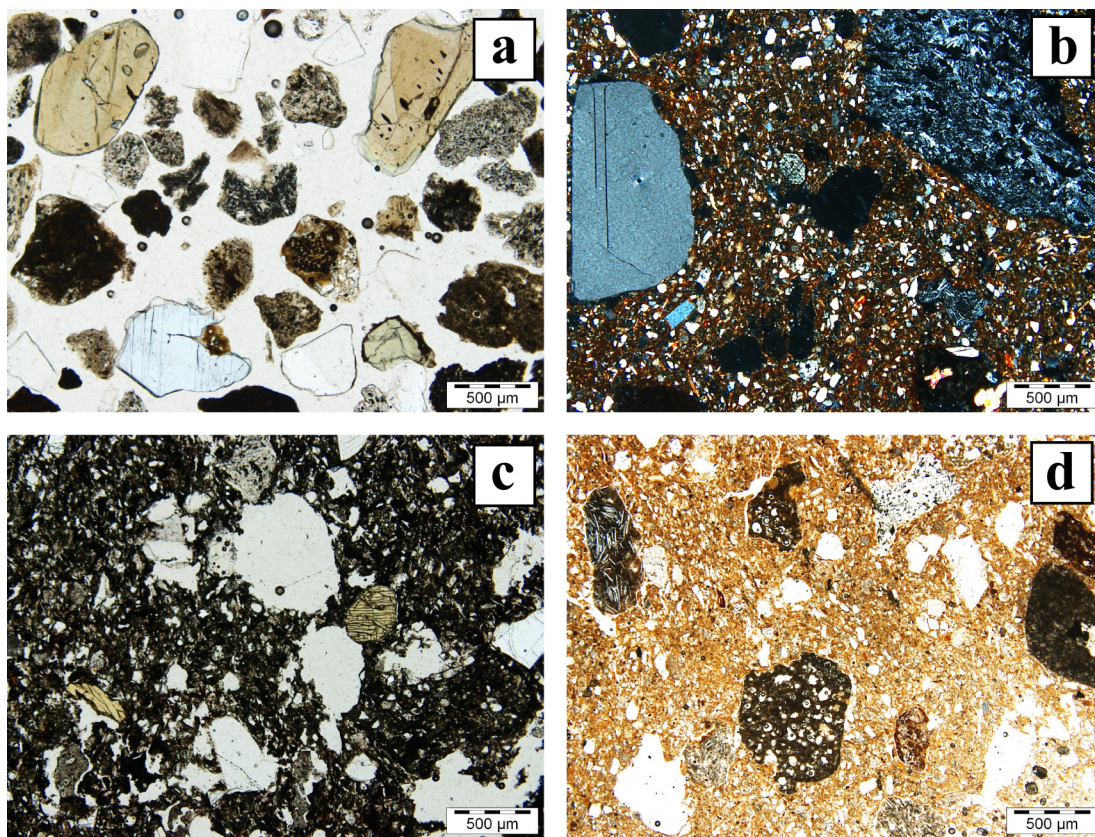
Le repliche realizzate con l'argilla calcarea di Ischia senza aggiunta di smagrante (IS6) sono caratterizzate da una tessitura fine con la maggioranza degli inclusi caratterizzati da dimensioni comprese fra 10 e 100  $\mu\text{m}$  e pochi inclusi di dimensioni maggiori. I costituenti presentano un addensamento medio di circa il 10% e distribuzione seriata. La matrice è attiva nell'impasto crudo (IS6) e resta debolmente attiva fino alla temperatura di 800 °C. Gli impasti sono generalmente poco porosi; solamente alla temperatura più alta (1100 °C) i vuoti aumentano le proprie dimensioni e le interconnessioni fra di essi tendono a chiudersi. Gli inclusi sono costituiti prevalentemente da piccoli cristalli di quarzo, spesso subarrotondato, feldspato alcalino, muscovite (fig. 7.1a) e rara biotite (fig. 7.1b). Si osservano anche costituenti vulcanici di dimensioni maggiori rappresentati principalmente da pomici (fig. 7.1b); in misura minore si trovano anche scorie, litici e raro clinopirosseno (fig. 7.1c). Vi sono, inoltre, frammenti di rocce argillose (ARF, *argillaceous rock fragments*; Whitbread, 1986), frammenti di carbonati rappresentati da clasti micritici e da rari microfossili. Alla massima temperatura di cottura i carbonati si presentano ormai decomposti in una matrice fortemente isotropa (fig. 7.1c).



**Figura 7.1 – a) IS6 (crudo). Scheletro quarzoso-feldspatico con lamine di muscovite (nicols incrociati). b) IS6 800. Pomice contenente clinopirosseno e feldspato alcalino, a destra si osserva biotite (nicols incrociati). c) IS6 900. Cristallo di clinopirosseno (nicols incrociati). d) IS6 1100. Calcite decomposta (nicols incrociati).**

Gli impasti realizzati con l'aggiunta di smagrante presentano una distribuzione bimodale dei costituenti e, come ovvio, un addensamento maggiore che aumenta in funzione della quantità di additivo. La porosità media di ogni tipo di impasto aumenta con l'aggiunta di smagrante, mentre a parità di quantità di additivo si osservano variazioni in funzione della temperatura di cottura. Le repliche cotte alle temperature inferiori (700°-850 °C) presentano una piuttosto elevata, caratterizzata principalmente dalle discontinuità fra granuli e matrice. I provini cotti alla temperatura intermedia (900-1000 °C) sono costituiti da impasti più compatti e porosità inferiore, mentre alla temperatura massima (1100 °C) la porosità tende nuovamente ad aumentare per lo sviluppo di grossi pori isolati. I costituenti della frazione fine (dimensioni fra 10 e 100 μm) sono rappresentati principalmente dai minerali dello scheletro residuale dell'argilla tal quale descritti precedentemente (quarzo, feldspato e mica). Lo smagrante (fig. 7.2a), che costituisce la quasi totalità della frazione grossolana (dimen-

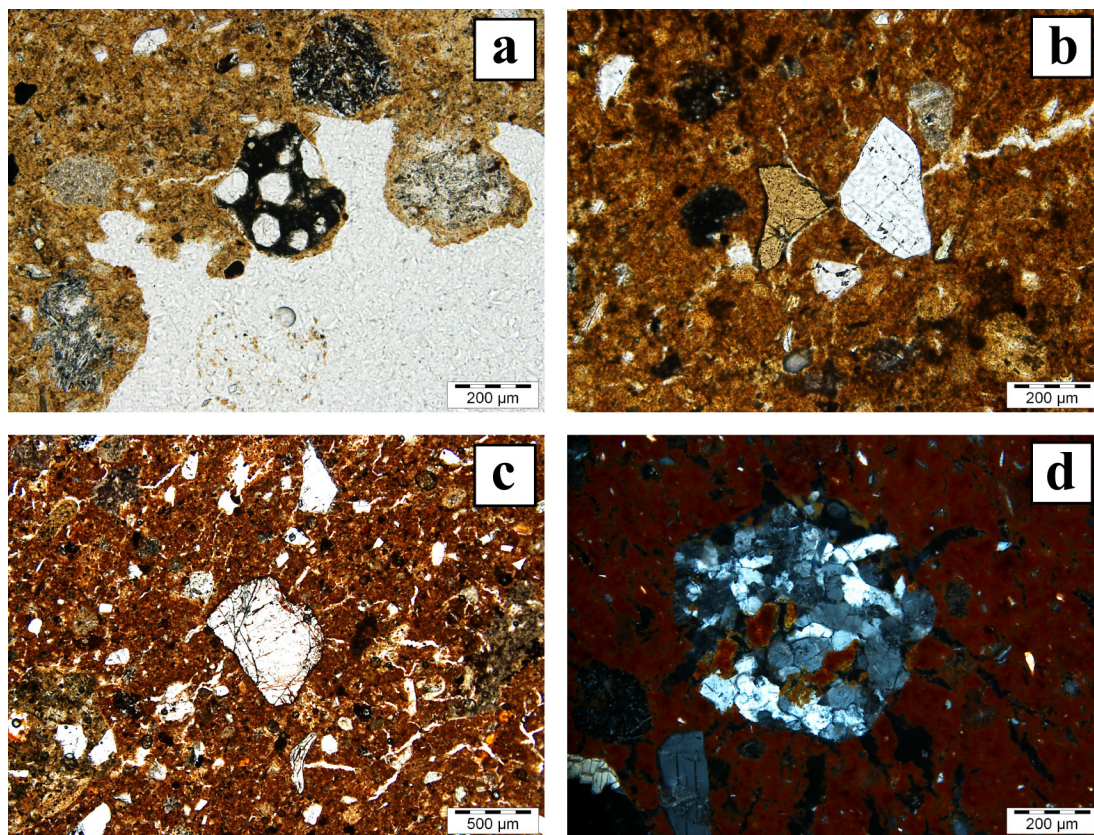
sioni fra 250 e 1000  $\mu\text{m}$ ), è composto nell'ordine da scorie, feldspato alcalino (sanidino), pomici, clinopirosseno, litici vulcanici e plagioclasio, la cui forma è generalmente subarrotondata. Negli impasti lo smagrante si distingue chiaramente per la presenza di pomici, feldspato alcalino (fig. 7.2b) e scorie (fig. 7.2d); litici e clinopirosseno si osservano in misura inferiore (fig. 7.2c) e, ancora più raramente, plagioclasio.



**Figura 7.2 – a) AQM2. Smagrante con feldspato alcalino, clinopirosseno, pomici e scorie (nicols paralleli). b) IS6A 900. Pomici e feldspato alcalino dello smagrante (nicols incrociati). c) IS6B 1100. Clinopirosseno (nicols paralleli). d) IS6C 700. Pomici e scorie dello smagrante (nicols paralleli).**

Le repliche realizzate con la piroclastite alterata di Sorrento presentano una tessitura caratterizzata da distribuzione bimodale. I costituenti, che presentano un addensamento medio del 15%, sono caratterizzati da dimensioni comprese approssimativamente fra i 50 e i 100  $\mu\text{m}$  nella frazione fine e fra 200 e 500  $\mu\text{m}$  nella frazione grossolana. La matrice presenta attività ottica fino alla temperatura di 850  $^{\circ}\text{C}$ . La porosità, che tende ad aumentare con la temperatura di cottura, è caratterizzata principal-

mente da fratture disposte radialmente attorno ai clasti. I costituenti principali sono pomici, feldspato alcalino, clinopirosseno e scorie vulcaniche, talvolta leucitiche (fig. 7.3a). Si osservano anche sporadici cristalli di granato (fig. 7.3b), olivina frequentemente alterata ai bordi (fig. 7.3c), raro plagioclasio, ARF, frammenti di areniti (fig. 7.3d) e rari frammenti carbonatici.



**Figura 7.3 – a) SO1 (crudo). Pomici e scorie leucitiche (nicols paralleli). b) SO1 700. Granato e feldspato alcalino (nicols paralleli). c) SO1 900. Olivina alterata al bordo (nicols paralleli). d) SO1 1100. Frammento arenaceo (nicols incrociati).**

### 7.1.2 Analisi modale in sezione sottile

L'analisi modale è stata eseguita su sezioni rappresentative delle repliche ceramiche per valutare quantitativamente le percentuali relative di inclusi, matrice e pori. Per ogni tipo di impasto sono stati analizzati i campioni cotti a 700°, 900° e 1100 °C.

I provini realizzati con l'argilla di Ischia senza aggiunta di additivo (fig. 7.4) sono caratterizzati da un contenuto medio di inclusi del 10,6% e dall'83,0% di matrice. Gli inclusi caratterizzati dal contenuto medio maggiore sono feldspato alcalino (5,4%) e pomice (2,7%). La calcite si osserva nei campioni IS6 700 e IS6 900; nel campione cotto alla temperatura massima (IS6 1100) la percentuale di questa fase è molto scarsa (0,6%) a causa della sua decomposizione quasi completa. La percentuale media dei pori è del 4,6%; nel campione cotto alla massima temperatura (IS6 1100) si osserva un aumento della porosità dovuto all'aumento delle dimensioni dei pori in seguito alla vetrificazione (Tite e Maniatis, 1975).

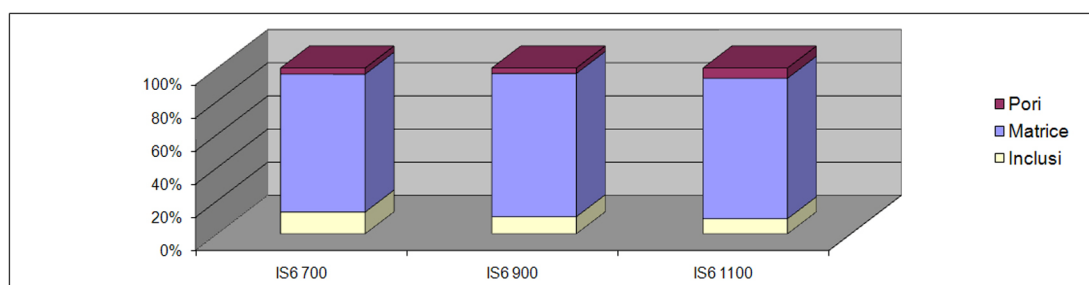


Figura 7.4 – Proporzioni relative di inclusi, matrice e pori nelle repliche realizzate con l'argilla di Ischia cotte a 700°, 900° e 1100 °C.

In tabella 7.1 sono rappresentate le percentuali relative di pori, matrice e dei vari costituenti della materia prima dell'isola d'Ischia cotta alle temperature di 700°, 900° e 1100 °C.

Tab. 7.1 – Percentuali di costituenti, pori e matrice nelle repliche realizzate con l'argilla di Ischia, cotte a 700°, 900° e 1100°C. Cc = calcite, ARF = (*Argillaceous Rock Fragments*), A-fs = feldspato alcalino, Cpx = clinopirosseno, Pom. = pomice, Sc. = scorie, Li. = litici.

	Cc	ARF	A-fs	Cpx	Miche	Pom.	Sc.	Li.	Inclusi	Pori	Matrice
IS6 700	1,0	0,5	5,8	0,1	1,7	5,2	0,2	0,0	13,0	3,6	82,0
IS6 900	3,6	0,2	5,2	0,4	1,4	2,0	1,0	0,0	9,9	3,2	83,2
IS6 1100	0,6	0,4	5,3	0,4	1,2	0,8	0,4	0,9	9,0	6,1	84,0
Media	1,7	0,3	5,4	0,3	1,4	2,7	0,5	0,3	10,6	4,3	83,0

Gli impasti realizzati con l'argilla di Ischia (fig. 7.5) con l'aggiunta di additivo presentano una buona corrispondenza fra la percentuale in peso di smagranza e quella valutata in sezione sottile con l'analisi modale, considerata come volume totale occupato. Dato che la porosità dei materiali ceramici si sviluppa principalmente durante la cottura, la percentuale di smagranza in sezione sottile è stata calcolata non considerando il volume occupato dai pori per simulare le condizioni iniziali dell'impasto crudo.

Nel campione IS6A (smagranza 10% in peso) è stata osservata una percentuale modale media di smagranza del 13,4%, in IS6B (smagranza 20% in peso) del 21,8% e in IS6C (smagranza 30% in peso) del 29,1%.

Lo scheletro, costituito dai minerali residuali della roccia argillosa (quarzo, piccoli feldspati e lamine di mica) generalmente di piccole dimensioni, è presente con una percentuale media del 9,1% in IS6A, del 7,4 in IS6B e del 7,8% in IS6C.

Lo smagranza (AQM2) presenta caratteristiche mineralogiche e granulometriche omogenee che permettono di distinguerlo con facilità dal resto dei costituenti. La sua composizione è caratterizzata da una prevalenza di scorie (42,1%), feldspato alcalino (30,8%), pomici (18,0%) e, in misura inferiore, clinopirosseno (5,0%), litici (2,6%) e plagioclasio (1,5%). Negli impasti le proporzioni medie variano a favore delle pomici, seguite dal feldspato e dalle scorie; litici, clinopirosseno e plagioclasio si osservano con minor frequenza.

La porosità è fortemente influenzata dall'aggiunta di smagranza. In termini generali si ha un aumento della porosità direttamente proporzionale alla quantità di additivo come si osserva dalle percentuali medie dei pori in IS6A (8,1%), IS6B (11,6%) e IS6C (14,7%). L'aggiunta di additivo influenza la porosità anche in relazione alla temperatura di cottura. Nei campioni di bassa temperatura (700 °C) è stata osservata una porosità piuttosto elevata, probabilmente a causa delle discontinuità fra granuli e matrice. Nei campioni cotti alla temperatura intermedia (900 °C) si osservano i valori di porosità inferiori, mentre alla temperatura massima (1100 °C) la porosità tende ad aumentare nuovamente per lo sviluppo di grossi pori isolati.

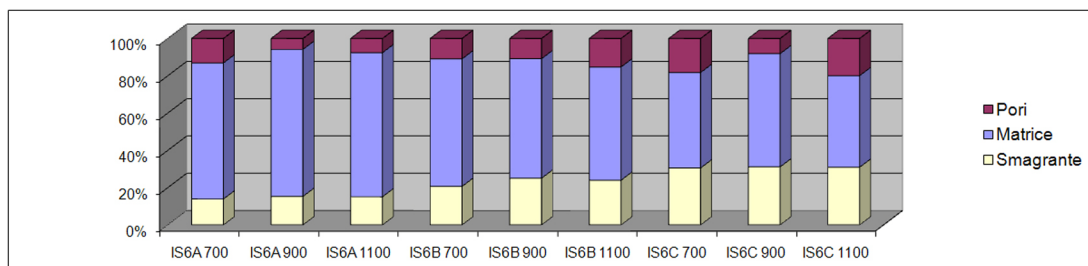


Figura 7.5 – Proporzioni relative di smagrante, matrice e pori nelle repliche realizzate con l'argilla di Ischia miscelate con il 10, 20 e 30% in peso di smagrante e cotte a 700°, 900° e 1100 °C.

In tabella 7.2 sono rappresentate le percentuali dei costituenti del solo smagrante (AQM2) e dei costituenti, pori e matrice nei differenti impasti miscelati con il 10% (IS6A), 20% (IS6B) e 30% (IS6C) di smagrante. Negli impasti sono stati distinti sia i minerali residuali costituiti da scheletro fine (quarzo, feldspato, mica), calcite e ARF sia lo smagrante (feldspato alcalino, plagioclasio, clinopirosseno, pomici, scorie, litici), la cui percentuale totale è stata calcolata non considerando i pori.

Tab. 7.2 – Percentuali dei costituenti, matrice e pori nelle repliche realizzate con l'argilla di ischia miscelata con il 10, 20 e 30% in peso di additivo (AQM2) e cotte a 700°, 900° e 1100 °C. Percentuale totale di smagrante calcolata non considerando i pori. Sch. = scheletro, Cc = calcite, ARF = (Argillaceous Rock Fragments), A-fs = feldspato alcalino, Pl = plagioclasio, Cpx = clinopirosseno, Pom. = pomici, Sc. = scorie, Li. = litici, Matr. = matrice, Sm = smagrante.

	Sch.	Cc	ARF	Smagrante						Pori	Matr.	Sm.
				A-fs	Pl	Cpx	Pom.	Sc.	Li.			
AQM2	-	-	-	30,8	1,5	5,0	18,0	42,1	2,6	-	-	-
IS6A 700	7,9	1,4	0,3	3,8	0,0	0,3	3,1	3,0	1,0	12,1	67,2	12,8
IS6A 900	10,1	0,3	1,0	4,3	0,1	0,7	3,6	1,6	2,6	5,2	70,4	13,7
IS6A 1100	9,2	0,3	0,0	3,8	0,0	0,1	5,8	3,0	0,2	6,9	70,7	13,8
Media	9,1	0,6	0,4	4,0	0,0	0,4	4,2	2,6	1,3	8,1	69,4	13,4
IS6B 700	7,4	1,3	0,5	5,3	0,0	0,0	7,6	2,7	1,6	10,2	63,4	19,2
IS6B 900	8,3	0,8	0,8	5,8	0,1	0,3	6,2	6,4	2,1	10,0	59,3	23,2
IS6B 1100	6,4	0,7	0,1	4,7	0,0	0,2	9,2	5,0	0,6	14,7	58,4	23,1
Media	7,4	0,9	0,5	5,3	0,0	0,2	7,7	4,7	1,4	11,6	60,4	21,8
IS6C 700	7,5	1,9	0,4	6,3	0,3	0,8	8,2	6,7	1,8	17,4	48,7	29,1
IS6C 900	8,0	1,1	2,1	6,9	0,0	0,1	10,6	6,4	2,2	7,4	55,2	28,3
IS6C 1100	7,7	0,8	0,4	6,9	0,6	0,6	8,4	6,7	1,0	19,3	47,5	30,0
Media	7,8	1,3	1,0	6,7	0,3	0,5	9,0	6,6	1,7	14,7	50,5	29,1

I campioni realizzati con la piroclastite alterata di Sorrento (fig. 7.6) sono caratterizzati da un contenuto medio di inclusi del 14,9%. Fra questi le fasi più abbondanti sono: pomici (5,0%), feldspato alcalino (4,0%) clinopirosseno (2,1%) e ARF (1,7). La



porosità aumenta proporzionalmente alla temperatura di cottura: 8,2% nel campione cotto alla temperatura più bassa (SO1 700), 9,3% nel provino cotto alla temperatura intermedia (SO1 900) e 11,0% nel campione cotto alla massima temperatura (IS6 1100).

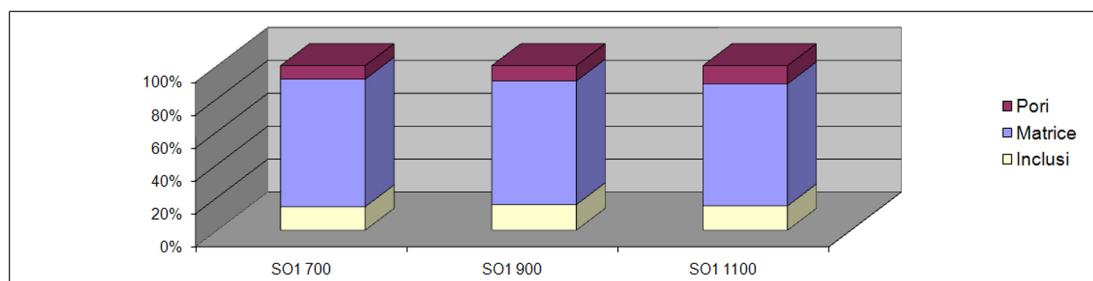


Figura 7.6 – Proporzioni relative di inclusi, matrice e pori nelle repliche realizzate con la piroclastite alterata di Sorrento cotte a 700°, 900° e 1100 °C.

In tabella 7.3 sono rappresentate le percentuali relative di pori, matrice e dei vari costituenti della piroclastite argillificata di Sorrento cotta alle temperature di 700°, 900° e 1100 °C.

Tab. 7.3 – Percentuali dei costituenti, pori e matrice nelle repliche realizzate con la piroclastite alterata di Sorrento, cotte a 700°, 900° e 1100°C. Cc = calcite, ARF = (Argillaceous Rock Fragments), A-fs = feldspato alcalino, Pl = plagioclasio, Cpx = clinopirosseno, Ol = olivina, Pom. = pomici, Sc. = scorie, Li. = litici.

	Cc	ARF	A-fs	Pl	Cpx	Ol	Pom.	Sc.	Li.	Inclusi	Pori	Matrice
SO1 700	0,3	1,7	2,6	0,2	2,5	0,0	3,9	3,0	0,1	14,3	8,2	77,5
SO1 900	0,5	2,9	4,5	0,1	1,5	0,3	5,3	0,6	0,1	15,6	9,3	75,1
SO1 1100	0,1	0,5	4,9	0,1	2,5	0,3	5,8	0,2	0,5	14,8	11,0	74,2
Media	0,3	1,7	4,0	0,1	2,1	0,2	5,0	1,3	0,2	14,9	9,5	75,6

### 7.1.3 Analisi chimica (XRF)

L'analisi chimica (tab. 7.4) è stata eseguita sulle materie prime argillose crude (IS6 e SO1), sullo smagrante (AQM2) e sulle miscele argilla/smagrante crude (IS6A, IS6B e IS6C). Come si osserva nei diagrammi binari (fig. 7.7a, b), la composizione degli impasti realizzati con l'argilla di Ischia tal quale varia verso quella dello smagrante in funzione dell'aumento di quest'ultimo. Questa variabilità tuttavia non sempre è regolare per tutti gli elementi analizzati. L'argilla di Ischia (IS6) è di carattere calcareo (CaO > 6%; Maniatis e Tite, 1981), con un contenuto di CaO pari al 9,70%.

La piroclastite alterata di Sorrento (SO1) è una materia prima argillosa non calcarea, il cui contenuto di CaO è del 2,57%. Il campione di sabbia vulcanica dei Campi Flegrei, utilizzato come smagrante (AQM2), presenta una composizione trachitica (fig. 7.7c).

Come si osserva nel diagramma ternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (fig. 7.7d) le composizioni degli impasti realizzati con l'argilla calcarea di Ischia (IS6, IS6A, IS6B, IS6C) sono comprese nel campo triangolare con ai vertici le composizioni ideali di quarzo, anortite e gehlenite.

**Tabella 7.4 – Analisi chimica (wt%) e LOI (*loss on ignition*) degli impasti utilizzati per la realizzazione delle repliche e del degrassante. <LLD = minore del limite di rilevazione dello strumento.**

	<b>IS6</b>	<b>IS6A</b>	<b>IS6B</b>	<b>IS6C</b>	<b>SO1</b>	<b>AQM2</b>
SiO <sub>2</sub>	60,00	59,61	59,91	60,36	57,98	61,23
TiO <sub>2</sub>	0,77	0,78	0,77	0,74	0,90	0,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,83	15,93	15,99	15,99	24,15	16,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,13	5,99	5,90	5,72	7,38	4,98
MnO	0,14	0,14	0,13	0,13	0,19	0,12
MgO	2,94	2,91	2,86	2,76	1,86	1,93
CaO	9,70	9,67	9,07	8,40	2,57	4,29
Na <sub>2</sub> O	0,86	1,02	1,16	1,33	0,79	3,25
K <sub>2</sub> O	3,47	3,79	4,06	4,41	4,04	7,08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15	0,15	0,15	0,16	0,14	0,18
Totale	100	100	100	100	100	100
LOI	12,07	10,43	9,42	8,44	10,90	1,73
Rb	160	164	168	169	175	193
Sr	234	275	301	327	396	507
Y	27	28	25	25	40	19
Zr	263	265	261	257	359	245
Nb	27	30	30	31	54	35
Ba	369	419	435	470	1010	712
Cr	74	63	65	49	34	<LLD
Ni	41	38	35	21	26	5
Sc	18	21	17	22	10	6
V	105	123	102	<LLD	140	<LLD
La	59	72	52	42	102	53
Ce	130	127	126	73	192	46

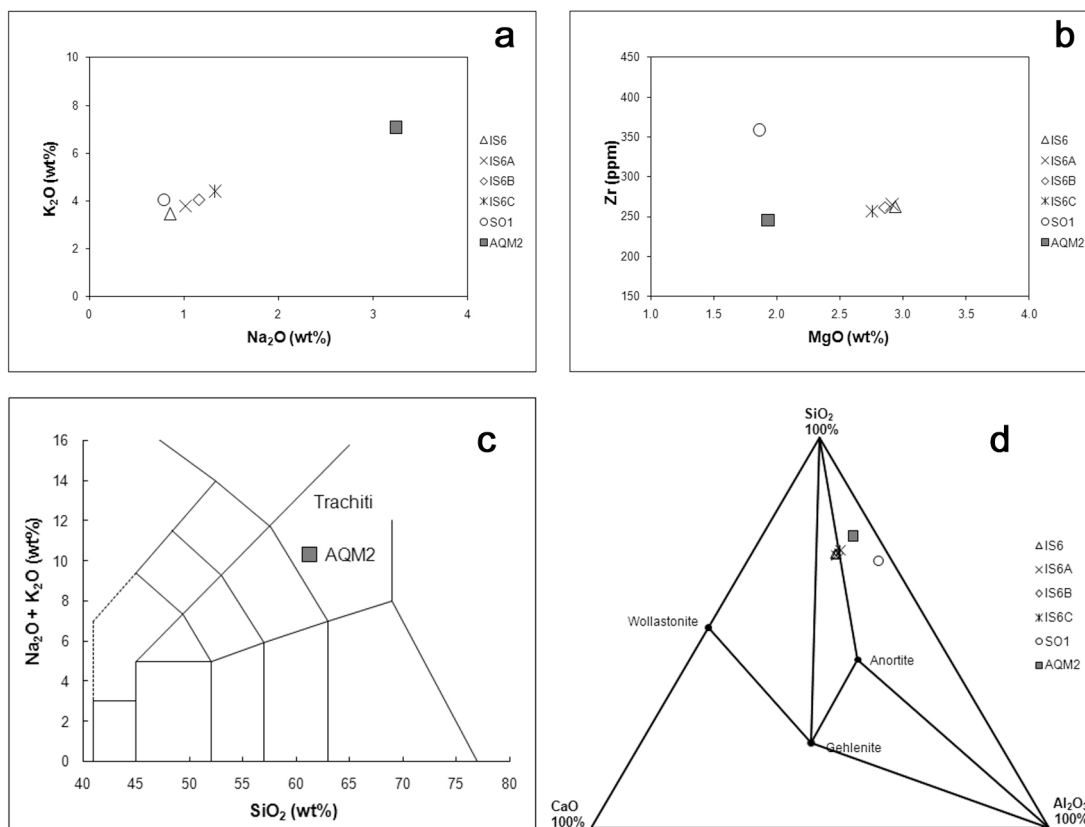


Figura 7.7 – a, b) Diagrammi binari rappresentativi delle composizioni chimiche dei diversi impasti crudi e del solo smagrante. c) Diagramma TAS (*Total Alkali-Silica*) con la composizione dello smagrante vulcanico (AQM2). d) Diagramma ternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> con le composizioni chimiche degli impasti, dello smagrante e delle fasi ideali tipiche del sistema: anortite, gehlenite e wollastonite (Riccardi et al., 1999).

### 7.1.4 Analisi mineralogica (XRPD)

L'analisi mineralogica (tab 7.5) eseguita sugli impasti crudi e sulle repliche ceramiche mostra le variazioni di fase avvenute in seguito alla cottura. In figura 7.8 sono rappresentati i diffrattogrammi dei campioni realizzati con l'argilla calcarea di Ischia senza additivo, prima e dopo la cottura. In figura 7.9 sono rappresentati quelli dei prodotti realizzati con la materia prima non calcarea di Sorrento.

Già alla temperatura più bassa (700 °C) si osserva un'improvvisa diminuzione del contenuto di illite rispetto ai prodotti crudi. A partire da questa temperatura l'illite, presente ormai con la sua fase deossidrilata (Cultrone et al., 2001), tende a gradualmente a diminuire fino a scomparire. Nelle repliche di Ischia l'illite permane fino ai 900 °C. Fra gli altri fillosilicati la biotite persiste in tracce fino ai 1000 °C solamente

nei campioni contenenti smagrante. Nelle repliche realizzate con la materia prima di Sorrento le fasi illitiche permangono fino agli 850 °C.

Le proporzioni di quarzo nelle repliche di Ischia non variano in maniera apprezzabile durante la cottura; nei provini di Sorrento invece si osserva una diminuzione del suo contenuto a 950 °C.

La calcite, presente solamente nelle repliche realizzate con l'argilla calcarea di Ischia, tende a diminuire gradualmente nei provini senza e con il 10% di smagrante a partire dagli 800 °C fino ai 1000 °C. In questo intervallo termico avvengono le principali reazioni fra la calcite e i silicati, che determinano la formazione di nuove fasi minerali. Nelle repliche contenenti maggiori quantità di smagrante la presenza di calcite si osserva fino ai 950 °C, probabilmente per la minore percentuale di CaO presente.

Negli impasti di Ischia cotti alla massima temperatura (1100 °C) si osserva un aumento della quantità di feldspato dovuta, probabilmente, alla neoformazione di anortite (Riccardi et al., 1999). Nei provini contenenti le percentuali maggiori di smagrante (20 e 30%) la quantità di feldspato è proporzionalmente maggiore, a causa dell'abbondanza di questo minerale nell'additivo. Nelle repliche di Sorrento si osserva invece una progressiva diminuzione delle fasi feldspatiche a partire dai 950 °C, probabilmente determinata da un effetto diluizione in seguito alla neoformazione di ematite e di amorfo.

La gehlenite è osservata come minerale di neoformazione nelle repliche di Ischia a partire dagli 850° C. Questa fase mostra la sua massima abbondanza tra i 950° e i 1000 °C, per poi diminuire a 1100 °C.

Il pirosseno è presente in tutti gli impasti di Ischia sia come minerale residuale dell'argilla sia perché aggiunto con lo smagrante. Come ovvio, nei provini contenenti quantità maggiori di additivo (10 e 20%) questo minerale si rileva con più frequenza. Alla massima temperatura di cottura (1100 °C) la quantità di pirosseno aumenta proporzionalmente in tutti i campioni di Ischia per la neoformazione di fasi dello stesso gruppo. Nei campioni realizzati con la piroclastite alterata di Sorrento il pirosseno è frequente a tutte le temperature come minerale residuale.

La neoformazione di ematite si rileva in tutte le repliche a partire da 800 °C in seguito alla ricristallizzazione del ferro liberatosi durante la decomposizione dei fillosilicati (Cultrone et al., 2005; Nodari et al., 2007), in special modo clorite (Rathossi e

Pontikes, 2010a). Nei provini realizzati con l'argilla calcarea di Ischia l'ematite si rileva solo in tracce fino ai 1000 °C per poi aumentare leggermente a 1100 °C. Ciò è dovuto all'incorporazione del ferro trivalente nelle strutture degli allumino-silicati di calcio di neoformazione, che ostacola la formazione di ematite (Nodari et al., 2007). Nei provini prodotti con l'argilla non calcarea di Sorrento si osserva invece un maggiore sviluppo di ematite già a partire dai 950 °C. In questi stessi campioni alla massima temperatura di cottura (1100 °C) si osserva la formazione di mullite.

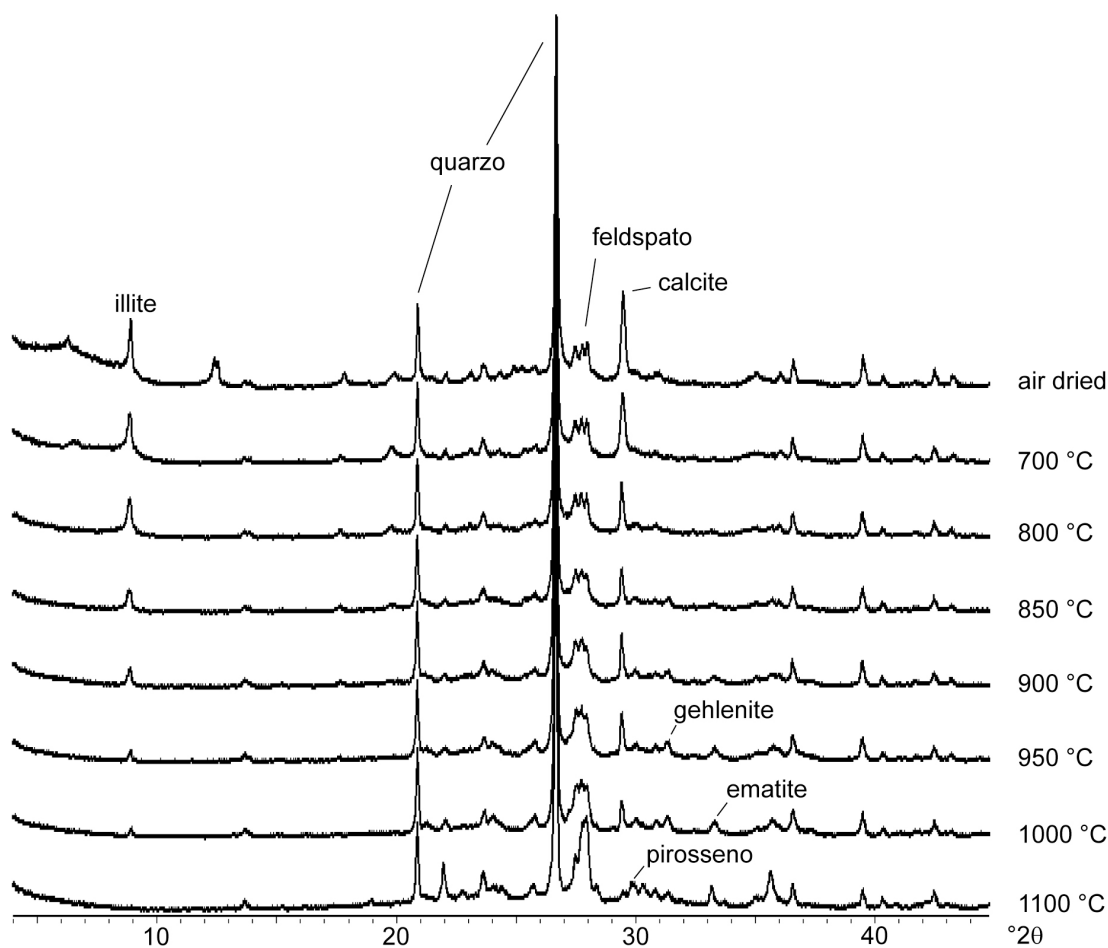


Figura 7.8 – Profili diffrattometrici degli impasti realizzati con l'argilla calcarea di Ischia senza aggiunta di smagante, prima (*air dried*) e dopo la cottura alle varie temperature.

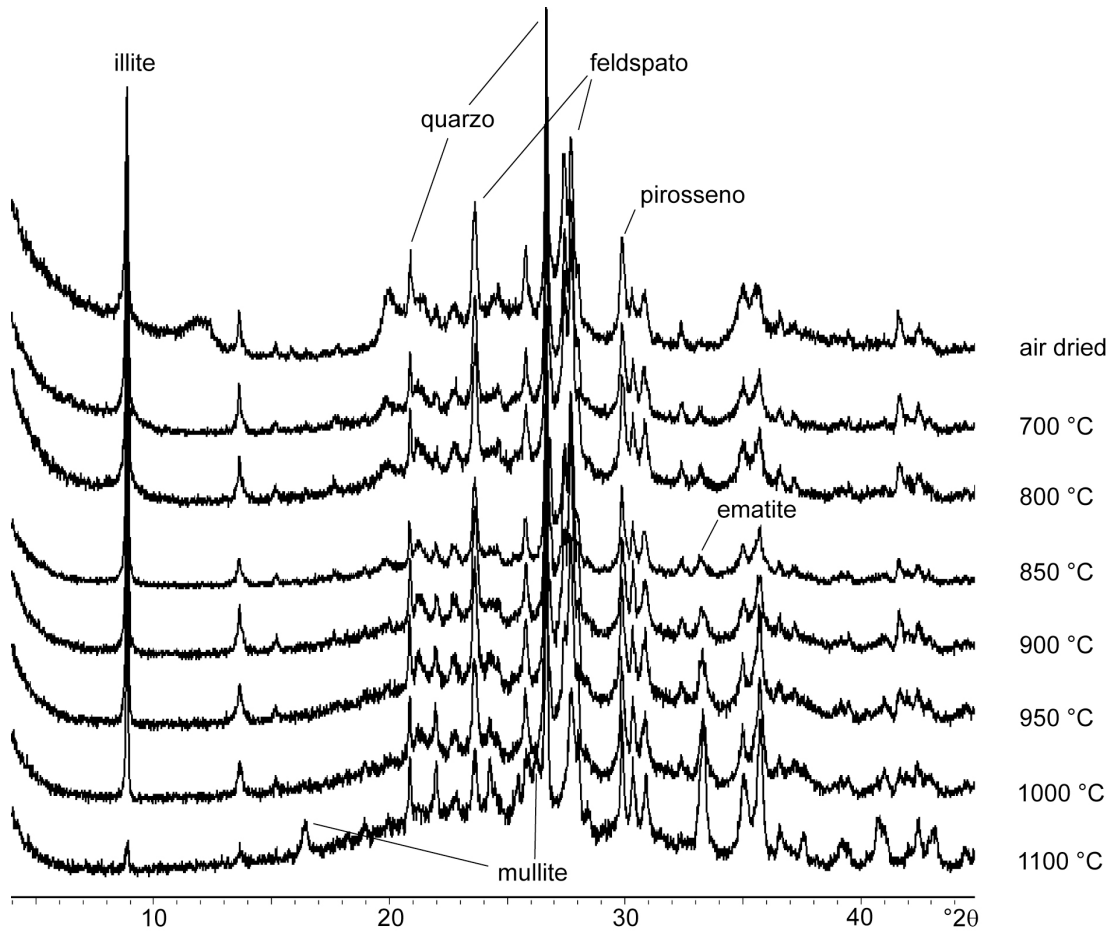


Figura 7.9 – Profili diffrattometrici degli impasti realizzati con la materia prima argillosa non calcarea di Sorrento, prima (*air dried*) e dopo la cottura alle varie temperature.

**Tabella 7.5 – Analisi mineralogica semiquantitativa degli impasti crudi e delle repliche ceramiche. XXXX = molto abbondante, XXX = abbondante, XX = frequente, X= scarso, tr = tracce.**

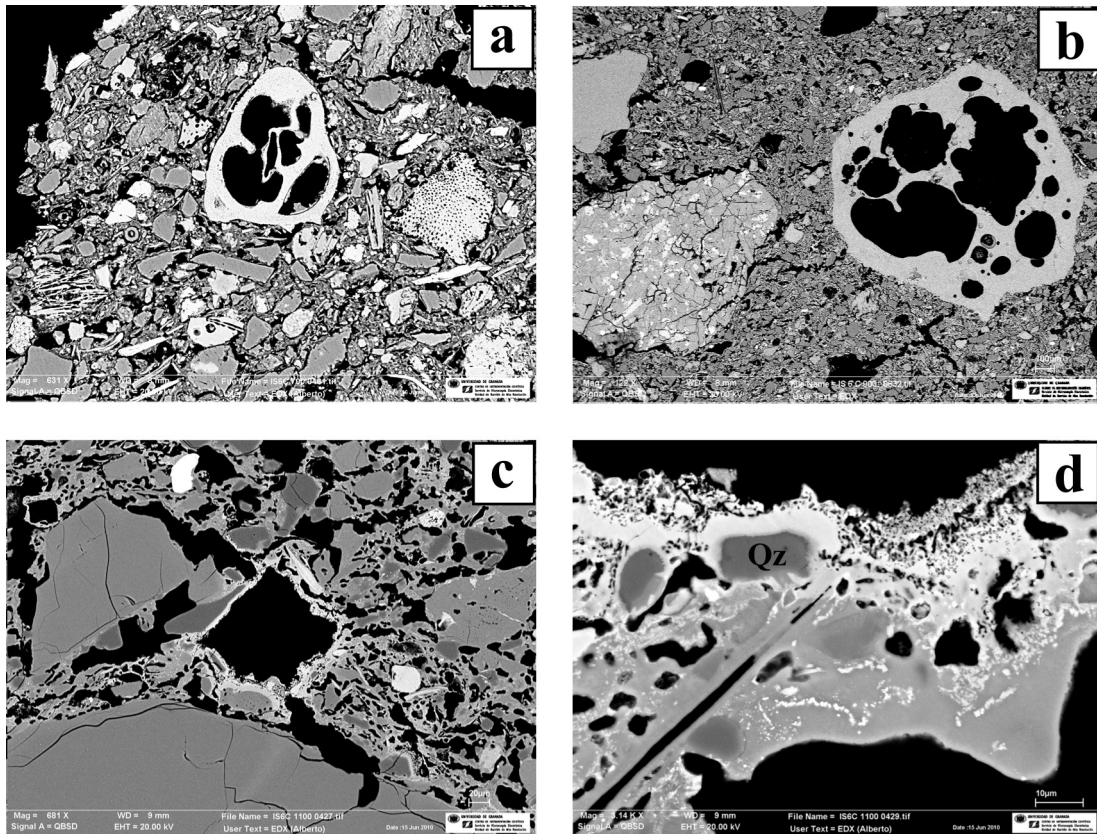
	Illite	Quarzo	Calcite	Feldspato	Ematite	Gehlenite	Pirosseno	Biotite	Mullite
IS6	XX	XXXX	XXX	XX	-	-	X	-	
IS6 700	X	XXXX	XXX	XX	-	-	X	-	
IS6 800	X	XXXX	XX	XX	tr	-	X	-	
IS6 850	X	XXXX	X	XX	tr	tr	X	-	
IS6 900	tr	XXXX	X	XX	tr	tr	X	-	
IS6 950	-	XXXX	X	XX	tr	X	X	-	
IS6 1000	-	XXXX	tr	XX	tr	X	X	-	
IS6 1100	-	XXXX	-	XXX	X	tr	XX	-	
IS6A	XX	XXXX	XXX	XX	-	-	X	tr	
IS6A 700	X	XXXX	XXX	XX	-	-	X	tr	
IS6A 800	X	XXXX	XX	XX	tr	-	X	tr	
IS6A 850	X	XXXX	X	XX	tr	tr	X	tr	
IS6A 900	tr	XXXX	X	XX	tr	tr	X	tr	
IS6A 950	-	XXXX	X	XX	tr	X	X	tr	
IS6A 1000	-	XXXX	tr	XX	tr	X	X	tr	
IS6A 1100	-	XXXX	-	XXX	X	tr	XX	-	
IS6B	XX	XXX	XX	XXX	-	-	XX	tr	
IS6B 700	X	XXX	XX	XXX	-	-	XX	tr	
IS6B 800	X	XXX	XX	XXX	tr	-	XX	tr	
IS6B 850	X	XXX	X	XXX	tr	tr	XX	tr	
IS6B 900	tr	XXX	X	XXX	tr	tr	XX	tr	
IS6B 950	-	XXX	tr	XXX	tr	X	XX	tr	
IS6B 1000	-	XXX	-	XXX	tr	X	XX	tr	
IS6B 1100	-	XXX	-	XXXX	X	tr	XXX	-	
IS6C	XX	XXX	XX	XXX	-	-	XX	tr	
IS6C 700	X	XXX	XX	XXX	-	-	XX	tr	
IS6C 800	X	XXX	XX	XXX	tr	-	XX	tr	
IS6C 850	X	XXX	X	XXX	tr	tr	XX	tr	
IS6C 900	tr	XXX	X	XXX	tr	tr	XX	tr	
IS6C 950	-	XXX	tr	XXX	tr	X	XX	tr	
IS6C 1000	-	XXX	-	XXX	tr	X	XX	tr	
IS6C 1100	-	XXX	-	XXXX	X	Tr	XXX	-	
SO1	XX	XX	-	XXX	-	-	XX	-	
SO1 700	X	XX	-	XXX	-	-	XX	-	
SO1 800	X	XX	-	XXX	tr	-	XX	-	
SO1 850	tr	XX	-	XXX	tr	-	XX	-	
SO1 900	-	XX	-	XXX	tr	-	XX	-	
SO1 950	-	X	-	XX	X	-	XX	-	
SO1 1000	-	X	-	X	X	-	XX	-	
SO1 1100	-	X	-	X	XX	-	XX	-	X

### **7.1.5 Microanalisi in sezione sottile (EDS)**

L'acquisizione al SEM e FESEM di immagini da elettroni retrodiffusi in sezione sottile ha permesso di osservare nel dettaglio le caratteristiche tessiturali degli impasti ceramici e di riconoscere le trasformazioni avvenute nelle ceramiche cotte alle diverse temperature, quali: morfologia dei pori, contatto fra granuli e matrice, sviluppo di nuove fasi minerali e di vetro. Inoltre, attraverso l'analisi eseguita tramite EDS è stata analizzata la composizione chimica delle fasi minerali, sia preesistenti sia di neoformazione.

Le repliche realizzate con l'argilla calcarea di Ischia cotte a 700 °C non mostrano variazioni tessiturali e mineralogiche significative, come si può osservare dalla matrice argillosa poco vetrificata e dalla presenza di microfossili carbonatici ancora integri (fig 7.10 a). A 900 °C (fig 7.10b) l'impasto mostra una struttura molto più compatta. In tutti i provini realizzati con l'argilla di Ischia si osservano spesso zone vetrificate isolate (parte destra della foto), che talvolta si formano anche a temperature inferiori di 900 °C. Nei campioni cotti a 1100 °C la matrice è quasi completamente vetrificata (fig 7.10c). A questa temperatura si osservano numerosi bordi di reazione dalla morfologia digitata all'interfaccia fra le zone occupate dai carbonati (oramai quasi completamente decomposti) e la matrice argillosa con cristalli (fig. 7.10d). La geometria digitata dei bordi di reazione si produrrebbe in seguito alla compenetrazione di due masse fluide o semiplastiche di differente composizione e viscosità (Cultrone et al., 2001; Grapes, 2006).





**Figura 7.10** – Immagini FESEM da elettroni retrodiffusi delle repliche di Ischia con il 30% di smagrante. a) Impasto cotto a 700 °C, in cui non si notano modificazioni tessiturali significative. Al centro è visibile un microfossile con guscio carbonatico. b) Aspetto della matrice a 900 °C. A sinistra si osserva un litico vulcanico del degrassante, a destra una zona vetrificata isolata. c) Matrice vetrificata a 1100 °C. Al centro si osserva un vuoto lasciato da un carbonato decomposto. d) Particolare della zona dove era presente carbonato a contatto con la matrice vetrificata (+ quarzo) a 1100 °C, che mostra un bordo di reazione dalla morfologia digitata.

Le analisi SEM-EDS non rilevano reazioni mineralogiche significative nei campioni di Ischia cotti alla temperatura di 700 °C. I frammenti carbonatici appaiono ancora integri e si osservano solamente fillosilicati (miche) esfoliati lungo i piani basali per deossidrilazione (Rodríguez-Navarro et al., 2003). A 800 °C attorno ai carbonati, già in buona parte decomposti, iniziano a formarsi sottili bordi di reazione che, con l'aumentare della temperatura, tenderanno ad assumere la composizione di pirosseni di tipo fassaitico (fig 7.11a). A 850 °C inizia la formazione di soluzioni solide melilitiche, al contatto fra matrice argillosa e carbonati (fig 7.11b). Queste fasi presentano una composizione (tab. 7.6) molto simile a quella delle meliliti di neoformazione caratteristiche di prodotti ceramici (meliliti “ceramiche”; Dondi et al., 1999). Rispetto a queste ultime e alle meliliti naturali, quelle analizzate in questo studio presentano una

composizione media convergente verso quella della gehlenite (fig. 7.12a) e della ferro-åkermanite (fig. 7.12b).

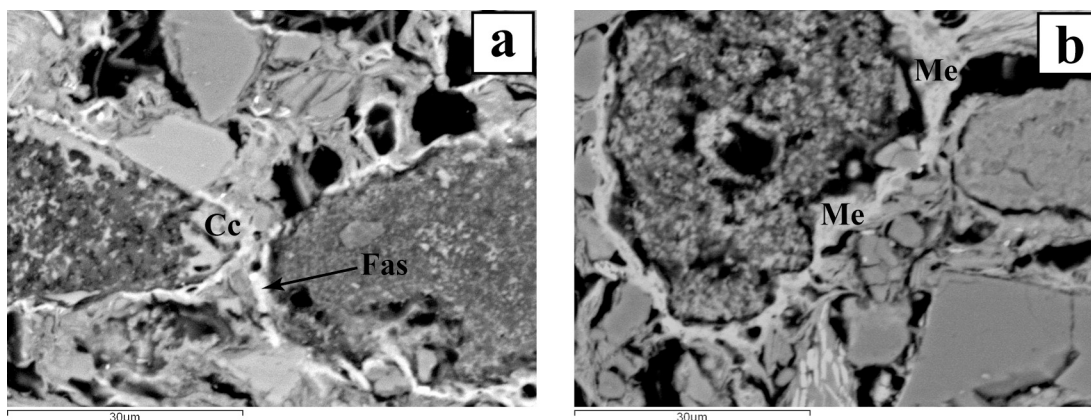


Figura 7.11 – a) Argilla di Ischia cotta a 800 °C (IS6C 800). Sviluppo iniziale di bordi di reazione a composizione fassaitica (Fas) in corrispondenza della calcite (Cc) parzialmente decomposta. b) Argilla di Ischia cotta a 850 °C. Melilite (Me) di neoformazione al contatto fra carbonato e matrice argillosa.

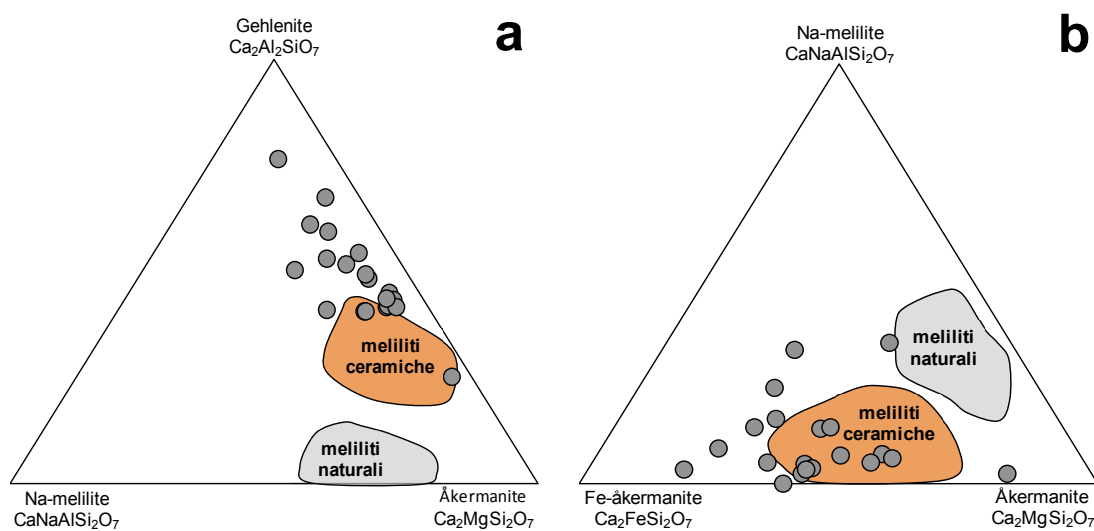


Figura 7.12 – Composizione delle meliliti di neoformazione delle repliche di Ischia (cerchi grigi), delle meliliti “ceramiche” (dati da Dondi et al., 1999) rappresentate nel campo arancione e delle meliliti naturali nel campo grigio (dati da Melluso et al., 2010).

**Tabella 7.6 – Composizioni rappresentative (wt%) delle meliliti di neoformazione fra 850° e 1000 °C.**

	850 °C	900 °C	900 °C	950 °C	950 °C	950 °C	1000 °C
SiO <sub>2</sub>	31,40	28,98	31,58	32,85	37,44	33,16	35,52
TiO <sub>2</sub>	0,54	0,14	0,01	0,15	0,22	0,75	0,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,60	26,07	21,91	15,93	14,55	20,96	15,51
FeO	6,22	0,46	3,12	7,02	5,37	3,98	3,74
MnO	-	-	-	0,30	0,28	-	0,14
MgO	2,64	0,47	0,79	2,15	1,67	3,22	3,28
CaO	40,21	42,42	41,07	41,14	38,93	38,01	38,33
Na <sub>2</sub> O	0,24	0,28	0,30	0,24	0,66	0,32	0,26
K <sub>2</sub> O	0,36	0,24	0,61	0,05	0,21	0,20	0,08
Totale	98,20	99,06	99,40	99,85	99,33	100,61	97,26

Alla temperatura di 900 °C è stata rilevata cuspidina [Ca<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(F, OH)<sub>2</sub>] di neoformazione (tab. 7.7). Questa fase si forma in argille calcaree contenenti fluorite a partire dagli 850° fino ai 1100 °C, con un massimo a circa 1000 °C (García-Ten et al., 2006). In questo studio la cuspidina è stata osservata generalmente al bordo dei silicati (feldspati e quarzo) a contatto con masse carbonatiche contenenti di fluorite (fig. 7.13a). Nei casi in cui non sia presente fluorite continuano a formarsi fasi melilitiche (fig. 7.13b), molto frequenti soprattutto alla temperatura di 950 °C (fig. 7.13c). Alla temperatura di 1000 °C permangono ancora meliliti e aumentano le fasi costituite da cuspidina e da pirosseni. La composizione dei pirosseni di neoformazione (tab. 7.8) osservati tende a quella del diopside e della fassaite (fig. 7.13d). Quest'ultima, frequentemente osservata in ceramiche calcaree (Dondi et al., 1998; Grapes, 2006), tende, assieme alla gehlenite, a incorporare il Fe<sup>3+</sup> nella propria struttura, limitando la formazione di ematite (Rathossi e Pontikes, 2010b).

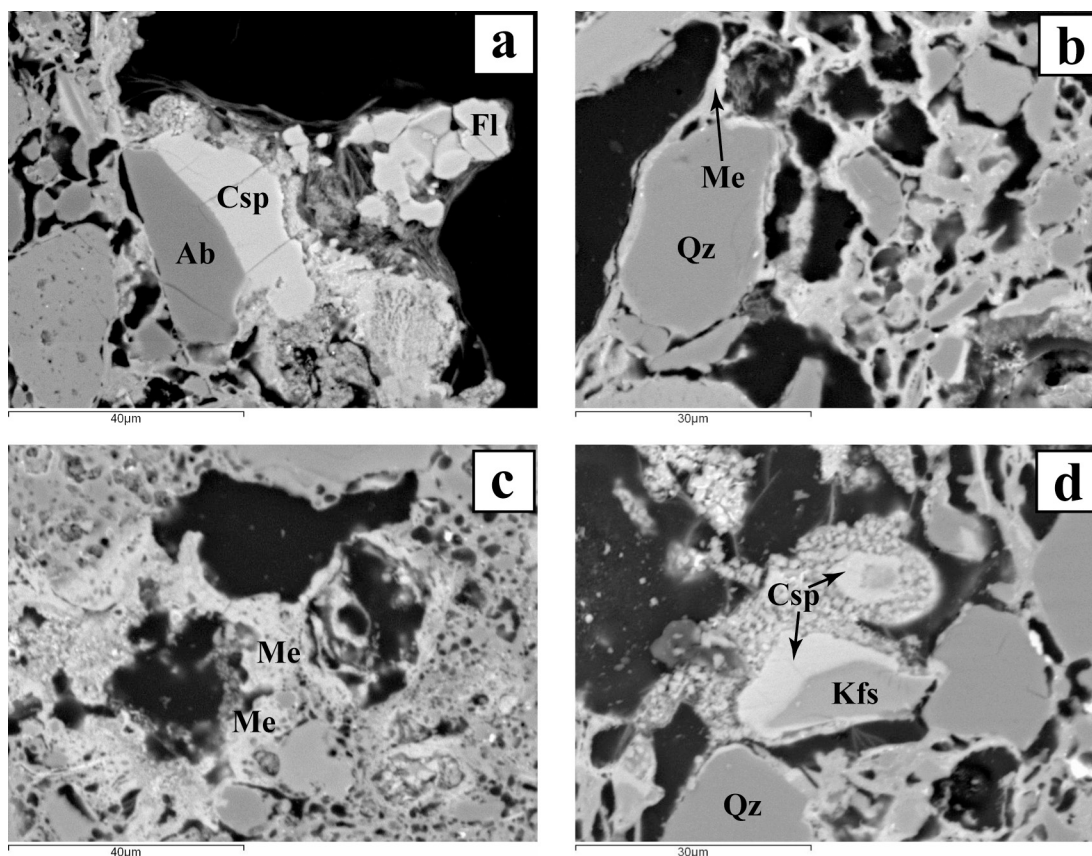
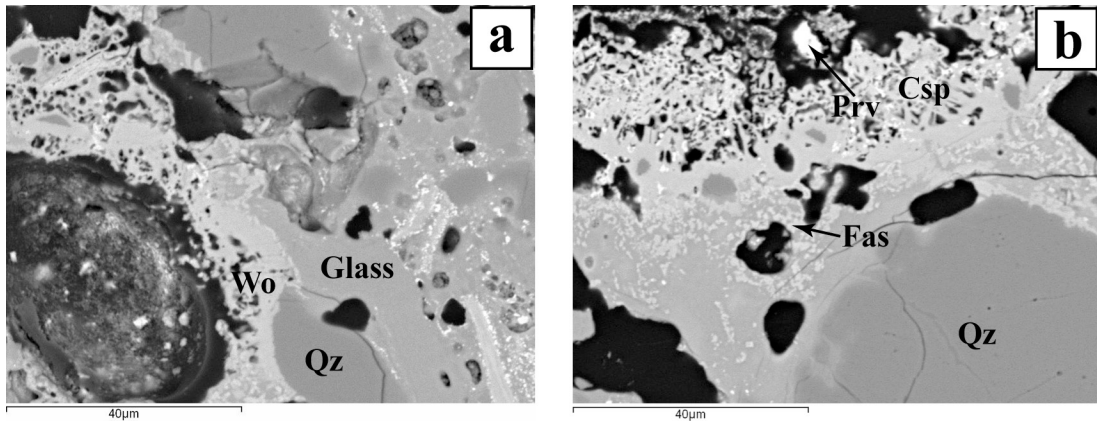


Figura 7.13 – a) Argilla di Ischia cotta a 900 °C (IS6C 900). Formazione di Cuspidina (Csp) attorno a un cristallo di albite (Ab) al contatto con una massa carbonatica contenente fluorite (Fl). b) Campione cotto a 900 °C (IS6C 900). Formazione di melilite (Me) al contatto fra quarzo (Qz), matrice argillosa e calcite. c) Argilla cotta a 950 °C (IS6 950). Frequente melilite (Me) al contatto fra matrice argillosa e masse carbonatiche. d) Campione cotto a 1000 °C (IS6 1000). Cuspidina (Csp) ai bordi di cristalli di k-feldspato (Kfs) al contatto con calcite.

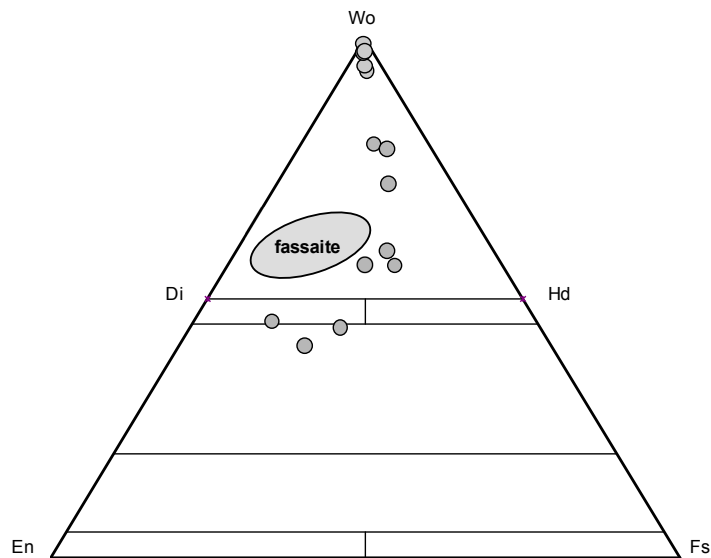
Tabella 7.7 – Composizioni rappresentative (wt%) della cuspidina di neoformazione fra i 900° e i 1100 °C.

	900 °C	900 °C	900 °C	1000 °C	1000 °C	1000 °C	1000 °C	1100 °C
SiO <sub>2</sub>	29,03	31,53	28,64	28,32	29,47	31,82	32,11	30,97
CaO	59,57	58,41	60,40	61,25	60,60	58,74	59,92	60,05
Na <sub>2</sub> O	0,43	0,03	0,07	0,14	0,07	0,23	0,21	0,04
K <sub>2</sub> O	0,28	0,10	-	0,13	0,10	0,01	0,06	-
F	8,12	8,89	8,92	8,84	8,34	8,69	8,02	8,33
Cl	0,15	0,15	1,15	0,49	0,46	-	0,03	0,04
Totale	97,59	99,12	99,17	99,16	99,03	99,49	100,35	99,44

Alla temperatura di 1100 °C, insieme ai pirosseni già descritti, si osserva anche la formazione di wollastonite, generalmente al contatto fra cristalli quarzo e le zone una volta occupate da calcite (fig. 7.14a). Fra le altre fasi continua a osservarsi cuspidina (fig. 7.14b), mentre si rilevano solamente rari feldspati di neoformazione a tendenza anortitica. Nel diagramma ternario di fig. 7.15 è riportata la composizione dei pirosseni di neoformazione osservati durante la cottura delle argille di Ischia.



**Figura 7.14 – a) Argilla di Ischia cotta a 1100 °C (IS6 1100). Wollastonite (Wo) di neoformazione al contatto con quarzo (Qz) e fase vetrosa (Glass). b) Campione cotto a 1100 °C (IS6C 1100). Fassaite (Fas) e cuspidina (Csp) di neoformazione. In alto è visibile un cristallo di perovskite (Prv).**

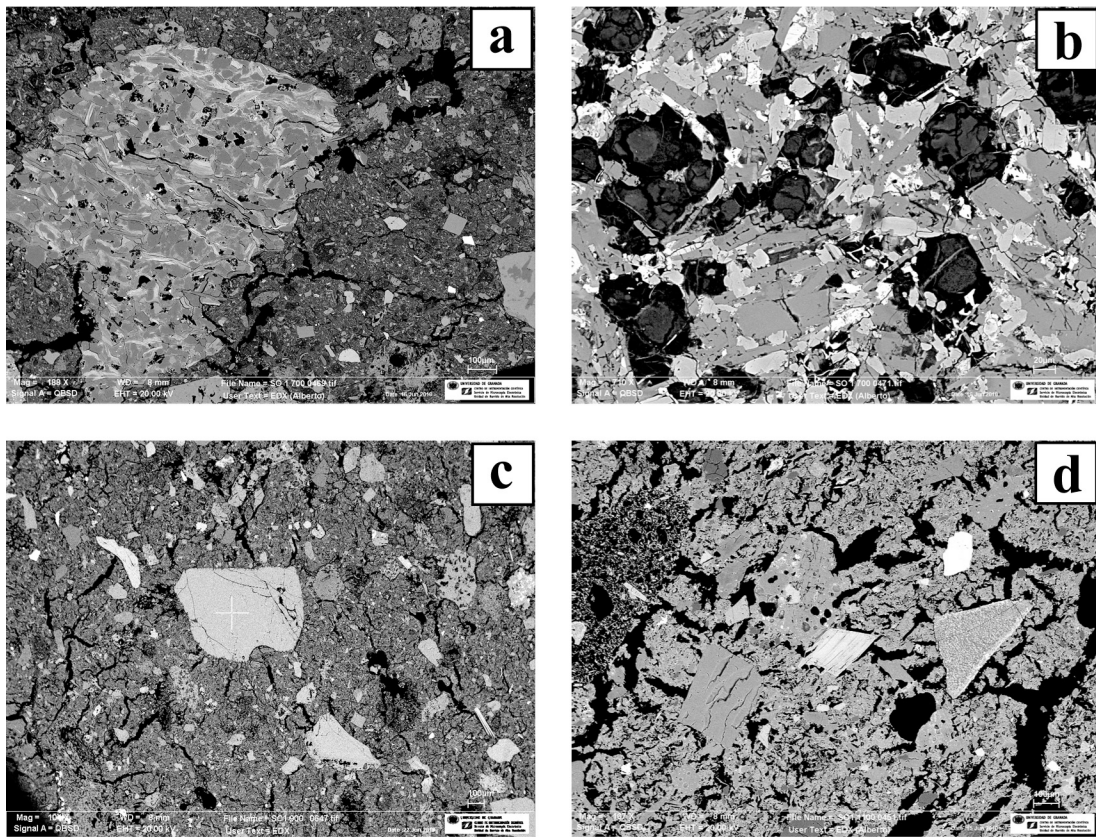


**Figura 7.15 – Composizione dei pirosseni di neoformazione delle repliche di Ischia (cerchi grigi). Il campo grigio rappresenta le fassaiti naturali (Minguzzi et al., 1976-77). Wo = wollastonite, Di = diopside, Hd = hedenbergite, En = enstatite, Fs = ferrosilite.**

**Tabella 7.8 – Composizioni rappresentative (wt%) di fassaite (Fas), diopside (Di) e wollastonite (Wo) di neoformazione a 1100 °C.**

	Fas 1100 °C	Fas 1100 °C	Fas 1100 °C	Di 1100 °C	Di 1100 °C	Wo 1100 °C	Wo 1100 °C	Wo 1100 °C
SiO <sub>2</sub>	42,05	47,66	43,87	49,15	50,62	50,06	51,96	53,84
TiO <sub>2</sub>	0,96	2,45	0,73	1,21	0,82	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,80	17,80	17,59	5,68	3,41	2,24	0,95	1,52
FeO	12,64	8,58	9,38	11,50	10,79	1,44	0,60	0,60
MnO	0,40	0,17	0,52	1,10	0,92	0,34	0,12	0,20
MgO	4,72	3,49	5,64	9,47	12,91	0,92	0,53	0,38
CaO	21,66	16,97	20,20	18,39	18,78	44,45	44,61	42,42
Na <sub>2</sub> O	0,20	1,38	0,67	1,57	0,67	0,17	0,15	0,23
K <sub>2</sub> O	0,71	0,78	0,27	0,58	0,20	0,25	-	0,42
Totale	98,14	99,27	98,88	98,64	99,12	99,87	98,93	99,61

Le repliche ceramiche realizzate con la piroclastite alterata di Sorrento sono caratterizzate da impasti generalmente meno compatti, soprattutto alle basse temperature. Spesso si osservano frammenti arenacei costituiti da piccoli cristalli di quarzo (fig. 7.16a) e scorie vulcaniche con leucite, plagioclasio e clinopirosseno (fig.7.16b). A partire dalla temperatura di 900 °C lo sviluppo di vetro rende la matrice più compatta (fig.7.16c), a 1100 °C l'impasto è quasi totalmente vetrificato (fig.7.16d).

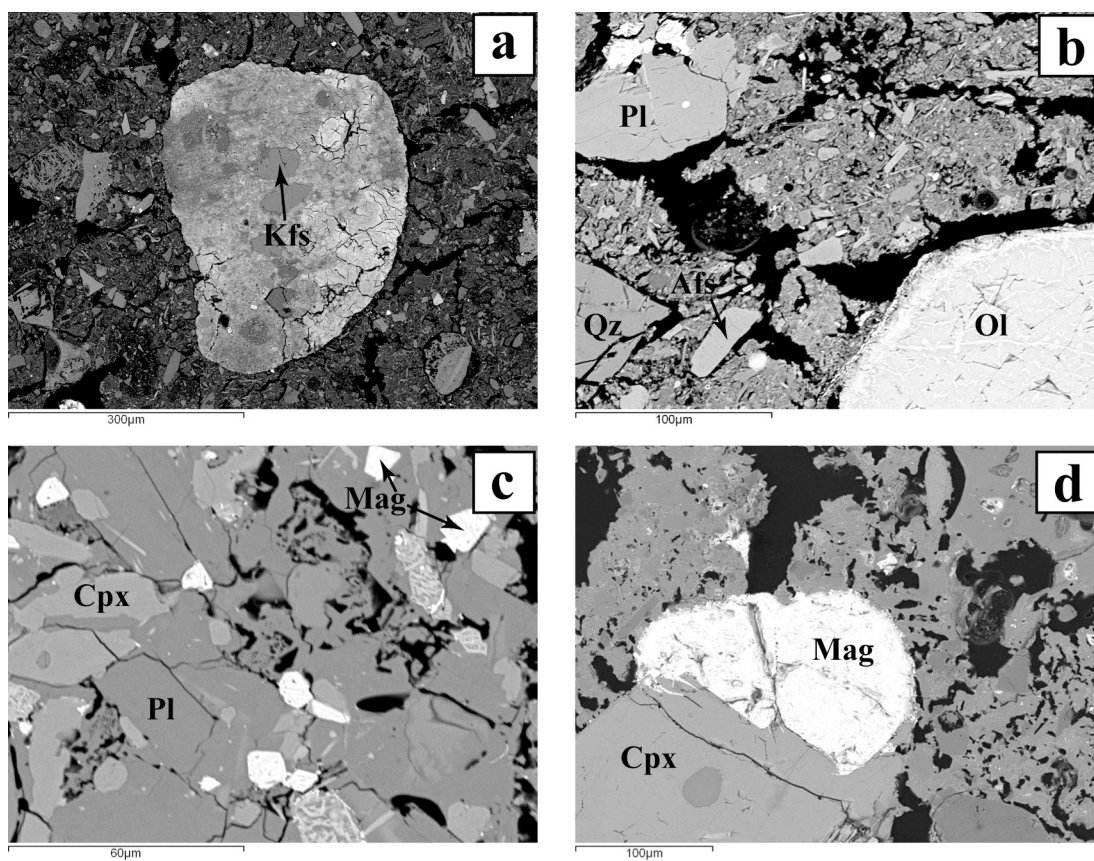


**Figura 7.16 – Immagini FESEM da elettroni retrodiffusi delle repliche di Sorrento. a) Impasto cotto a 700 °C. Matrice fratturata attorno a un frammento arenitico. b) Scoria con plagioclasio, clinopirosseno e cristalli di leucite alterati. c) Provino cotto a 900 °C. Matrice con al centro cristallo di olivina. d) Campione cotto a 1100 °C. Matrice vetrificata con pomice (a sinistra) e inclusi cristallini.**

Nelle argille di Sorrento si ritrovano anche sporadici noduli polimetallici composti principalmente da ferro, manganese e, in misura minore, magnesio; talvolta questi noduli inglobano anche ossidi e cristalli (fig. 7.17a). La maggior parte delle fasi cristalline residuali analizzate in queste repliche sono rappresentate da clinopirosseno, feldspato alcalino, plagioclasio, olivina forsteritica ( $\text{Fo}_{65-75}$ ) e quarzo (fig. 7.17b). Sono presenti anche litici vulcanici costituiti da plagioclasio, clinopirosseno e ma-

gnetite (fig. 7.17c, d), spesso contenente titanio fino al 15% circa. Piccoli cristalli di magnetite di probabile neoformazione si trovano anche nella matrice vetrificata alle alte temperature (1000°, 1100 °C).

Non si riscontrano le fasi di neoformazione (ematite, mullite) rilevate abbondantemente in diffrazione, probabilmente perché di dimensioni troppo piccole. Ad esempio, l'ematite, che solitamente si sviluppa nella fase vetrosa sotto forma di cristalli di dimensioni nanometriche (Nodari et al., 2007), non è risolvibile al SEM.



**Figura 7.17** – a) Argilla di Sorrento cotta a 700 °C. Nodulo polimetallico con inclusioni di k-feldspato (Kfs). b) Impasto cotto a 900 °C. Cristalli di olivina (Ol), quarzo (Qz), feldspato alcalino (Afs), plagioclasio (Pl). c) Impasto cotto a 1000 °C. Litico vulcanico con plagioclasio, clinopirosseno (Cpx) e magnetite (Mag). d) Provino cotto a 1100 °C. Clinopirosseno e magnetite.



### 7.1.6 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Le modificazioni tessiturali degli impasti ceramici durante la cottura sono dovute principalmente alla sinterizzazione che determina il consolidamento della struttura in seguito all'unione delle particelle, anche al disotto del loro punto di fusione (*solid state sintering*). Questo processo avviene per diffusione a temperature che dipendono principalmente dal carattere calcareo o non calcareo della materia prima e dalle condizioni ossido-riducenti dell'atmosfera di cottura (Tite e Maniatis, 1975; Maniatis e Tite, 1981) che, in questo caso, è di tipo ossidante. Nell'argilla calcarea di Ischia si possono osservare chiaramente le differenze tessiturali fra il campione crudo (fig. 7.18a), in cui si osservano i minerali argillosi e quello cotto alla temperatura di 700 °C (fig. 7.18b), in cui si ha la formazione iniziale di una struttura sinterizzata non vetrificata (NV); a 800 °C (fig. 7.18c) la struttura dell'impasto non è ancora vetrificata, ma presenta una maggiore coesione (NV+). Con l'aumento della temperatura di cottura la sinterizzazione prosegue sia per diffusione sia in seguito allo sviluppo di fasi fluide, che si propagano come flussi viscosi. Alla temperatura di 850 °C (fig. 7.18d) si forma così una struttura di vetrificazione iniziale (IV), caratterizzata da zone vetrificate isolate. A 900 °C (fig. 7.18e) inizia a svilupparsi una struttura di vetrificazione estensiva (V), che aumenta a 950 °C (fig. 7.18f) fino alla temperatura di 1000 °C, in cui occupa la maggior parte del corpo ceramico (fig. 7.18g). La vetrificazione determina anche modificazioni nella morfologia dei pori, che tendono ad assumere forme arrotondate. Alla temperatura di 1100 °C (fig. 7.18h) si sviluppa una struttura di vetrificazione continua (CV) che, diffondendosi in tutto il corpo ceramico, tende a chiudere le interconnessioni fra i pori.

Le strutture di vetrificazione delle repliche realizzate con l'aggiunta di smagrante non presentano evidenti differenze con quelle dei campioni descritti precedentemente, si osserva solamente una minore diffusione delle aree vetrificate all'interno del corpo ceramico con l'aumento della percentuale di smagrante. Negli impasti miscelati con il 10% di smagrante si osservano chiaramente a 700 °C strutture non vetrificate (fig. 7.19a) o a vetrificazione continua con pori isolati a 1100 °C (fig. 7.19b). Nei campioni con maggiori quantità di smagrante (20, 30%) la presenza di inclusi inizia a essere significativa e la tessitura è caratterizzata da discontinuità all'interfaccia fra la

matrice del corpo ceramico e i granuli dello smagrante (Grifa et al., 2009), presenti fino a temperature relativamente elevate: 900 °C (fig. 7.19c) e 1000°C (fig. 7.19d).

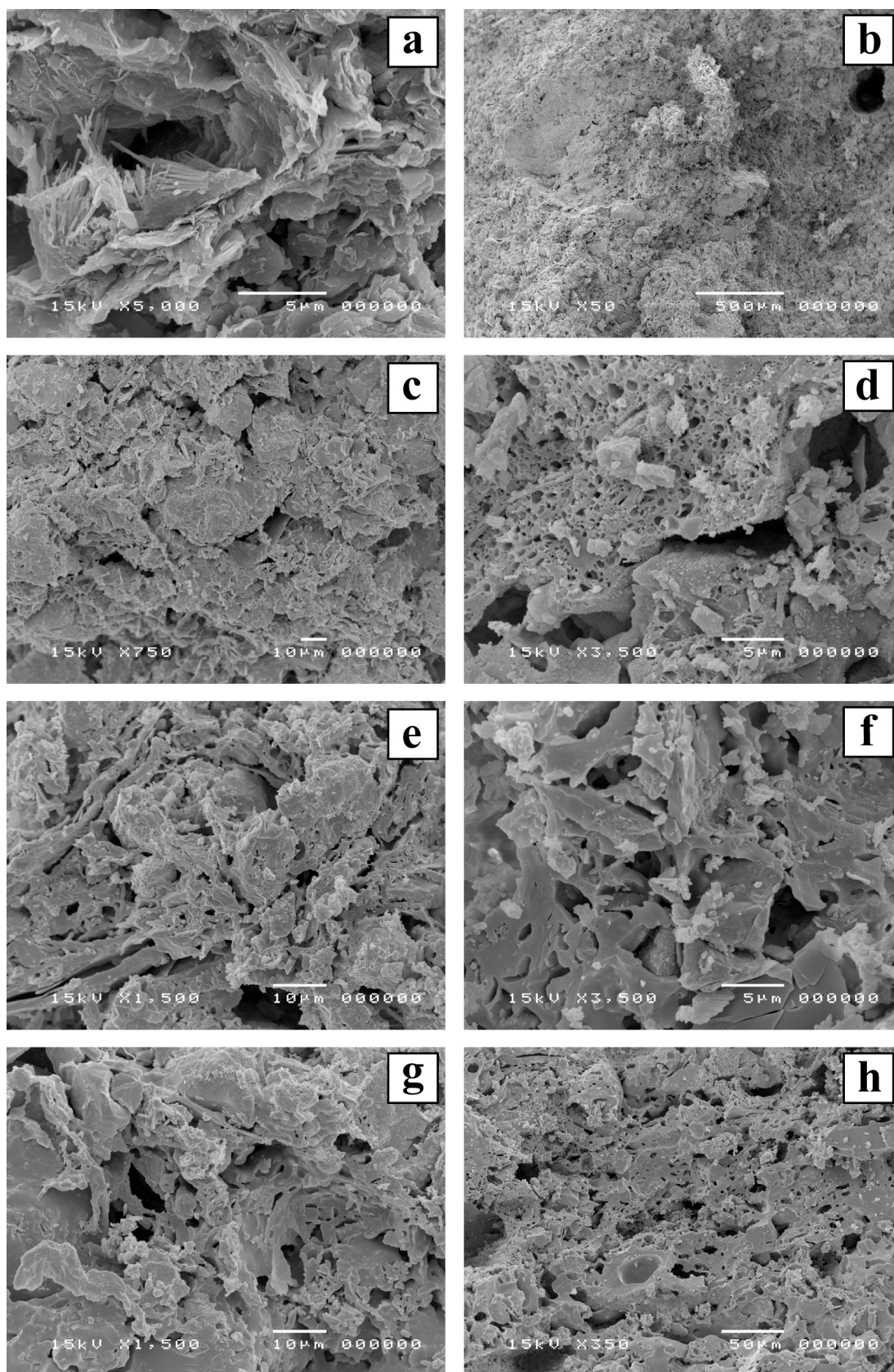
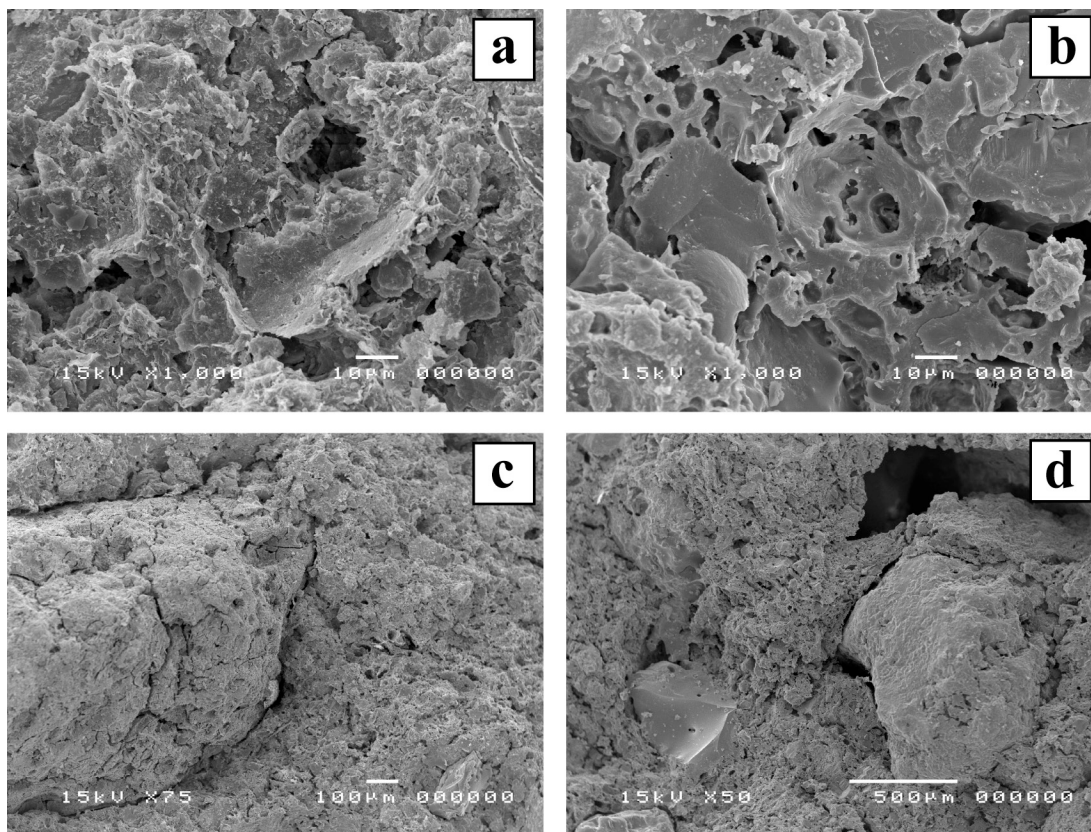
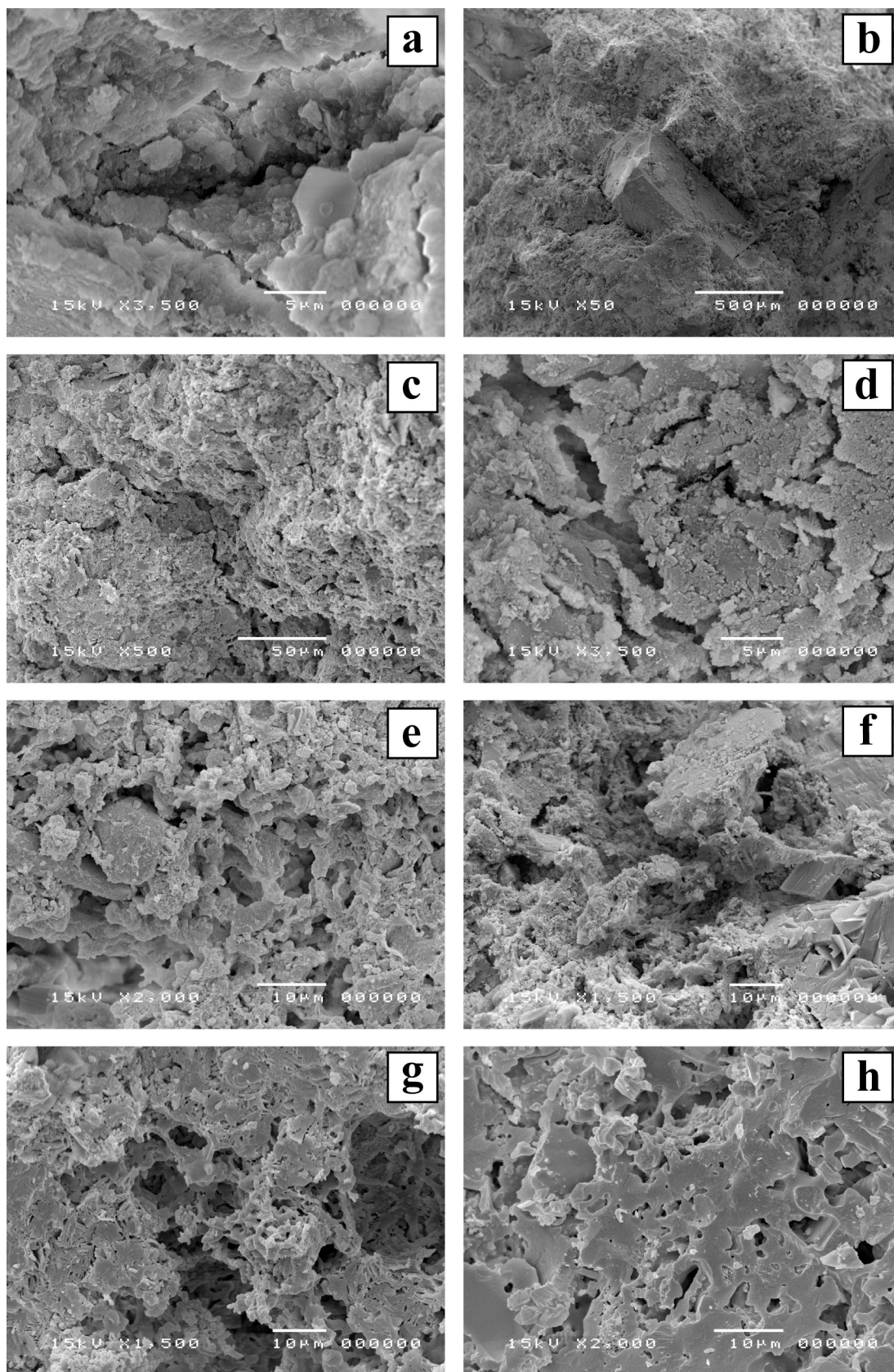


Figura 7.18 – Modificazioni tessuturali in cottura degli impasti realizzati con l'argilla calcarea di Ischia. Strutture di vetrificazione (Maniatis e Tite, 1981): NV = non vetrificata, IV = vetrificazione iniziale, V = vetrificazione estensiva, CV = vetrificazione continua. a) IS6 (crudo). Minerali argillosi. b) IS6 700 (NV). c) IS6 800(NV+). d) IS6 850 (IV). Aree isolate vetrificate con pori di piccole dimensioni. e) IS6 900 (V). f) IS6 950 (V) arrotondamento della forma dei pori. g) IS6 1000 (V). Maggiore sviluppo della vetrificazione. h) IS6 1100 (CV). Formazione di pori isolati.



**Figura 7.19** – a) IS6A 700. Struttura non vetrificata (NV) e fillosilicati ancora intatti. b) IS6A 1100. Struttura di vetrificazione continua (CV). c) IS6B 900. Costituenti dello smagrante separati dalla matrice. d) IS6C 1000. Discontinuità fra smagrante e matrice.

Gli impasti realizzati con la piroclastite argillificata non calcarea di Sorrento presentano strutture di vetrificazione simili alle precedenti. Tuttavia questi materiali ceramici presentano una struttura globalmente meno coesa e maggiormente fratturata. Anche in questo caso si osservano evidenti differenze fra l'impasto crudo (fig. 7.20a) e quello cotto a 700 °C (fig. 7.20b). Alla temperatura di 800 °C (fig. 7.20c) la struttura non è ancora vetrificata (NV+), mentre a 850 °C inizia la formazione di una struttura di vetrificazione iniziale (IV) caratterizzata da superfici isolate, più lisce e compatte (fig. 7.20d). A partire dai 900 °C (fig. 7.20e) si ha la formazione di una struttura di vetrificazione estensiva (V) con pori isolati di piccole dimensioni, che permane fino ai 950 °C. Rispetto ai materiali di Ischia questi impasti presentano aree non ben consolidate anche a temperature relativamente elevate (fig. 7.20f). Le repliche di Sorrento presentano una struttura di vetrificazione continua già alla temperatura di 1000 °C (fig. 7.20g), che a 1100 °C è caratterizzata dallo sviluppo di pori isolati (fig. 7.20h).



**Figura 7.20 – a) SO1 (crudo). Minerali argillosi nell’impasto crudo. b) SO1 700. Inclusi in struttura non vetrificata (NV). c) SO1 800. Struttura più compatta, ma non ancora vetrificata (NV+) d) SO1 850. Zone vetrificate isolate (IV). e) SO1 900. Zone a vetrificazione estensiva (V). f) SO1 950. Aree poco consolidate in struttura a vetrificazione estensiva (V). g) SO1 1000. Vetrificazione continua (CV). h) SO1 1100. Vetrificazione continua (CV) con pori isolati.**

## 7.2 *Analisi fisico-meccaniche*

Queste prove, molte delle quali comunemente in uso per la caratterizzazione fisico-meccanica dei materiali lapidei, sono state eseguite per verificare le caratteristiche tecnologiche delle repliche ceramiche.

### 7.2.1 *Colorimetria*

Il colore degli impasti sottoposti a cottura varia in funzione del tipo di argilla, della temperatura e delle condizioni ossido-riducenti dell'atmosfera della fornace (Picon, 2002), che nel nostro caso sono di tipo ossidante. Solamente nei campioni realizzati con l'argilla di Ischia senza e fino al 20% di smagrante aggiunto, cotti alla temperatura più bassa (700 °C), non si è ottenuta la completa ossidazione del ferro all'interno dell'impasto creando un fenomeno noto come “cuore nero” (fig. 7.21). La formazione di questa zona scura all'interno del corpo ceramico può essere dovuto a un tempo di cottura insufficiente perché la reazione di ossidazione del ferro sia completata o anche alla presenza di materia organica la cui combustione fra i 500° e i 700 °C creerebbe condizioni localmente riducenti (Abdrakhimov e Abdrakhimova, 1999); l'aggiunta di smagrante, abbassando proporzionalmente la percentuale di materia organica per “diluizione”, potrebbe avere attenuato questo fenomeno.



**Figura 7.21 – “Cuore nero” in campione con il 10% di smagrante cotto a 700 °C**

Se non si considera il fenomeno del “cuore nero”, tutte le repliche tendono ad assumere con la cottura una colorazione rossa rispetto al prodotto crudo (fig. 7.22). La colorazione rossa degli impasti ceramici è un tipico fenomeno che avviene durante la cottura della ceramica in presenza di ossigeno, che determina la trasformazione del ferro contenuto nell'argilla in ossido ferrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sotto forma di granuli di ematite submicroscopici dispersi nella matrice ceramica e nella fase amorfa (Nodari et al., 2007). Le repliche realizzate con l'argilla calcarea di Ischia cotte dagli 850 ai 1000 °C, presentano un lieve schiarimento della tinta rossa determinato dalla formazione di silicati di calcio che, incorporando il ferro nella propria struttura, rallenterebbero la formazione di ematite (Nodari et al., 2007; Molera et al., 1998). Alla massima temperatura le repliche di Ischia assumono una colorazione rosso scura tendente al marrone chiaro, probabilmente per la presenza di alluimino-silicati di calcio di neoformazione associata alla maggiore quantità di ematite nella fase vetrosa. Il viraggio verso il marrone potrebbe essere ulteriormente accentuato dalla neoformazione di piccole quantità di magnetite anche in atmosfera ossidante (Rathossi e Pontikes, 2010b).

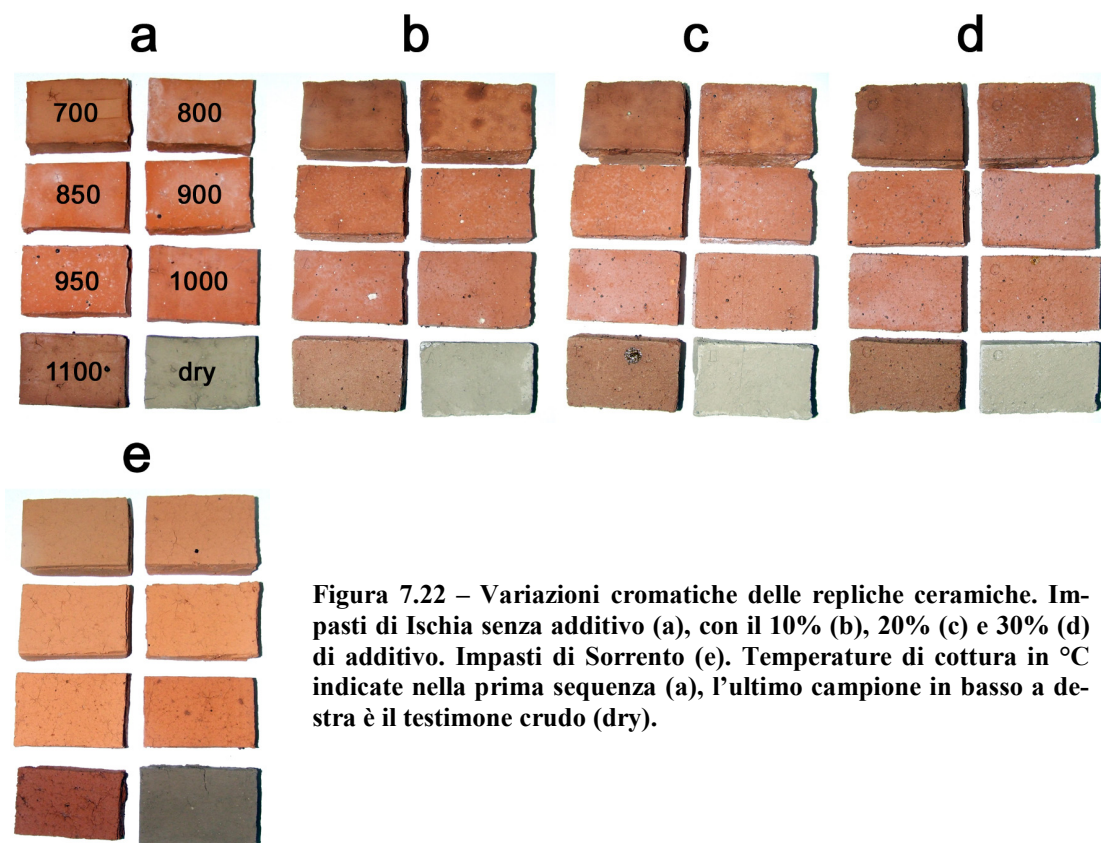
Le repliche realizzate con la piroclastite alterata di Sorrento sono caratterizzate da una colorazione rossa leggermente più chiara. Alle basse temperature (700°, 800 °C) l'impasto presenta una tinta tendente al marrone chiaro. Con l'aumento della temperatura (fino ai 1000 °C) si osserva una progressiva tendenza dell'impasto ad assumere un colore rosso chiaro. Alla massima temperatura le repliche realizzate con l'argilla di Sorrento presentano una colorazione rosso scura determinata dalla formazione di abbondante ematite nella fase vetrosa.

In tabella 7.9 sono rappresentati i dati colorimetrici acquisiti tramite spettrofotometria. I valori considerati sono quelli dello spazio colorimetrico  $L^*$   $a^*$   $b^*$  con illuminante D65 (CIE), che è la più simile alle condizioni di illuminazione solare diurna.

**Tabella 7.9 – Valori di luminosità ( $L^*$ ) e cromaticità ( $a^*$ ,  $b^*$ ) con illuminante CIE (D65) delle repliche ceramiche e dei prodotti crudi.**

<b>Campione</b>	<b><math>L^*</math></b>	<b><math>a^*</math></b>	<b><math>b^*</math></b>
IS6 dry	54,58	3,41	16,62
IS6 700 (interno)	42,31	0,84	5,27
IS6 700 (esterno)	56,52	14,54	24,95
IS6 800	61,33	15,54	27,32
IS6 850	62,07	17,74	28,99
IS6 900	61,25	19,61	29,75
IS6 950	60,81	20,17	27,96
IS6 1000	59,73	16,46	22,87
IS6 1100	53,90	14,81	19,22
IS6A dry	52,13	4,08	18,59
IS6A 700 (interno)	50,06	2,66	10,71
IS6A 700 (esterno)	53,12	15,16	23,85
IS6A 800	51,92	18,91	26,58
IS6A 850	61,14	16,20	27,15
IS6A 900	60,36	17,44	28,26
IS6A 950	60,31	18,75	26,94
IS6A 1000	56,89	19,75	25,95
IS6A 1100	54,18	12,63	17,46
IS6B dry	54,65	3,56	17,81
IS6B 700	59,37	11,61	24,52
IS6B 800	58,59	15,38	27,00
IS6B 850	58,48	17,68	25,92
IS6B 900	58,58	19,18	28,67
IS6B 950	61,27	16,02	24,62
IS6B 1000	56,27	17,11	23,48
IS6B 1100	53,05	11,57	16,44
IS6C dry	51,59	3,90	17,64
IS6C 700	58,75	11,43	23,77
IS6C 800	58,70	14,21	24,60
IS6C 850	59,93	16,92	23,31
IS6C 900	55,38	18,67	25,09
IS6C 950	53,77	18,41	25,19
IS6C 1000	53,18	18,95	25,46
IS6C 1100	51,82	10,70	20,26
SO1 dry	40,98	5,64	15,56
SO1 700	64,77	11,54	26,00
SO1 800	61,02	16,50	29,06
SO1 850	60,85	18,14	31,04
SO1 900	60,81	19,50	31,64
SO1 950	56,69	21,36	31,48
SO1 1000	52,04	22,69	30,40
SO1 1100	44,15	19,68	23,20





**Figura 7.22 –** Variazioni cromatiche delle repliche ceramiche. Impasti di Ischia senza additivo (a), con il 10% (b), 20% (c) e 30% (d) di additivo. Impasti di Sorrento (e). Temperature di cottura in °C indicate nella prima sequenza (a), l'ultimo campione in basso a destra è il testimone crudo (dry).

### 7.2.2 Porosimetria a intrusione di mercurio (MIP)

I provini preparati con l'argilla calcarea di Ischia sono caratterizzati da differenze legate all'aggiunta di degrassante e alla temperatura di cottura. Come si osserva nel grafico (fig. 7.23a) riguardante il campione senza additivo, si ha un aumento della dimensione dei pori in relazione all'aumento di temperatura. Il picco della curva si sposta da circa  $0,7 \mu\text{m}$  a  $700^\circ\text{C}$  fino a circa  $2,5 \mu\text{m}$  a  $1100^\circ\text{C}$ . Ciò si deve alla progressiva aggregazione dei pori in conseguenza dell'incremento di densità del corpo ceramico con il grado di sinterizzazione (Maniatis e Tite, 1981). Fra i  $1000^\circ$  e i  $1100^\circ\text{C}$  la diffusione della fase vetrosa in tutto il corpo ceramico provoca la chiusura della maggior parte delle interconnessioni. Di conseguenza si ha una diminuzione della porosità totale e un restringimento dell'intervallo dimensionale attorno a un valore sempre più elevato.

Tutte le curve porosimetriche presentano un'asimmetria verso i pori di dimensioni inferiori. Nell'intervallo termico dagli  $800^\circ$  ai  $1000^\circ\text{C}$  il volume occupato dai mesopori ( $0,002$ - $0,05 \mu\text{m}$ ) tende ad aumentare, probabilmente a causa dello sviluppo di fratture dovute all'espansione dei cristalli di portlandite formati dopo la decomposizione della calcite (Cultrone et al., 2003). Alla massima temperatura ( $1100^\circ\text{C}$ ) i mesopori scompaiono a causa della forte vetrificazione.

Le repliche realizzate con il 10% di additivo (IS6A) sono caratterizzate da profili porosimetrici simili a quelle dei provini senza smagrante (fig. 7.23b). Si osserva, però, una sensibile diminuzione del volume occupato dai pori ( $dV/dr$ ), dovuta verosimilmente alla minore proporzione di matrice argillosa porosa per la presenza dei granuli di smagrante.

Nei campioni realizzati con maggiori quantità di additivo IS6B (20%) e IS6C (30%) si osservano curve dai profili simmetrici, che occupano un intervallo dimensionale più molto più ampio (fig. 7.23c, d). L'ampiezza di questo intervallo tende a restringersi in funzione del grado di sinterizzazione conseguente all'aumento della temperatura di cottura, passando dai circa  $50$ - $0,005 \mu\text{m}$  del provino a  $700^\circ\text{C}$ , fino ai circa  $10$ - $0,4 \mu\text{m}$  a  $1100^\circ\text{C}$ . L'andamento dei profili porosimetrici di questi provini è dovuta all'estensione delle curve verso i pori di dimensioni maggiori. La causa è da attribuire alla presenza di discontinuità e cavità di dimensioni relativamente elevate all'interfaccia fra i granuli dello smagrante e la matrice argillosa che, determinando

---

l'apertura di un sistema poroso secondario (Grifa et al., 2009), vanno a incrementare la macroporosità e, di conseguenza, la porosità totale. Nei campioni con il 30% di smagranza la maggiore abbondanza di questo tipo di porosità è testimoniata da curve che presentano una maggiore asimmetria verso i pori di dimensioni maggiori.

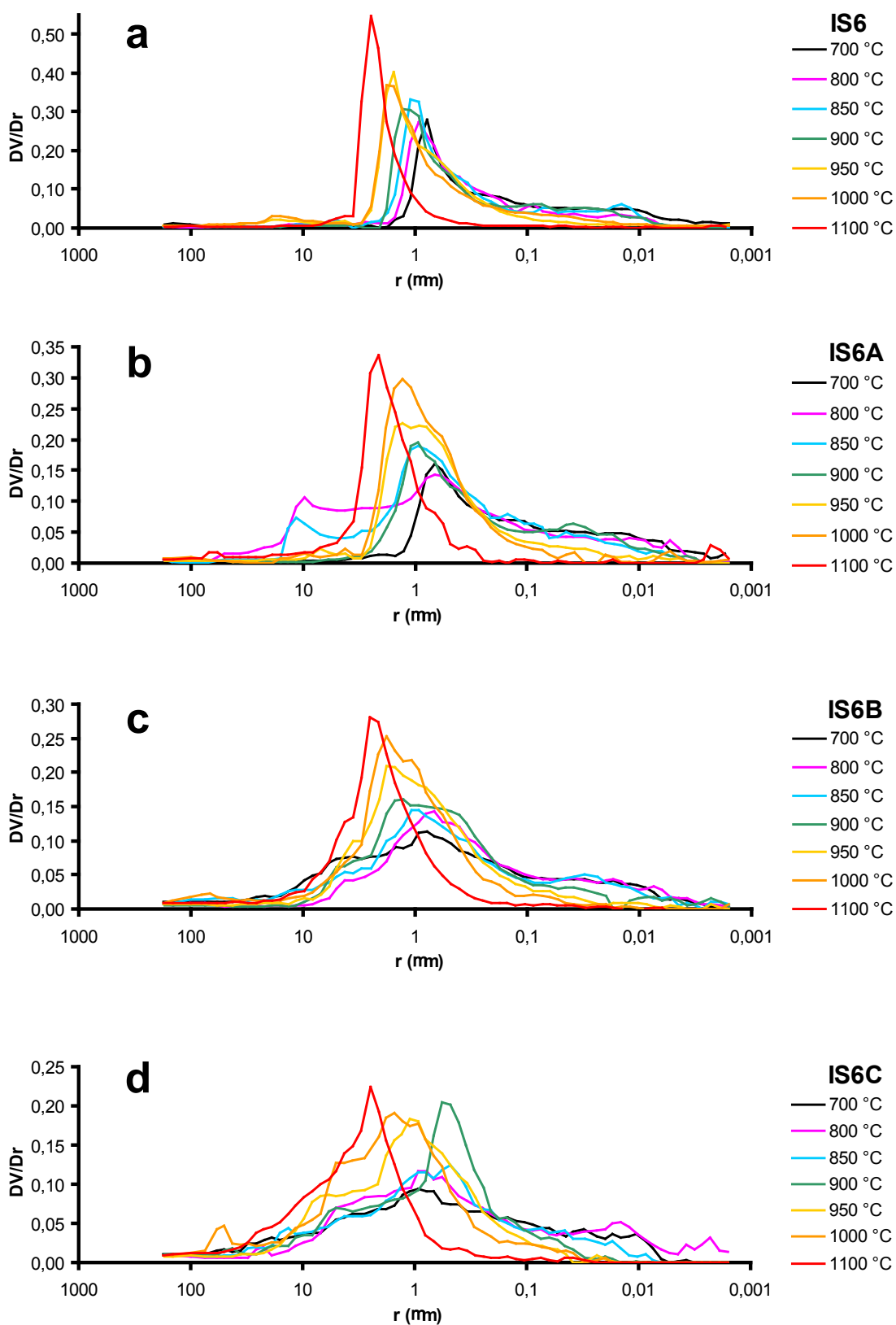
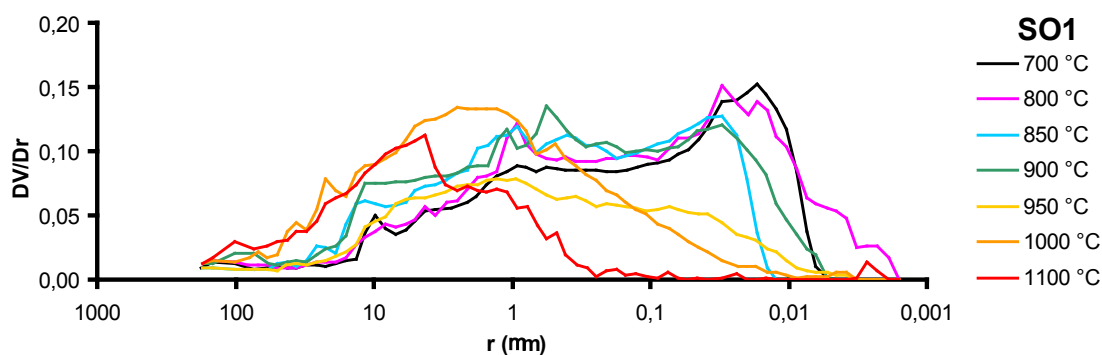


Figura 7.23 – Curve porosimetriche delle repliche ceramiche realizzate con argilla di Ischia. a) Senza additivo (IS6). b) Con il 10% di additivo (IS6A). c) Con il 20% di additivo (IS6B). d) Con il 30% di additivo (IS6C).

I mattoni prodotti con la piroclastite argillificata di Sorrento presentano valori di porosità totale (tab. 7.10) particolarmente elevati e non omogenei a causa della loro struttura poco compatta e molto discontinua. Per questo le curve porosimetriche sono caratterizzate generalmente da profili ampi e irregolari (fig. 7.24). A partire dai 950 °C i profili delle curve diventano più regolari e la distribuzione porosimetrica tende a concentrarsi attorno a dimensioni elevate. L'aumento del raggio dei pori è maggiore di quello osservato per le ceramiche calcaree di Ischia e varia progressivamente da 1  $\mu\text{m}$  a 950 °C fino a circa 10  $\mu\text{m}$  a 1100 °C. In questo intervallo termico il progressivo sviluppo di vetro tende a far diminuire la porosità totale fino alla massima temperatura (1100 °C), in cui si rileva il valore più basso osservato, sia fra le repliche di Sorrento sia fra quelle di Ischia.



**Figura 7.24** – Curve porosimetriche delle repliche ceramiche realizzate con la piroclastite argillificata di Sorrento.

**Tabella 7.10 – Valori di densità apparente ( $D_A$ ), densità reale ( $D_R$ ) e porosità totale (Pt) delle repliche ceramiche ricavati attraverso porosimetria a intrusione di mercurio.**

<b>Campione</b>	<b><math>D_A</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>D_R</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Pt (%)</b>
IS6 700	1,62	2,48	34,56
IS6 800	1,50	2,08	28,02
IS6 850	1,58	2,49	36,80
IS6 900	1,57	2,49	36,87
IS6 950	1,57	2,60	39,54
IS6 1000	1,54	2,55	39,63
IS6 1100	1,71	2,47	30,97
IS6A 700	1,69	2,45	31,09
IS6A 800	1,44	2,01	28,24
IS6A 850	1,57	2,39	34,26
IS6A 900	1,65	2,49	33,98
IS6A 950	1,62	2,52	35,77
IS6A 1000	1,61	2,52	37,94
IS6A 1100	1,70	2,50	31,89
IS6B 700	1,62	2,54	36,19
IS6B 800	1,70	2,62	35,14
IS6B 850	1,63	2,57	36,65
IS6B 900	1,66	2,66	37,66
IS6B 950	1,58	2,56	38,16
IS6B 1000	1,60	2,56	37,45
IS6B 1100	1,68	2,46	31,67
IS6C 700	1,68	2,35	28,68
IS6C 800	1,68	2,48	32,07
IS6C 850	1,70	2,42	29,72
IS6C 900	1,67	2,33	28,48
IS6C 950	1,66	2,44	31,98
IS6C 1000	1,62	2,45	33,82
IS6C 1100	1,72	2,41	28,47
SO1 700	0,75	0,95	21,24
SO1 800	1,38	2,51	45,01
SO1 850	1,39	2,27	38,48
SO1 900	1,40	2,51	44,22
SO1 950	2,17	3,69	41,19
SO1 1000	1,52	2,57	40,89
SO1 1100	1,85	2,56	27,74

### 7.2.3 Prove idriche

Le proprietà idriche dei materiali ceramici variano in funzione del tipo di materia prima utilizzata, dell'aggiunta di additivi e, naturalmente, della temperatura di cottura. Fra i campioni prodotti con materia prima calcarea dell'isola d'Ischia quelli preparati senza aggiunta di degrassante (fig. 7.25a) presentano un coefficiente d'assorbimento ( $C_a$ ) maggiore e un assorbimento libero ( $A_l$ ) mediamente più elevato (tab. 7.11). Per contro, il provino cotto alla massima temperatura (1100 °C) presenta una capacità d'assorbimento inferiore rispetto al resto dei provini. Tale comportamento è dovuto alle peggiori interconnessioni fra i vuoti determinate dalla natura tortuosa del sistema poroso, determinate dallo sviluppo della fase vetrosa alle alte temperature, che non permettono un facile accesso dell'acqua (Cultrone et al., 2004). Questa caratteristica è espressa graficamente dalla maggiore pendenza del tratto di curva compreso fra l'assorbimento libero ( $A_f$ ) e forzato ( $A_f$ ). In termini numerici ciò si traduce in un aumento dei valori di  $A_x$  alle alte temperature.

In maniera meno evidente, anche i campioni cotti alle temperature inferiori (700°, 800 °C) sono caratterizzati da un assorbimento libero ( $A_l$ ) piuttosto basso. Alle temperature intermedie (da 850° a 1000 °C), invece, si osserva una capacità d'assorbimento idrico maggiore determinata dallo sviluppo di fratture formatesi in seguito alla dissociazione della calcite e, con ogni probabilità, ampliate dalla trasformazione dell'ossido di calcio in portlandite (Cultrone et al., 2001; 2003).

La velocità d'eliminazione dell'acqua è espressa dalla pendenza della curva di asciugamento nella seconda parte del grafico. I campioni cotti alla minima (700 °C) e alla massima temperatura (1100 °C) mostrano la maggiore rapidità di evacuazione dell'acqua durante la prima parte della fase di asciugamento. Successivamente la velocità di asciugamento di questi campioni presenta un sensibile abbassamento, come si osserva dalla diminuzione della pendenza della curva che tende asintoticamente a zero. Questo fenomeno sarebbe dovuto sia alla minore porosità aperta nei provini di bassa e alta temperatura, che determina un minore assorbimento libero d'acqua sia alla struttura del sistema poroso che, dopo una prima rapida espulsione, non permetterebbe all'acqua residua di evaporare con facilità. I campioni cotti alle temperature intermedie mostrano un asciugamento mediamente più rapido e costante, anche in questo caso dovuto alle fratture createsi in seguito alla dissociazione della calcite.

Per questo stesso motivo la densità apparente ( $D_A$ ) tende a diminuire all'aumentare della temperatura di cottura, fino ai 1000 °C. Nei campioni cotti a 1100 °C, invece, si osserva un aumento di  $D_A$  a causa dello sviluppo della fase vetrosa.

Il coefficiente di saturazione (S) tende generalmente a diminuire in tutte le repliche di Ischia con l'aumento della temperatura di cottura. La diminuzione di questo parametro indicherebbe che la cottura ad alte temperature tende a migliorare la resistenza ad alcuni tipi d'alterazione (gelo-disgelo) e, quindi, la durabilità dei materiali (Topal e Doyuran, 1997).

Il comportamento dei provini preparati con l'aggiunta di smagrante è simile a quello delle repliche senza additivo (fig. 7.25b, c, d). Tuttavia, l'aggiunta di additivo determina un repentino abbassamento di Al, dovuto, con ogni probabilità, al fatto che una porzione del volume del corpo ceramico è occupata dallo smagrante, che funge da impermeabile relativo rispetto alla matrice ceramica. Questa considerazione sarebbe confermata dai valori più elevati di densità apparente ( $D_A$ ) dei provini contenenti smagrante e dall'abbassamento dei valori di porosità aperta ( $P_A$ ).

Con l'aggiunta di maggiori percentuali di additivo (dal 20 al 30%) si registra un nuovo aumento della capacità di assorbimento d'acqua (Al). A questo si associa una maggiore rapidità di assorbimento durante le prime ore della prova, come indicato anche dall'incremento dei coefficienti d'assorbimento (Ca). Durante la seconda parte della prova, invece, l'assorbimento d'acqua diviene più lento e graduale fino al raggiungimento del valore massimo.

Questo fenomeno può essere spiegato con la formazione di una macroporosità secondaria, caratterizzata dalle discontinuità presenti all'interfaccia fra granuli e matrice, così come constatato in microscopia elettronica e ottica e confermato dai dati porosimetrici. L'incremento del contenuto di additivo determina un aumento del volume poroso, occupato dalle discontinuità, rispetto al volume impermeabile, occupato dai granuli, che si traduce in un aumento della porosità aperta ( $P_A$ ) e, di conseguenza, dell'assorbimento d'acqua. Le dimensioni relativamente grandi di queste discontinuità spiegherebbero, invece, la maggiore rapidità di assorbimento osservata nella prima fase della prova; nella seconda fase l'acqua continuerebbe a penetrare nei pori di dimensioni minori, ma più lentamente. Una concausa di quest'ultimo fenomeno potrebbe essere attribuita alla presenza di pomici che, nella fase iniziale, assorbono acqua rapidamente, mentre in un secondo tempo tendono ad assorbire più lentamente a



causa della presenza di vescicole a “collo di bottiglia”, in cui la penetrazione dell’acqua, che avviene prevalentemente per azione capillare, è contrastata dalla presenza di aria nei pori (Manville et al., 1998; Allen et al., 2008).

L’asciugamento dei campioni contenenti smagrange procede secondo lo stesso andamento dei provini senza additivo. Si osservano solamente curve dalla pendenza più costante per i provini con maggiori quantità di additivo (20, 30%). Anche in questo caso, questo fenomeno sarebbe determinato dalla presenza di discontinuità che permettono una fuoriuscita dell’acqua in maniera omogenea. Tutti i provini con smagrange cotti alla massima temperatura (1100 °C) non presentano differenze apprezzabili da quelli realizzati senza smagrange a causa del diffuso sviluppo della fase vetroso che tende a occludere le interconnessioni fra i pori.

Tabella 7.11 – Parametri idrici dei provini ceramici di Ischia, senza degrassante (IS6) e con il 10% (IS6/A), 20% (IS6/B) e 30% (IS6/C) in peso di sabbia vulcanica dei Campi Flegrei. Al = assorbimento libero, Af = assorbimento forzato, Ax = grado d'interconnessione fra i pori, S = coefficiente di saturazione, P<sub>A</sub> = porosità aperta, ρ<sub>A</sub> = densità apparente, ρ<sub>R</sub> = densità reale, Ca = coeff. d'assorbimento, Cd = indice d'asciugamento.

	IS6 700	IS6 800	IS6 850	IS6 900	IS6 950	IS6 1000	IS6 1100
Al(%)	20,32	20,15	20,71	21,51	21,49	20,61	17,58
Af(%)	20,89	21,15	21,49	22,87	23,12	22,91	20,08
Ax(%)	2,68	4,70	3,63	5,94	7,03	10,03	12,44
S(%)	89,15	85,10	86,13	82,08	79,18	76,47	69,11
P <sub>A</sub> (%)	34,61	34,30	34,59	36,31	36,51	35,98	33,04
ρ <sub>A</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,66	1,62	1,61	1,59	1,58	1,57	1,65
ρ <sub>R</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2,53	2,47	2,46	2,49	2,49	2,45	2,46
Ca	0,97	0,97	0,93	1,07	1,04	1,03	0,83
Cd	0,77	0,79	0,81	0,82	0,80	0,80	0,73
	IS6A 700	IS6A 800	IS6A 850	IS6A 900	IS6A 950	IS6A 1000	IS6A 1100
Al(%)	18,54	18,63	17,80	18,77	19,22	19,37	17,04
Af(%)	19,23	19,99	18,60	19,86	20,66	20,95	19,27
Ax(%)	3,55	6,77	4,30	5,51	6,97	7,53	11,59
S(%)	86,54	83,36	83,32	80,84	78,85	77,62	68,83
P <sub>A</sub> (%)	32,91	33,49	30,88	32,72	33,88	34,05	31,89
ρ <sub>A</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,71	1,68	1,66	1,65	1,64	1,63	1,65
ρ <sub>R</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2,55	2,52	2,40	2,45	2,48	2,47	2,43
Ca	0,78	0,79	0,70	0,70	0,83	0,91	0,75
Cd	0,77	0,81	0,80	0,81	0,79	0,80	0,75
	IS6B 700	IS6B 800	IS6B 850	IS6B 900	IS6B 950	IS6B 1000	IS6B 1100
Al(%)	18,64	18,68	19,32	19,67	20,15	20,72	17,37
Af(%)	19,86	20,08	20,86	21,32	22,07	22,66	19,65
Ax(%)	6,11	6,96	7,41	7,71	8,70	8,56	11,62
S(%)	85,35	83,19	81,36	80,80	79,53	79,42	75,66
P <sub>A</sub> (%)	33,82	33,68	34,36	35,06	35,80	36,50	32,80
ρ <sub>A</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,70	1,68	1,65	1,64	1,62	1,61	1,67
ρ <sub>R</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2,57	2,53	2,51	2,53	2,53	2,54	2,48
Ca	0,90	0,93	0,94	0,91	0,98	1,00	0,83
Cd	0,75	0,78	0,79	0,80	0,79	0,78	0,73
	IS6C 700	IS6C 800	IS6C 850	IS6C 900	IS6C 950	IS6C 1000	IS6C 1100
Al(%)	19,17	19,24	19,56	20,14	20,81	20,91	17,88
Af(%)	20,85	21,01	21,39	21,88	22,70	22,81	20,43
Ax(%)	8,04	8,41	8,57	7,91	8,32	8,33	12,55
S(%)	84,34	82,46	82,56	84,00	82,63	82,91	79,87
P <sub>A</sub> (%)	35,14	35,08	35,36	36,02	36,83	36,99	34,09
ρ <sub>A</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,69	1,67	1,65	1,65	1,62	1,62	1,67
ρ <sub>R</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2,60	2,57	2,56	2,57	2,57	2,57	2,53
Ca	0,93	0,81	0,90	0,96	1,00	0,97	0,79
Cd	0,76	0,79	0,80	0,79	0,78	0,79	0,73

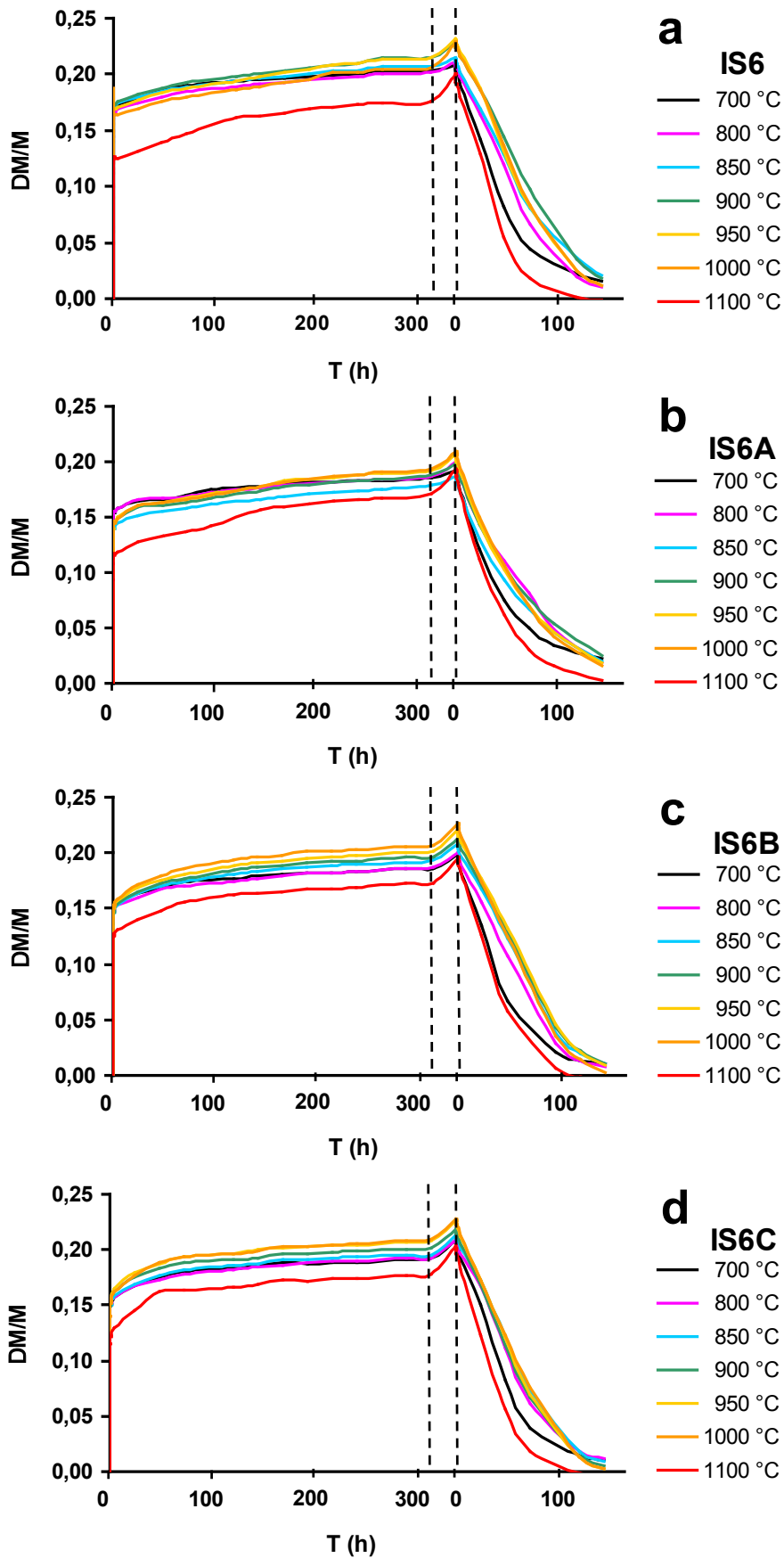


Figura 7.25 – Curve di assorbimento ed essiccamento delle repliche ceramiche di Ischia . a) Senza additivo (IS6). b) Con il 10% di additivo (IS6A). c) Con il 20% di additivo (IS6B). d) Con il 30% di additivo (IS6C). All'interno dei segmenti tratteggiati è rappresentato l'assorbimento forzato.

Gli impasti preparati con la materia prima non calcarea costituita da piroclastite argillificata della zona di Sorrento presentano una diminuzione graduale della capacità d'assorbimento libero d'acqua (Al) con l'aumento della temperatura di cottura (fig. 7.26), mantenendosi sempre più elevati di quelli osservati per i materiali di Ischia cotti alle stesse temperature. Alla massima temperatura (1100 °C) anche i provini di Sorrento presentano valori di assorbimento bassi, molto simili a quelli delle ceramiche di Ischia cotti alla massima temperatura. Anche il coefficiente d'assorbimento (Ca) e la porosità aperta (Pa) presentano lo stesso comportamento (tab. 7.12), a causa del minor grado di compattezza dell'impasto ceramico, associata alla presenza di inclusioni già naturalmente disponibili nella materia prima. Il graduale abbassamento della capacità d'assorbimento con la temperatura è determinato dall'aumento progressivo del grado di sinterizzazione e di vetrificazione con la temperatura di cottura, contrariamente a quanto osservato per i prodotti calcarei di Ischia, in cui le reazioni per la neoformazione di allumino-silicati di calcio tendono a ostacolare la vetrificazione.

Il comportamento in essiccazione è simile a quello dei prodotti di Ischia, con le maggiori velocità di asciugamento osservate nella prima parte della prova per i provini cotti alle temperature estreme (700 e 1100 °C). Da quanto si evince dai valori dell'indice d'asciugamento (Cd) la velocità complessiva di essiccamento risulta solamente di poco più elevata di quella dei prodotti calcarei d'Ischia.

**Tabella 7.12 – Parametri idrici dei provini ceramici di Sorrento (SO1). Al = assorbimento libero, Af = assorbimento forzato, Ax = grado d'interconnessione fra i pori, S = coefficiente di saturazione, P<sub>A</sub> = porosità aperta, ρ<sub>A</sub> = densità apparente, ρ<sub>R</sub> = densità reale, Ca = coeff. d'assorbimento, Cd = indice d'asciugamento.**

	SO1 700	SO1 800	SO1 850	SO1 900	SO1 950	SO1 1000	SO1 1100
Al(%)	35,96	34,98	33,69	33,20	30,52	26,02	17,66
Af(%)	37,06	35,63	34,43	34,28	31,66	27,60	19,52
Ax(%)	2,97	1,83	2,16	3,15	3,61	5,71	9,54
S(%)	91,28	92,08	90,93	89,31	88,61	85,38	78,78
P <sub>A</sub> (%)	49,44	48,75	47,90	47,81	45,43	42,31	33,86
ρ <sub>A</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,33	1,37	1,39	1,39	1,43	1,53	1,73
ρ <sub>R</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2,64	2,67	2,67	2,67	2,63	2,66	2,62
Ca	2,33	2,04	1,94	1,91	1,68	1,40	0,92
Cd	0,81	0,83	0,86	0,85	0,83	0,79	0,72

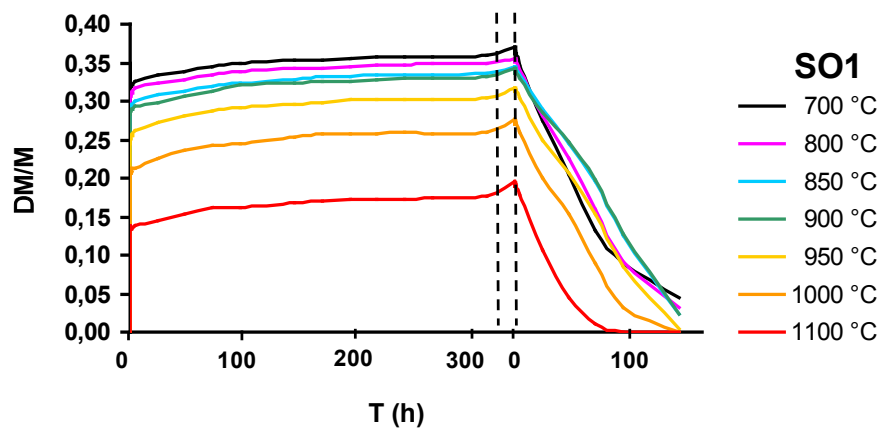


Figura 7.26 – Curve di assorbimento ed essiccamento delle repliche prodotte con la piroclastite argillificata di Sorrento. All'interno dei segmenti tratteggiati è rappresentato l'assorbimento forzato.

#### **7.2.4 Test ultrasonici**

Le caratteristiche fisico-meccaniche ricavate attraverso i test ultrasonici (tab. 7.13) variano in funzione delle temperature di cottura, della composizione e della tessitura delle repliche ceramiche.

Le velocità ( $V_p$ ,  $V_s$ ) di propagazione delle onde (fig. 7.27a, b) e i moduli elastici  $G$ ,  $E$  e  $K$  (fig. 7.27c, d, e) presentano un andamento molto simile fra loro e, generalmente, mostrano un incremento proporzionale alla temperatura di cottura dei provini. Nei prodotti di Ischia i valori aumentano più rapidamente nel intervallo termico da 700 a 850 °C, in cui vi è una rapida sinterizzazione del corpo ceramico. Il precoce sviluppo di una struttura sinterizzata nelle argille di Ischia potrebbe essere dovuto sia alla maggiore varietà di minerali argillosi, soprattutto quelli idrati come le smectiti (Kornilov, 2005), sia alla presenza di CaO, che favorirebbe lo sviluppo di una fase fluida eutettica (Winkler, 1974; Cultrone et al., 2005; Nodari et al., 2007). Anche i silicati di calcio di neoformazione, renderebbero la struttura più rigida. Nell'intervallo dagli 850 ai 950 °C non si osserva alcun incremento apprezzabile dei parametri elastici a causa del progresso delle reazioni di neoformazione dei silicati di calcio, che sottraggono energia per un ulteriore sviluppo di vetro. Un'altra causa del mancato incremento dei parametri elastici in questo intervallo termico sarebbe da attribuire anche alle fratture (Homand-Etienne, 1989), che si producono in seguito alla dissociazione della calcite e al conseguente sviluppo di portlandite.

Con l'aggiunta di smagrante si osserva una diminuzione della velocità delle onde e dei moduli elastici, dovuta alle discontinuità fra i granuli di smagrante e la matrice argillosa che, dissipando l'energia meccanica, aumentano la tenacità dei materiali (Tite et al., 2001). Nei campioni con la minore quantità di additivo (10%) la diminuzione dei parametri elastici è minima, mentre con l'aumento della percentuale di smagrante (20, 30%) i valori tendono ad abbassarsi sensibilmente, soprattutto nell'intervallo termico compreso fra i 900° e i 1000 °C. L'abbassamento dovuto alla temperatura sarebbe da associare alla porosità creatasi in seguito alla decomposizione della calcite.

Dai 1000 °C in poi, in tutti i campioni prodotti con argilla di Ischia, si osserva un aumento dei parametri elastici, verosimilmente collegato allo sviluppo di vetro. I campioni preparati con l'argilla di Ischia mostrano un aumento del rapporto di Pois-

son già a partire dalle basse temperature. Ciò sarebbe da imputare allo sviluppo precoce della sinterizzazione e dei silicati di calcio di neoformazione come, ad esempio, il diopside ( $\nu = 0,26$ ). L'aggiunta di smagrante determina un lieve aumento generale dei valori del modulo di Poisson. Nel caso del provino IS6A 1100, cotto alla massima temperatura, il basso valore del modulo di Poisson potrebbe essere dovuto all'elevata anisotropia (tab. 7.13) di questo campione (Gercek, 2007).

I provini realizzati con la materia prima non calcarea di Sorrento presentano un aumento lento e graduale dei parametri elastici fino ai 1000 °C. Temperatura sotto la quale tali valori sono sempre inferiori a quelli delle repliche di Ischia. A 1100 °C i moduli elastici aumentano raggiungendo quelli osservati per i campioni di Ischia cotti alle stesse temperature. Questo comportamento è dovuto al progressivo sviluppo di vetro, che diviene più intenso alla massima temperatura. Il comportamento generale dei materiali di Sorrento indica, però, una resistenza meccanica piuttosto bassa. Le repliche di Sorrento mostrano valori del rapporto di Poisson (fig. 7.27f) decrescenti nell'intervallo termico compreso fra 700° ( $\nu = 0,19$ ) e 900 °C ( $\nu = 0,14$ ). In seguito i valori tendono a crescere fino ai 1100 °C ( $\nu = 0,24$ ). La variazione di questo parametro è influenzata dalla diversa composizione mineralogica dei prodotti cotti a temperature differenti. In particolare, la diminuzione che si osserva fino ai 900 °C sarebbe da imputare alla graduale scomparsa dei minerali argillosi, il cui modulo di Poisson è compreso in un intervallo relativamente alto ( $\nu = 0,25-0,40$ ; Gercek, 2007). Il progressivo incremento di questo valore nei campioni cotti oltre i 900 °C potrebbe essere determinato oltre che dalla sinterizzazione, anche dalla neoformazione di ematite, il cui rapporto di Poisson è in media relativamente elevato 0,33 (Asada e Omori, 1983).

**Tabella 7.13 – Proprietà fisico-meccaniche dei prodotti delle cotture ottenute attraverso test ultrasonici.  $V_P$  = velocità onde P (m/s);  $V_S$  = velocità onde S (m/s);  $\nu$  = modulo di Poisson;  $G$  = modulo di taglio (Gpa);  $E$  = modulo d'elasticità dinamico (Gpa);  $K$  = modulo di compressibilità (Gpa);  $\Delta M$  = anisotropia totale;  $\Delta m$  = anisotropia relativa.**

	$V_P$	$V_S$	$\nu$	$G$ (Gpa)	$E$ (Gpa)	$K$ (Gpa)	$\Delta M$	$\Delta m$
IS6 700	1776	1113	0,12	2,06	4,64	2,16	21,70	4,88
IS6 800	2213	1330	0,15	2,88	6,63	3,44	21,02	2,69
IS6 850	2764	1610	0,19	4,19	9,93	5,47	16,27	6,00
IS6 900	2830	1624	0,20	4,20	10,10	5,75	15,92	2,49
IS6 950	2784	1634	0,18	4,22	9,97	5,39	13,23	8,45
IS6 1000	2834	1600	0,21	4,04	9,81	5,77	13,52	10,01
IS6 1100	3137	1804	0,20	5,38	12,88	7,29	13,32	9,25
IS6A 700	1812	1107	0,15	2,11	4,84	2,39	14,17	15,38
IS6A 800	2223	1316	0,18	2,92	6,88	3,64	16,74	9,51
IS6A 850	2760	1610	0,19	4,32	10,29	5,64	17,29	7,12
IS6A 900	2834	1656	0,19	4,52	10,75	5,84	10,81	4,76
IS6A 950	2861	1683	0,18	4,66	11,01	5,88	12,51	3,61
IS6A 1000	2739	1581	0,20	4,08	9,77	5,48	13,51	11,55
IS6A 1100	2855	1731	0,10	5,00	11,23	5,98	28,28	11,34
IS6B 700	1713	1053	0,14	1,90	4,34	2,11	18,48	13,69
IS6B 800	2256	1344	0,16	3,04	7,09	3,74	20,89	5,10
IS6B 850	2632	1502	0,20	3,73	8,98	5,20	19,36	3,85
IS6B 900	2700	1549	0,20	3,96	9,51	5,41	15,24	5,94
IS6B 950	2563	1472	0,19	3,53	8,44	4,84	20,66	8,55
IS6B 1000	2394	1370	0,19	3,04	7,23	4,20	21,00	3,88
IS6B 1100	2708	1576	0,18	4,18	9,92	5,53	22,45	12,06
IS6C 700	1558	905	0,18	1,39	3,30	1,87	23,77	13,03
IS6C 800	2068	1210	0,18	2,45	5,81	3,16	15,22	4,29
IS6C 850	2459	1404	0,20	3,27	7,85	4,57	21,80	1,83
IS6C 900	2393	1410	0,17	3,29	7,76	4,21	23,73	9,42
IS6C 950	2262	1295	0,20	2,75	6,61	3,78	22,66	6,43
IS6C 1000	2137	1246	0,19	2,53	6,04	3,32	22,05	3,15
IS6C 1100	2460	1336	0,24	2,99	7,40	4,81	13,92	10,85
SO1 700	1240	719	0,19	0,69	1,65	0,91	8,26	11,07
SO1 800	1320	776	0,18	0,83	1,96	1,05	15,65	14,20
SO1 850	1417	840	0,17	0,98	2,31	1,23	12,00	13,69
SO1 900	1444	899	0,14	1,13	2,57	1,19	9,78	5,94
SO1 950	1735	1002	0,19	1,45	3,45	1,94	14,12	10,71
SO1 1000	2046	1136	0,21	1,99	4,82	3,03	20,40	16,18
SO1 1100	3017	1629	0,24	4,61	11,45	7,52	14,13	7,00



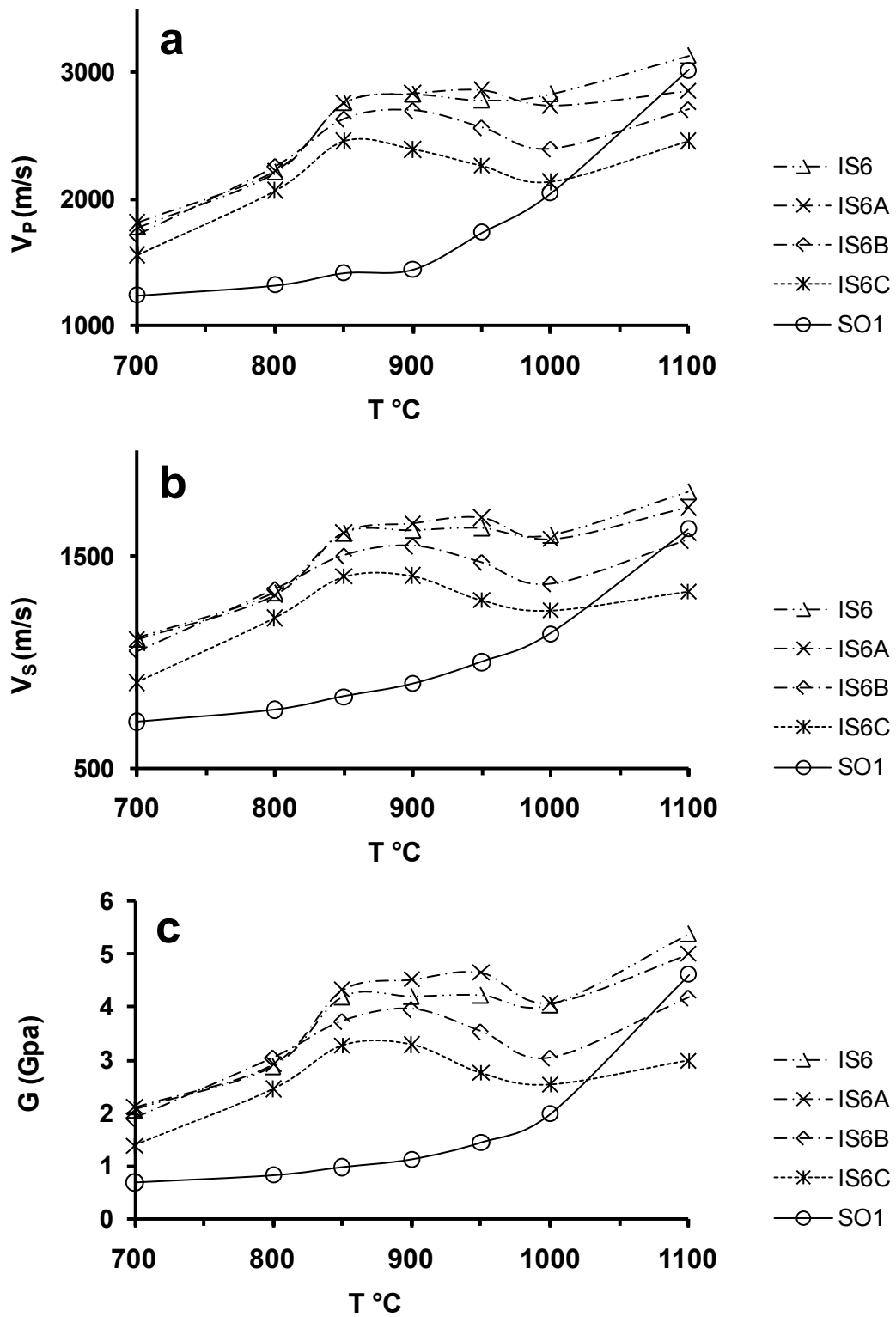


Figura 7.27 – Caratteristiche fisico-meccaniche misurate con test ultrasonici sui prodotti ceramici in rapporto alle loro temperature di cottura. a) Velocità delle onde longitudinali ( $V_P$ ). b) Velocità delle onde di taglio ( $V_S$ ). c) Modulo di taglio (G).

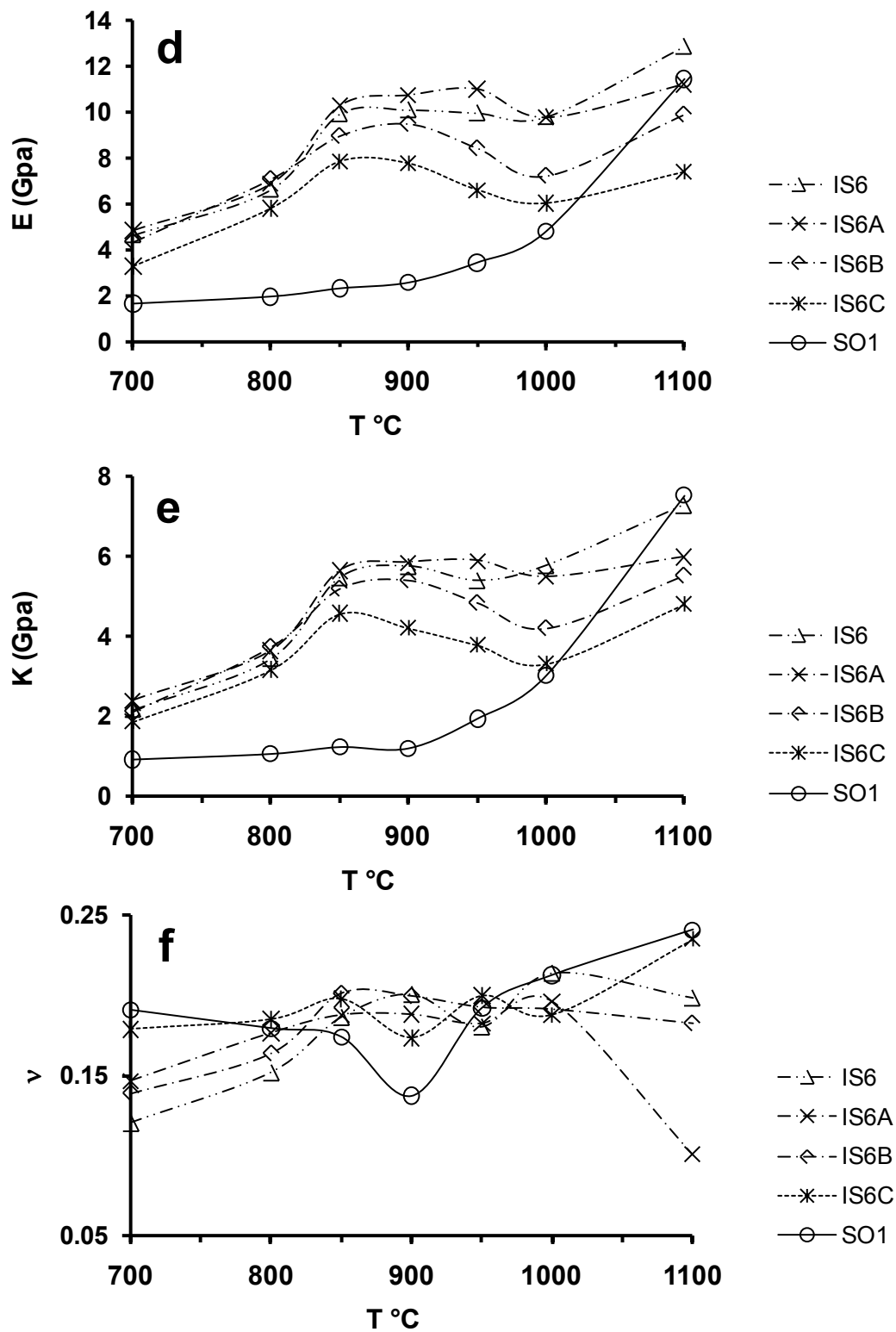


Figura 7.27 – Caratteristiche fisico-meccaniche misurate con test ultrasonici sui prodotti ceramici in rapporto alle loro temperature di cottura. d) Modulo d'elasticità dinamico (E). e) Modulo di compressibilità (K). f) Modulo di Poisson ( $\nu$ )

### 7.2.5 Prova di resistenza alla cristallizzazione di sali

Il comportamento generale dei materiali ceramici sottoposti alla prova di cristallizzazione di sali è caratterizzato da un aumento iniziale di peso dovuto alla cristallizzazione di sali solubili trasportati dall'acqua, dopo il quale si ha una progressiva perdita in peso a causa della perdita di materiale. La perdita di massa è maggiore per i provini cotti a temperature più basse (700°, 800 °C), che tendono a disgregarsi assumendo una forma sferoidale (fig. 7.28a). I mattoni cotti a temperature intermedie sono più resistenti e hanno subito danni solamente agli spigoli, che sono i punti di debolezza maggiore (fig 7.28b). Tutti i provini cotti alla massima temperatura (1100 °C), invece, non hanno subito danni evidenti (fig. 7.28c) e, dopo un primo aumento di peso, si sono stabilizzati fino al termine della prova attorno a un valore di poco superiore a quello della massa iniziale. I campioni cotti alla massima temperatura sono quindi i più resistenti alla cristallizzazione di sali solubili. Ciò è dovuto, ovviamente, alla vetrificazione che, oltre a rendere più rigida e resistente la struttura, ostacola l'assorbimento della soluzione salina.

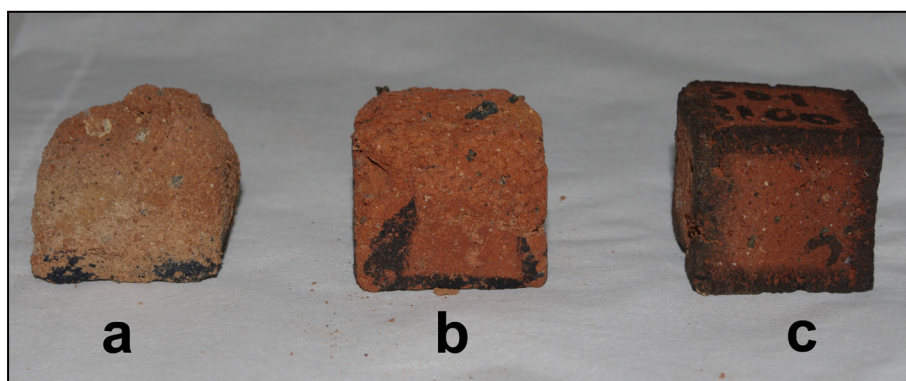


Figura 7.28 – Esempi di provini realizzati con la piroclastite argillicata di Sorrento al termine della prova. Cotture a 700 °C (a), 900 °C (b) e 1100 °C (c).

I prodotti realizzati con l'argilla dell'isola d'Ischia (fig. 7.29) hanno subito un aumento di peso nelle fasi iniziali della prova, più pronunciato nei campioni cotti alle basse temperature (700°, 800 °C), dove la porosità maggiore ha permesso una più rapida deposizione di sali. A partire dal terzo ciclo questi campioni cotti a bassa temperatura hanno cominciato a perdere peso a causa della struttura poco vetrificata degli impasti, ancora piuttosto teneri.

I campioni cotti alle temperature intermedie (850°-1000 °C) hanno continuato ad acquistare peso anche oltre il terzo ciclo, oscillando attorno a valori mediamente alti fino al dodicesimo/tredicesimo ciclo. Il comportamento di questi provini è dovuto alla meso e microporosità sviluppatasi in seguito alla dissociazione della calcite, associata alla conseguente cristallizzazione di portlandite dopo la cottura, che permette un più lento e continuo assorbimento di sali solubili durante quasi tutta la durata della prova. Dopo il tredicesimo ciclo la perdita di massa è iniziata a essere apprezzabile, come si evince dai valori negativi osservati al termine della prova dopo il lavaggio ed essiccazione dei provini (tab. 7.14).

L'aggiunta di smagrante agli impasti ceramici (fig. 7.29b, c, d) provoca un minore aumento di peso durante la prima parte della prova, specie nei campioni con la massima percentuale di smagrante (30%). Questo minore aumento di peso rispetto ai provini senza additivo sarebbe da imputare alla presenza di discontinuità fra i granuli e la matrice, che permettono un facile deflusso dell'acqua e un minor accumulo di sali. A partire dal terzo ciclo i provini di bassa temperatura (700°, 800 °C) mostrano una perdita di peso, che risulta più marcata nei campioni con più alte quantità di smagrante, a causa della maggiore perdita di materiale. Infatti, la presenza di discontinuità fra i granuli e la matrice renderebbe più facile il distacco di materiale dai provini. Con l'aumento della temperatura di cottura i campioni contenenti smagrante mostrano una perdita di peso inferiore, a causa della sinterizzazione che rende più resistente il corpo ceramico. Alle temperature più elevate (1000°, 1100 °C) la perdita di materiale diviene insignificante.

I provini con additivo mostrano una minore resistenza alla cristallizzazione di sali ai bordi. Tuttavia, anche i provini senza smagrante sono stati danneggiati dalla cristallizzazione di sali, specialmente quelli cotti alle temperature più elevate, in cui la struttura è resa rigida e fragile dalla vetrificazione. In questi materiali sono state osservate linee di fratturazione nette, che in un caso hanno portato alla completa rottura di un provino (fig. 7.30). Nei provini con additivo, invece, le discontinuità fra matrice e granuli permetterebbero ai cristalli di sale di espandersi liberamente senza creare pressioni confinate e distruttive (Benavente et al., 2007; Cultrone e Sebastián, 2009), favorendo solamente la disgregazione ai bordi.

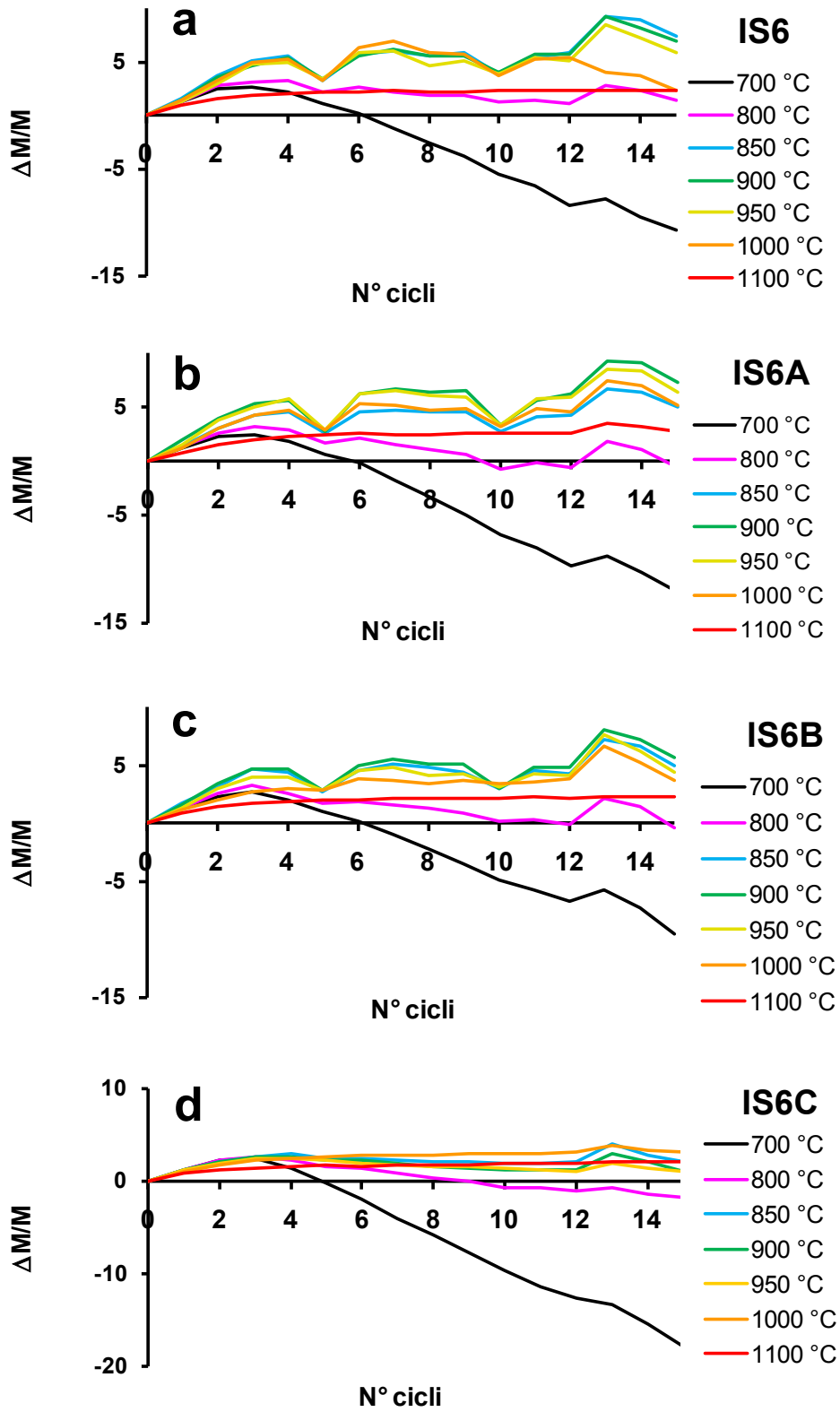


Figura 7.29 – Evoluzione della variazione in peso (%) durante i cicli di cristallizzazione di sali delle repliche ceramiche di Ischia. a) Argilla senza degrassante (IS6). b) Con il 10% di additivo (IS6A). c) Con il 20% di additivo (IS6B). d) Con il 30% di additivo (IS6C).



**Figura 7.30 – Frattura in provino senza smagrante cotto a 1000 °C.**

Fra i provini realizzati con la piroclastite argillificata di Sorrento (fig. 7.31) quelli cotti alle temperature inferiori hanno mostrato una fragilità più elevata rispetto ai materiali di Ischia, eccetto i campioni cotti alle alte temperature (1000°, 1100 °C). Dopo un primo aumento iniziale proporzionale alla temperatura di cottura, si ha un notevole decremento ponderale con una perdita in peso osservata nei provini cotti alla minima temperatura (700 °C) prossima al 35%. La diminuzione di peso varia in maniera consistente nei provini cotti fino a 900 °C, dopodiché la variazione diviene meno pronunciata, sia per diminuzione della porosità totale, che ostacola l'ingresso dei sali solubili sia per aumento della resistenza del corpo ceramico a causa della vetrificazione. I provini cotti alle temperature più elevate (1000°, 1100 °C) presentano una variazione di peso molto bassa, inferiore a quella osservata per i prodotti di Ischia.

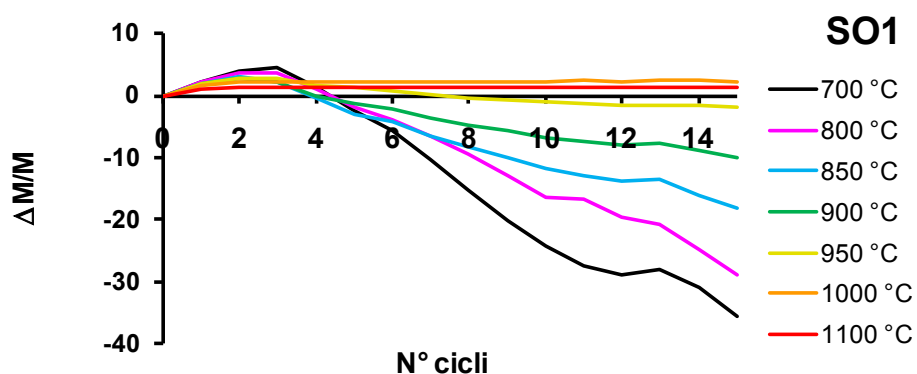


Figura 7.31 – Evoluzione della variazione in peso (%) durante i cicli di cristallizzazione di sali delle repliche ceramiche realizzate con la piroclastite alterata di Sorrento.

Tabella 7.14 – Differenza di peso (%) misurata sui provini al termine della prova dopo il lavaggio dei sali.

	700 °C	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1100 °C
IS6	-15,59	-2,25	-0,20	-0,23	-0,53	-4,73	-0,02
IS6A	-16,90	-4,94	-0,75	-0,18	-0,29	-0,39	-0,04
IS6B	-13,32	-3,47	-0,54	-0,67	-0,74	-0,76	-0,06
IS6C	-21,24	-4,73	-1,40	-2,64	-2,47	-0,50	-0,14
SO1	-39,56	-33,14	-22,12	-14,09	-5,89	-0,39	-0,01

### **7.2.6 Termografia infrarossa**

I mattoni realizzati con la piroclastite argillificata di Sorrento (fig. 7.32a) mostrano un incremento graduale della conducibilità termica con l'aumento della temperatura di cottura dei provini.

Nel provino cotto a 700 °C la minore conducibilità termica si evince dall'altezza inferiore raggiunta dall'isoterma (2,9 cm) e dalla pendenza della curva meno elevata. Nel campione cotto a 900 °C la velocità di propagazione del calore inizia ad aumentare, così come l'altezza massima raggiunta dall'isoterma. Con l'aumento della temperatura di cottura si osserva anche un'estensione dell'intervallo di tempo in cui l'isoterma resta a un'altezza costante. Un fenomeno che può essere spiegato con la diminuzione di anisotropia del corpo ceramico, che favorirebbe una distribuzione più omogenea delle temperature. Il campione cotto alla temperatura massima (1100 °C) è caratterizzato dalla conducibilità termica maggiore, come è testimoniato dalle elevate velocità di riscaldamento e raffreddamento e dall'altezza maggiore (4,1 cm) raggiunta dall'isoterma (fig. 7.33a). Tale aumento della conduttività termica nei prodotti di alta temperatura è dovuto, con ogni probabilità, alla formazione di una struttura più compatta a causa della sinterizzazione (Lassinanti Gualtieri et al., 2010).

I materiali ceramici realizzati con l'argilla calcarea di Ischia senza aggiunta di degrassante (fig. 7.32b) mostrano un comportamento più omogeneo e una conducibilità mediamente più elevata di quella osservata nei prodotti di Sorrento. Anche in questo caso il campione con la conducibilità inferiore è quello di bassa temperatura (IS6 700). Tuttavia le differenze con i provini cotti a temperature superiori non sono evidenti come per i mattoni di Sorrento, avendo il materiale già sviluppato una struttura piuttosto compatta già a temperature relativamente basse. I provini cotti alle temperature di 900° e 1100 °C presentano entrambi una conducibilità termica elevata e le differenze fra i due campioni sono scarsamente apprezzabili. La causa è d'attribuire alla composizione calcarea della materia prima nella quale si sarebbe sviluppata una sinterizzazione precoce, sia a causa della presenza di ossido di calcio sia per la maggiore varietà di fasi argillose rispetto alla piroclastite alterata (Kornilov, 2005). La maggiore conducibilità termica dei materiali di Ischia cotti dai 900 °C in poi può essere in parte dovuta alla presenza di allumino-silicati di calcio di neoformazione, caratte-



rizzati da forti legami intercrystallini e da una conducibilità termica relativamente elevata (Erker, 2002).

Con l'aggiunta di additivo alle argille di Ischia (fig. 7.32c, d, e) si osserva una maggiore differenza fra i provini cotti a 700 °C e gli altri due campioni di temperatura maggiore, i quali continuano a mostrare un comportamento omogeneo e un'alta conducibilità termica. Probabilmente la causa è da attribuire alle discontinuità fra degrassante e matrice che, in associazione con la scarsa vetrificazione dei campioni di bassa temperatura, tende a far diminuire la conducibilità termica (fig 7.32f). Anche la struttura vacuolare delle pomice contenute nel degrassante contribuirebbe a migliorare la capacità di isolamento termico degli materiali ceramici (Hossain et al., 2005). Tuttavia, a temperature di cottura più elevate l'effetto della vetrificazione prevarrebbe su questa proprietà.

I provini ceramici che mostrano il maggior potere refrattario sono risultati essere quelli realizzati con la piroclastite argillificata di Sorrento cotti a 700 e 900 °C (fig. 7.32f, g) se comparati con i prodotti di Ischia cotti alle stesse temperature (fig. 7.33b). Le cause di questo comportamento possono essere varie. Una è certamente da ricercare nella struttura discontinua di questi materiali, caratterizzati da una maggiore porosità, che non permetterebbe una buona trasmissione del calore. Inoltre, l'abbondante presenza di pomice contribuirebbe in maniera significativa ad amplificare il potere refrattario. Al contrario, a causa dello sviluppo della vetrificazione, tutti i provini cotti alla massima temperatura (fig. 7.32h), mostrano un comportamento omogeneo e una conducibilità relativamente elevata, indipendentemente dalla loro composizione.

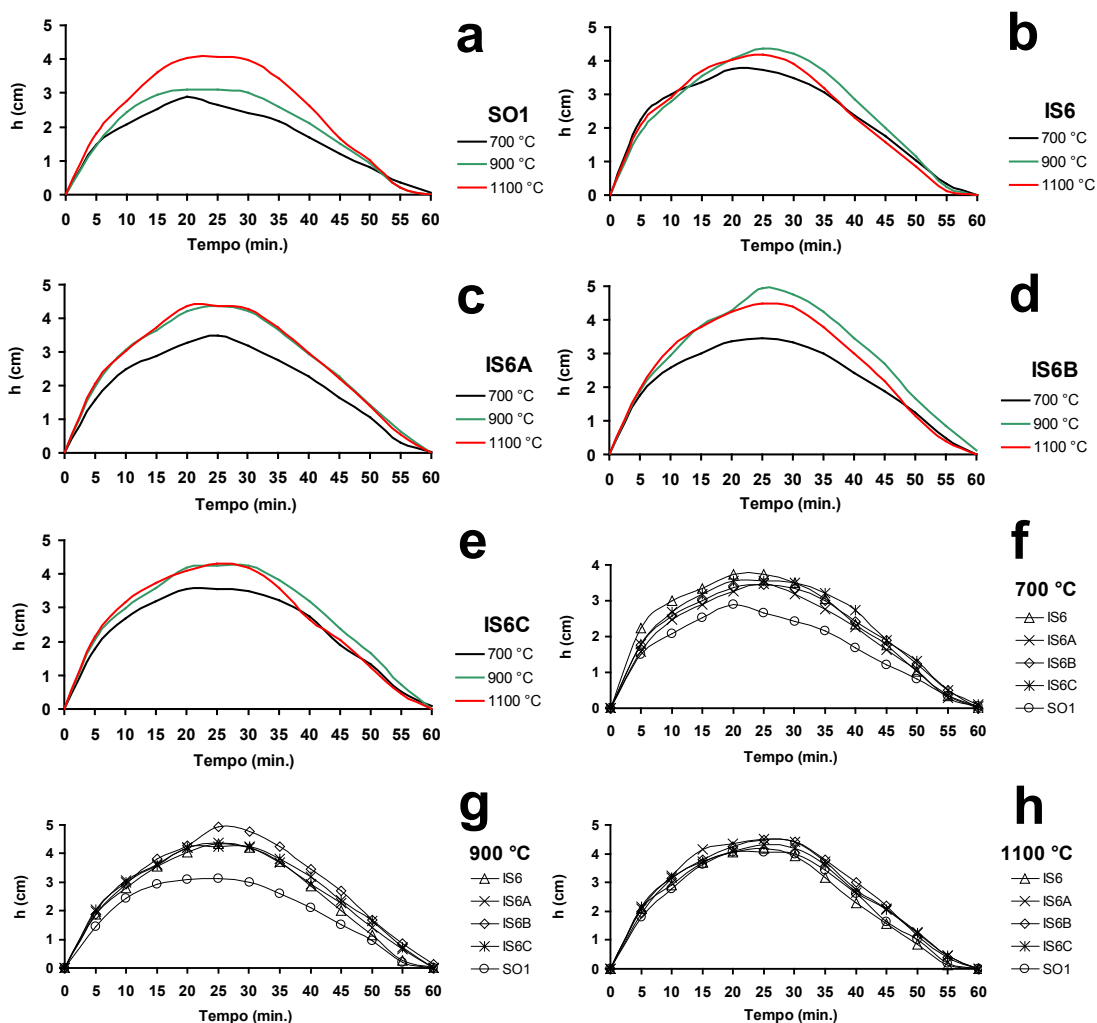


Figura 7.32 – Diagrammi rappresentativi dell'altezza raggiunta dall'isoterma (40 °C) a partire dalla base dei provini (ordinata) in relazione con la durata della prova (ascissa).

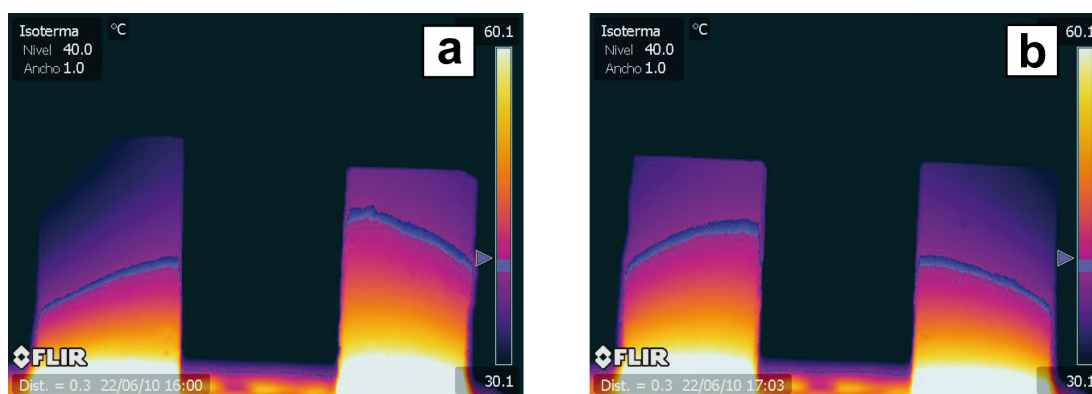


Figura 7.33 – Immagini termiche rappresentative di provini ceramici dopo 20 minuti di riscaldamento. a) Campione SO1 700 a sinistra, SO1 1100 a destra; b) campione IS6 900 a sinistra, SO1 900 a destra.

Capitolo VIII  
**DISCUSSIONE GENERALE E CONCLUSIONI**

### 8.1 Materie prime

Le indagini minero-petrografiche e fisico-meccaniche condotte in questo studio hanno consentito di caratterizzare, classificare e ottenere indicazioni tecnologiche sulle differenti materie prime per ceramica disponibili sul territorio campano (argille e additivi). In Campania sono presenti numerosi depositi argillosi, per tale motivo sono state campionate prevalentemente argille affioranti nelle vicinanze delle antiche vie di comunicazione e dei siti produttivi di ceramica, le cui produzioni sono state, in alcuni casi, già caratterizzate dal punto di vista archeometrico.

Le materie prime argillose campane sono essenzialmente di tre tipi, distinguibili in base alla loro origine geologica. La maggior parte dei depositi argillosi sono di origine marina, appartenenti a successioni bacinali affioranti prevalentemente lungo la dorsale appenninica. Si tratta di depositi d'età differente, fra cui i più antichi (Giurassico sup.-Miocene inf.) sono quelli derivati da domini interni, in parte oceanici (ad esempio Argille Varicolori). Altri appartengono a successioni di avanfossa, di *thrust-top* o di bacini intra-appenninici di età mio-pliocenica (ad esempio argille Grigio-Azzurre) o, ancora, a successioni marine più recenti (Pleistocene), come nel caso della formazione di Colle Jetto di Ischia.

Altre argille, di età più recente (Pleistocene-Olocene), fanno parte dei sedimenti alluvionali depositati dai principali corsi d'acqua della regione o di sedimenti lacuopalustri.

Un ultimo tipo di materia prima argillosa è costituito da materiali derivati dall'alterazione delle coltri piroclastiche affioranti nell'area campana.

Le argille bacinali più antiche (Giurassico sup.-Miocene inf.) presentano generalmente un carattere non calcareo ( $\text{CaO} < 6\%$ ), mentre le più recenti (Miocene-Pleistocene) sono prevalentemente calcaree ( $\text{CaO} > 6\%$ ). All'interno dei due raggruppamenti si rileva una certa omogeneità anche considerando gli altri componenti chimici, come confermato dall'analisi statistica. Fanno eccezione le argille di Ischia che si distinguono per il contenuto diverso in alcuni elementi in traccia (Zr, Nb, Cr). Come indicato da schemi classificativi su base chimica, utilizzati nell'industria ceramica, tutte le argille bacinali a carattere calcareo sono idonee alla produzione di maioliche, mentre solo alcune delle non calcaree presentano affinità con le materie prime utilizzabili per la produzione di gres rosso.

Dal punto di vista mineralogico i sedimenti bacinali sono costituiti principalmente da quarzo e da subordinato feldspato. Nelle materie prime calcaree si riscontra abbondante calcite e, meno frequentemente, dolomite. Le argille di Ischia si differenziano per l'abbondanza di feldspato e mica (muscovite). Fra i vari tipi di argille analizzate i sedimenti bacinali sono costituiti da una più ampia varietà di minerali argillosi, rappresentati principalmente da: illite, interstratificato illite-smectite, caolinite e clorite. L'abbondanza di fasi argillose, associata alla maggiore percentuale di frazione granulometrica argillosa, determinano l'elevata plasticità delle materie prime bacinali. Come dimostrato attraverso l'utilizzo di schemi classificativi che si basano sulle caratteristiche fisiche delle terre argillose, le materie prime dotate di una plasticità troppo elevata non sono idonee alla realizzazione di prodotti ceramici senza un'opportuna correzione con additivi. Un dato confermato anche da studi archeometrici effettuati su ceramiche archeologiche, per le quali è stato riconosciuto l'uso di questo tipo di argille.

Altri sedimenti bacinali presentano una maggiore quantità di frazione sabbiosa e una plasticità ottimale per la realizzazione di prodotti come i laterizi (mattoni forati).

Le argille alluvionali sono tutte caratterizzate da abbondante quarzo e minori quantità di feldspato. Chimicamente presentano omogeneità per alcuni elementi in traccia (Zr, Nb, Ba, Cr), mentre gli altri componenti chimici variano in relazione al tipo di sedimenti trasportati dai corsi d'acqua. In particolare, le argille alluvionali del Volturno (sito di Piana di Monte Verna) presentano un carattere calcareo o non calcareo in funzione della differente altezza stratigrafica. Anche la composizione dei minerali argillosi varia per lo stesso motivo: le argille del Volturno contengono interstratificato illite-smectite e caolinite; i sedimenti del fiume Alento solamente caolinite. Dal punto di vista tecnologico le argille alluvionali presentano gli stessi campi di applicazione delle argille bacinali caratterizzate dalla maggiore quantità di frazione sabbiosa.

Fra le altre materie prime studiate vi sono le piroclastiti argillificate utilizzate ancora oggi per la produzione di prodotti ceramici artigianali da fuoco. Queste materie prime molto peculiari si distinguono per il loro carattere non calcareo e valori di  $K_2O$ , Zr e Ba più elevati della media. Come evidenziato da studi archeometrici e confermato attraverso gli esperimenti di replica, le materie prime basse in CaO presentano caratteristiche idonee alla produzione di ceramica da fuoco. Schemi classificativi

per ceramiche industriali indicano una composizione chimica adatta alla produzione di gres rosso.

Fra i minerali osservati con maggior frequenza vi sono feldspato potassico (sanidino) e clinopirosseno; nel campione prelevato nella zona di Sorrento si osserva anche frequente quarzo dovuto alla presenza di frammenti arenacei. Le uniche fasi argillose che costituiscono queste materie prime argillose sono halloysite e/o caolinite.

Le piroclastiti argillificate sono caratterizzate da una plasticità inferiore, associata a una scarsa frazione argillosa. La materia prima di Sorrento presenta un'elevata percentuale di sabbia che ne permette l'utilizzo per la produzione di mattoni pieni senza alcuna manipolazione, proprio come viene sfruttata attualmente. La piroclastite di Cascano presenta caratteristiche fisiche più adatte alla produzione di mattoni forati; attualmente è utilizzata per la produzione di ceramica da cucina artigianale, dopo depurazione della frazione grossolana in vasche di decantazione.

Le considerazioni tecnologiche fatte in precedenza valgono solamente nell'industria ceramica moderna: un settore dove sono richieste materie prime con caratteristiche ben definite, eventualmente da miscelare con altre materie prime per ottenere prodotti ceramici specifici. Tuttavia queste considerazioni possono essere estese anche ai ceramici tradizionali e archeologici. Si è visto, infatti, che buona parte delle argille non posseggono caratteristiche adatte a un utilizzo tal quale e devono essere corrette con uno smagrante: l'additivo, generalmente sabbioso, utilizzato per conferire particolari caratteristiche ai prodotti finali. L'affinità petrografica dello smagrante con le litologie affioranti nelle vicinanze dei siti produttivi permette di utilizzarlo come uno dei principali indicatori di provenienza delle ceramiche archeologiche.

Studi archeometrici su ceramiche campane hanno evidenziato il diffuso utilizzo di smagrante di tipo vulcanico, sia in zone prossime ai centri eruttivi come nel caso delle ceramiche della Baia di Napoli, sia in produzioni di zone più distali, dove i prodotti vulcanici affiorano come depositi da caduta. A tal proposito sono state campionate, per confronto, sabbie della fascia costiera che va da Cuma fino a Castellammare di Stabia. Si è visto che questi sedimenti riflettono molto bene la composizione mineralogico-petrografica delle litologie affioranti nelle immediate vicinanze. Le sabbie a nord di Cuma contengono quarzo e carbonati, probabilmente appartenenti ai sedi-

menti trasportati dal fiume Volturno dall'area appenninica. Le sabbie flegree sono costituite esclusivamente da vulcanoclasti dalla composizione trachitica. Le sabbie raccolte presso Torre Annunziata contengono frammenti vulcanici tipici del Somma-Vesuvio (leucite, scorie leucititiche, granato), mentre verso Castellammare sono costituite sia da vulcanoclasti vesuviani sia da frammenti carbonatici provenienti dai massicci carbonatici della Penisola sorrentina.

## **8.2 Repliche ceramiche**

Sono state realizzate repliche ceramiche per cercare di simulare l'intero processo produttivo così come si pensa fosse attuato nell'antichità, sia sfruttando informazioni storico-archeologiche sia interpellando direttamente artigiani che utilizzano ancora antiche tecniche di produzione.

Le repliche sono state preparate utilizzando due materie prime rappresentative di argille di composizione e origine geologica differente. La prima è un'argilla a carattere calcareo proveniente dai depositi della formazione di Colle Jetto dell'isola d'Ischia. Una zona ritenuta essere uno dei principali siti produttivi fin dall'età ellenistica, le cui argille si pensa fossero esportate e utilizzate per molte delle produzioni ceramiche prodotte nell'area della Baia di Napoli. Il secondo tipo di materia prima è una piroclastite argillificata a carattere non calcareo della zona di Sorrento.

Le repliche realizzate con l'argilla di Ischia sono state preparate, secondo quanto appreso dagli studi su ceramiche archeologiche, sia utilizzando l'argilla tal quale impastandola semplicemente con acqua sia aggiungendo proporzioni differenti di smagranante vulcanico (sabbia dei Campi Flegrei). Gli impasti realizzati senza e con il 10% in peso di smagranante sono stati utilizzati per ricreare le caratteristiche delle ceramiche più fini, ad esempio ceramiche da mensa. Il 20% di smagranante è stato aggiunto per simulare le caratteristiche della maggior parte delle anfore, mentre il 30% per ottenere prodotti simili ai laterizi o ai grossi contenitori di alimenti.

La materia prima argillosa di Sorrento è stata impastata senza aggiunta di smagranante così come fanno ancora oggi gli artigiani locali. Questa argilla è stata scelta per la sua composizione non calcarea che, come confermato da studi archeometrici, è adatta alla produzione di ceramiche da cucina. Un altro motivo di scelta è il fatto che le pi-

roclastiti argillificate sono l'unico tipo di materia prima non calcarea disponibile nell'area della Baia di Napoli.

Le repliche sono state cotte in forni a temperatura controllata elettronicamente, in modo da riprodurre l'andamento e le temperature massime di esercizio delle antiche fornaci, considerando sia le conoscenze archeometriche sia le modalità utilizzate ancora oggi dagli artigiani, che cuociono i loro manufatti in fornaci a legna. Ciascun impasto è stato cotto alle seguenti temperature: 700°, 800°, 850°, 900°, 950°, 1000°, 1100 °C.

Gli impasti ceramici di Ischia realizzati senza smagrate sono costituiti principalmente da piccoli cristalli di quarzo, feldspato e muscovite; più raramente si osservano costituenti vulcanici (pomici, clinopirosseno), frammenti carbonatici e microfossili calcarei. Gli impasti realizzati con l'aggiunta di additivo sono caratterizzati da una frazione grossolana costituita quasi totalmente dallo smagrate vulcanico a composizione trachitica (sanidino, pomici, scorie, clinopirosseno, litici vulcanici e plagioclasio). Con l'aumento della percentuale di additivo la composizione chimica degli impasti varia verso quella dello smagrate; in diffrazione si osserva un aumento della quantità di feldspato e di clinopirosseno, mentre quarzo e calcite diminuiscono.

Gli impasti di Sorrento sono caratterizzati dalla presenza di costituenti vulcanici contenenti minerali tipici del Somma-Vesuvio (pomici, feldspato alcalino, clinopirosseno, olivina, scorie leucititiche e granato). Si osservano anche frammenti arenacei e carbonatici.

Accorgimenti tecnologici, come l'aggiunta di additivo o, eventualmente, anche la depurazione delle materie prime argillose, entrambi comunemente utilizzati in passato per la preparazione delle materie prime, sono fattori che possono far variare la composizione chimica dei reperti ceramici, rendendola differente da quella delle argille di partenza. Per tale motivo uno studio archeometrico su ceramiche, soprattutto riguardante la provenienza delle antiche produzioni, non può ridursi a una semplice analisi chimica, ma deve essere affiancato da analisi di tipo mineralogico-petrografico e da un'adeguata conoscenza geologica del territorio.

Con la cottura gli impasti hanno subito modificazioni mineralogico-tessiturali e cromatiche, determinate dalle condizioni di disequilibrio che si creano nel corpo ceramico a causa delle variazioni termiche. Queste trasformazioni sono influenzate



anche dalle condizioni ossidanti dell'atmosfera di cottura e, soprattutto, dalla composizione delle argille, in particolare, dal loro carattere calcareo o non calcareo. Nelle materie prime calcaree avvengono un maggior numero di reazioni pirometamorfiche fra calcite e alluminosilicati, che portano alla neoformazione silicati/alluminosilicati di calcio. Nel caso dell'argilla calcarea di Ischia le fasi di neoformazione sono rappresentate da meliliti (gehlenite/ferro-åkermanite), stabili generalmente dagli 850° fino ai 1000 °C. A partire da 1000 °C si formano pirosseni a tendenza diopsidico-fassaitica e, a 1100 °C, wollastonite. Nell'intervallo compreso fra i 900° e i 1000 °C si osserva frequente cuspidina, formatasi per reazione fra silicati, carbonati e fluorite. A 1100 °C si osserva un aumento della quantità di feldspato dovuto, con ogni probabilità, alla neoformazione di anortite. A questa temperatura aumenta la quantità di ematite, rilevata solo in tracce a partire da 800 °C a causa dell'incorporazione del ferro trivalente nella struttura degli alluminio-silicati di calcio di neoformazione (gehlenite, fassaite). Per questo motivo il colore rosso delle ceramiche calcaree di Ischia cotte alle temperature intermedie tende a essere più chiaro.

Le trasformazioni mineralogiche degli impasti contenenti smagrante sono molto simili a quelle delle repliche realizzate senza additivo. Si osserva solamente la scomparsa della calcite a una temperatura inferiore, per le minori proporzioni di questa fase presenti in origine.

Talvolta le fasi di neoformazione si osservano anche oltre il loro normale campo di stabilità termico, probabilmente per le più rapide variazioni di temperatura che avvengono in cottura rispetto ai sistemi naturali, che favoriscono la formazione di fasi metastabili.

Durante la cottura della materia prima non calcarea di Sorrento si osserva la formazione di quantità crescenti di ematite a partire da 800 °C; a 1100 °C si forma mullite.

Le repliche ceramiche, sia di Ischia sia di Sorrento, formano una struttura di vetrificazione iniziale a partire dagli 850°/900 °C, con lo sviluppo di superfici lisce e pori dalla morfologia arrotondata. Le ceramiche di Ischia presentano una struttura molto più compatta rispetto alle repliche di Sorrento dovuta al rapido consolidamento degli impasti anche al di sotto della temperatura di fusione delle particelle (sinterizzazione allo stato solido). Questo fenomeno sarebbe determinato dalla maggiore abbondanza di fasi argillose, soprattutto di quelle idrate (smectiti), che facilitano la sin-

terizzazione, ma anche alla presenza di calcite, che determina lo sviluppo di nuove fasi minerali e favorirebbe la fusione.

Alle temperature intermedie lo sviluppo della fase vetrosa è ostacolato perché l'energia del sistema è spesa per la formazione di nuove fasi minerali (silicati e alluminosilicati di calcio). Alla massima temperatura di cottura (1100 °C) si osserva un notevole sviluppo di vetro in tutto il corpo ceramico, che provoca la parziale chiusura delle connessioni fra i pori. Con l'aggiunta di smagrante le strutture di vetrificazione non presentano evidenti differenze, ma si osservano numerose discontinuità fra i granuli dello smagrante e la matrice argillosa.

Le repliche di Sorrento presentano una struttura meno coesa e discontinua, caratterizzata da incremento graduale della vetrificazione con la temperatura di cottura.

Il sistema poroso varia in funzione della temperatura di cottura e della composizione degli impasti. Tutte le repliche di questo studio presentano un aumento delle dimensioni dei pori con la temperatura dovuto all'aggregazione dei pori in conseguenza dell'aumento di densità del corpo ceramico. Allo stesso tempo si ha anche la progressiva chiusura delle interconnessioni fra i pori a causa della diffusa vetrificazione. Questo fenomeno si traduce nel minore assorbimento d'acqua e dalla maggiore velocità di asciugamento dei provini cotti alla massima temperatura.

Nelle repliche realizzate con argilla calcarea di Ischia si osserva un leggero aumento della porosità totale alle temperature intermedie, dovuto allo sviluppo di fratture causate dalla dissociazione dei carbonati. Come conseguenza si osserva un aumento della capacità di assorbimento d'acqua e una diminuzione della velocità di asciugamento nelle repliche di Ischia cotte in questo intervallo termico (850°-1000 °C). L'aggiunta di smagrante determina un abbassamento della porosità totale e, di conseguenza, dell'assorbimento d'acqua, perché una parte del volume del corpo ceramico è occupato dagli inclusi, che fungono da impermeabile relativo. Con l'aggiunta di percentuali di smagrante più elevate (20, 30%) la porosità tende ad aumentare a causa della presenza di discontinuità fra granuli e matrice, che determina la formazione di un sistema poroso secondario. La percentuale volumetrica di questo sistema poroso secondario tende a prevalere sul volume occupato dai granuli in relazione all'incremento della quantità di smagrante. Ciò determina un nuovo aumento dell'assorbimento d'acqua con l'aggiunta di proporzioni crescenti di smagrante. Inol-

tre, le dimensioni relativamente grandi di queste discontinuità determinano anche una maggiore rapidità nella capacità di assorbimento d'acqua.

Le repliche realizzate con la materia prima non calcarea di Sorrento presentano in media una maggiore porosità e una distribuzione dimensionale dei pori meno omogenea a causa della struttura poco compatta e discontinua. Con l'aumento della temperatura la porosità e l'assorbimento d'acqua diminuiscono progressivamente, a causa dello sviluppo continuo e regolare della fase vetrosa, fino al raggiungimento della temperatura massima, in cui i valori di porosità e il comportamento idrico sono confrontabili con quelli delle repliche di Ischia cotte alla stessa temperatura.

Il sistema poroso dei materiali ceramici e, più in generale, dei materiali da costruzione, influisce in maniera significativa sulla loro durabilità. Fra le principali cause di degrado dei laterizi vi è la formazione di efflorescenze e sub efflorescenze saline, per questo sono state effettuate prove di invecchiamento accelerato per cristallizzazione di sali. Si è osservato che i materiali ceramici più alterabili sono quelli cotti alle basse temperature, la cui struttura è ancora poco sinterizzata. I materiali più resistenti sono, invece, quelli cotti alla massima temperatura, in cui la vetrificazione ha reso la struttura più rigida, ostacolando anche l'accesso ai sali solubili.

I campioni di Ischia senza smagrante cotti alle temperature intermedie presentano una buona resistenza alla cristallizzazione di sali per la loro struttura compatta e rigida. Proprio questo tipo di struttura, però, può portare alla formazione di lesioni interne, che in alcuni casi determinano la rottura fragile dei materiali. L'aggiunta di alte percentuali di smagrante permette ai sali di espandersi impedendo questo fenomeno, ma determina un maggior distacco di materiale ai bordi, a causa delle discontinuità fra gli inclusi e lo smagrante.

I materiali ceramici prodotti con la piroclastite alterata di Sorrento sono generalmente meno resistenti alla cristallizzazione di sali. Con la temperatura la resistenza alla cristallizzazione aumenta gradualmente, mantenendosi sempre inferiore a quella dei provini di Ischia cotti nelle stesse condizioni. Alla massima temperatura sia i materiali di Sorrento che quelli di Ischia presentano le stesse caratteristiche.

I test ultrasonici effettuati sulle repliche di Ischia evidenziano che i campioni cotti alla temperatura inferiore (700 °C) presentano bassi moduli elastici dovuti a una struttura ancora poco sinterizzata. Come osservato attraverso la termografia infrarossa, questa caratteristica è responsabile anche della bassa conducibilità termica rileva-

ta nelle repliche di Ischia cotte alle temperature inferiori. Con l'aumento della temperatura di cottura si registra un notevole incremento dei moduli elastici, che indica lo sviluppo di una struttura sinterizzata e molto coesa già alla temperatura di 850 °C. Con l'aumento della temperatura di cottura i parametri elastici si stabilizzano fino ai 1000 °C, a causa della formazione di nuove fasi minerali che, sottraendo energia al sistema, ostacolano lo sviluppo di vetro. L'alto grado di sinterizzazione dei campioni cotti a queste temperature determina anche un'elevata conducibilità termica. Alla massima temperatura di cottura la conducibilità termica si mantiene molto elevata e i moduli elastici presentano un nuovo incremento, a causa della struttura quasi completamente vetrificata.

Con l'aggiunta di smagrante si registra una diminuzione dei parametri elastici dovuta alla presenza di discontinuità fra i granuli dello smagrante e la matrice, che provocano la dissipazione dell'energia elastica. Anche la conducibilità termica diminuisce con l'aggiunta di smagrante, ma solamente nei provini cotti alle basse temperature, a causa delle discontinuità fra granuli e matrice e, probabilmente, anche per la presenza di pomici, che fungono da isolante termico. Alle temperature più elevate il rapido aumento del grado di sinterizzazione prevale sull'effetto dovuto all'aggiunta di smagrante, determinando una conducibilità termica elevata.

Le ceramiche prodotte con la piroclastite argillificata di Sorrento sono caratterizzate da una struttura generalmente meno coesa. Tale caratteristica è evidenziata dai valori dei moduli elastici che, fino ai 1000 °C, sono sempre inferiori a quelli delle repliche di Ischia. A causa della struttura discontinua anche la conducibilità termica delle repliche di Sorrento, cotte fino ai 1000 °C, è particolarmente bassa. Una proprietà che sarebbe intensificata dalla presenza di pomici. Con l'incremento della temperatura di cottura e del grado di sinterizzazione, sia i moduli elastici che la conducibilità termica aumentano in maniera lenta e graduale.

Alla massima temperatura di cottura (1100 °C) sia le repliche di Sorrento che quelle di Ischia presentano parametri elastici e conducibilità termica elevati e confrontabili fra loro, a causa dell'alto grado di vetrificazione.

Le prove effettuate dimostrano che le ceramiche calcaree dell'isola d'Ischia presentano una struttura compatta e resistente già a partire da temperature relativamente basse (850°/900 °C). Una caratteristica che rende quest'argilla adatta alla pro-

duzione di materiali ceramici con buone caratteristiche fisico-meccaniche senza la necessità di raggiungere temperature molto elevate e, quindi, con un basso dispendio energetico. Ne deriva un basso assorbimento d'acqua che favorisce, eventualmente anche attraverso l'utilizzo di rivestimenti, l'impermeabilizzazione dei manufatti.

L'aggiunta di smagrante permette di ottenere prodotti con differenti caratteristiche tecnologiche. E' stato osservato che l'aggiunta di basse percentuali di smagrante (10%) non incidono particolarmente sulle proprietà elastiche dei materiali e sull'impermeabilità del corpo ceramico, confermando questa scelta tecnologica per la realizzazione di ceramiche da mensa.

L'aumento della quantità di smagrante, da un lato tende a far aumentare la velocità di assorbimento idrico dei prodotti, dall'altro permette di assorbire meglio l'energia meccanica, conferendo tenacità ai materiali ceramici, normalmente duri e fragili. Ad esempio, l'utilizzo di percentuali di smagrante prossime al 20% potevano essere sfruttate per la produzione di vasellame che avesse un giusto compromesso fra impermeabilità e resistenza alle sollecitazioni meccaniche, come le anfore. Proporzioni ancora più elevate di smagrante (30%) erano sfruttate anche come riempitivo, riducendo l'utilizzo di materia prima argillosa, per la produzione di grossi contenitori ceramici (dolia) o per i laterizi, che non necessitavano di pregio estetico. Percentuali ancora più elevate di smagrante non erano normalmente utilizzate, perché avrebbero potuto compromettere in maniera significativa la resistenza dei prodotti ceramici, soprattutto all'alterazione, favorendo il distacco di materiale.

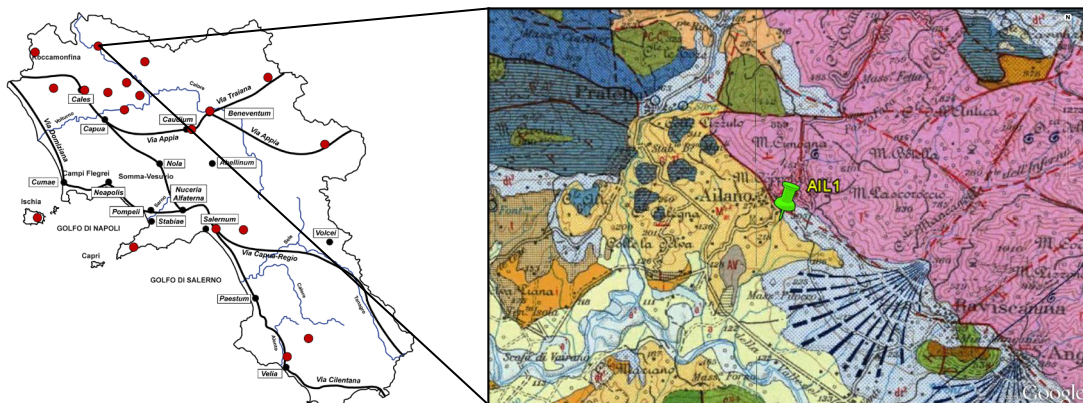
I prodotti ceramici realizzati con la piroclastite alterata di Sorrento presentano una minore resistenza rispetto alle ceramiche di Ischia. Per questo tali materie prime non sono adatte alla produzione di vasellame per cui è richiesta una certa resistenza e durezza, anche a causa della scarsa plasticità che ne rende difficile la lavorabilità. Tuttavia, i materiali di Sorrento presentano una conducibilità termica molto bassa, che dimostra il miglior potere refrattario di questo tipo di materia prima.

La maggiore capacità di assorbire energia, sia termica che meccanica, conferita anche dalla naturale presenza di inclusi, fa sì che queste materie prime argillose siano particolarmente adatte alla produzione di ceramica da cucina, che deve possedere una buona resistenza agli shock termici e permettere una lenta e omogenea distribuzione del calore ai cibi. Difatti, ancora oggi, con questa materia prima si producono matto-

ni per la costruzione di forni per pizze, apprezzati per le ottime caratteristiche refrattarie.

**SCHEDE CAMPIONI**

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>AIL1</b>	<b>Ailano (CE)</b>	<b>41° 23' 15" N</b>	<b>14° 12' 26" E</b>



Carta Geologica d'Italia - F. 161  
- Isernia: Formazione M<sup>5-4</sup> (Messiniano-Tortoniano).

Carta unità cinematiche App.  
Meridionale (Bonardi et al.,  
2009): Arenarie di Caiazzo  
(Messiniano inf.).

Unità litostratigrafiche sin-  
orogene.



Materiale argilloso di colore marrone chiaro, contenente scarsa materia organica e resti vegetali.

#### Analisi chimica

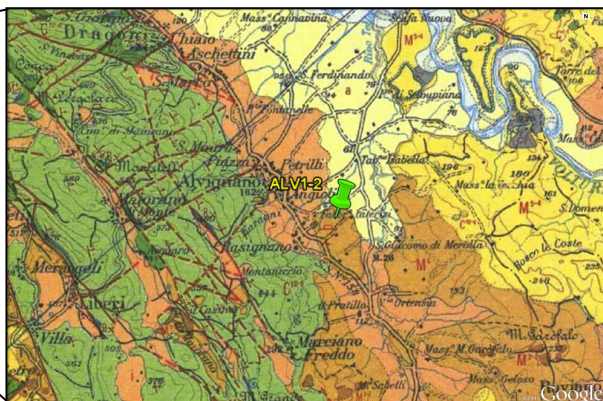
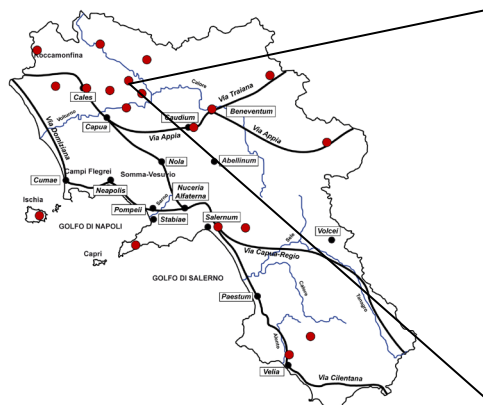
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
49,86	0,71	13,97	6,61	0,11	4,76	20,87	0,45	2,53	0,13	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
20,10	137	489	29	129	12	307	138	78	40	169

#### Analisi mineralogica

<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Calcite</b>	<b>Illite-Smectite</b>	<b>Caolinite</b>	<b>Clorite</b>
xxx	x	xx	xxx	IS30R0	x	x



Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
ALV1	Alvignano (CE)	41° 14' 30" N	14° 20' 46" E



Carta Geologica d'Italia - F. 172  
- Caserta: Formazione M<sup>4</sup> (Tortoniano).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Formazione di Pietraraja (Tortoniano).

Unità Matese-M. Maggiore-Camposauro.



Argilla grigio-marrone chiara, molto plastica.

Punto di campionamento all'esterno della cava d'argilla "Moccia Irme".

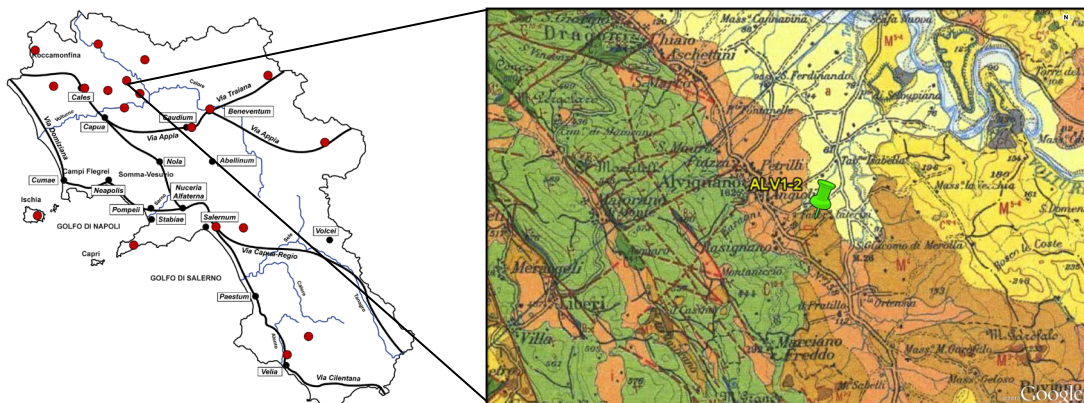
**Analisi chimica**

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tot.
55,17	0,70	13,75	6,32	0,12	3,09	17,80	0,44	2,48	0,13	100
LOI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	V
17,43	124	356	27	136	12	285	131	41	37	<LLD

**Analisi mineralogica**

Quarzo	Feldspato	Pirosseno	Illite/Mica	Ematite	Calcite
XXXX	X	-	X	-	XXX

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
ALV2	Alvignano (CE)	41° 14' 26" N	14° 20' 53" E



Carta Geologica d'Italia - F. 172  
- Caserta: Formazione M<sup>4</sup> (Tortoniano).

Carta unità cinematiche App.  
Meridionale (Bonardi et al.,  
2009): Formazione di Pietraraja  
(Tortoniano).

Unità Matese-M. Maggiore-  
Camposauro.



Argilla grigio-marrone, molto plastica.

Punto di campionamento fronte della cava  
d'argilla "Moccia Irme".

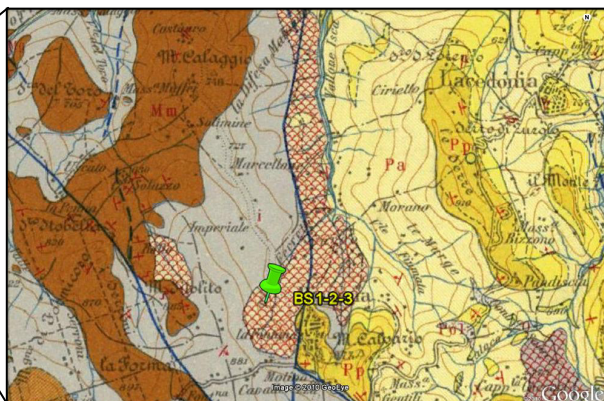
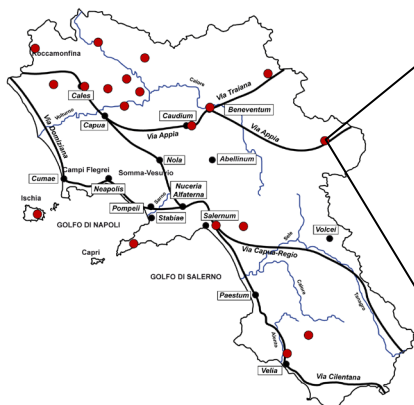
#### Analisi chimica

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tot.
55,04	0,74	14,48	6,48	0,09	3,83	16,22	0,42	2,57	0,13	100
LOI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	V
16,95	126	366	29	143	14	267	133	44	34	<LLD

#### Analisi mineralogica

Quarzo	Feldspato	Illite/Mica	Calcite	Illite-Smectite	Caolinite	Clorite
XXXX	tracce	X	XX	X	X	X

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>BS1</b>	<b>Bisaccia (AV)</b>	<b>41° 1' 8" N</b>	<b>15° 22' 2" E</b>



Carta Geologica d'Italia - F. 174 - Ariano Irpino: Complesso indifferenziato (Cretaceo-Paleogene).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Bacino molisano esterno. Argilliti policrome del T. Calaggio – Unità del Vallone Toro (Tortoniano-Messiniano).

Argille Varicolori - Unità siclide o dei terreni ad affinità siclide (Cretaceo sup.-Miocene inf.)?



Argilla di colore grigio-verde.

Sponda sinistra torrente del Vallone Ferrelli.

**Analisi chimica**

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tot.
61,59	1,13	19,37	8,76	0,07	4,34	0,63	1,03	2,83	0,25	100
LOI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	V
7,62	125	179	33	161	21	167	183	56	19	220

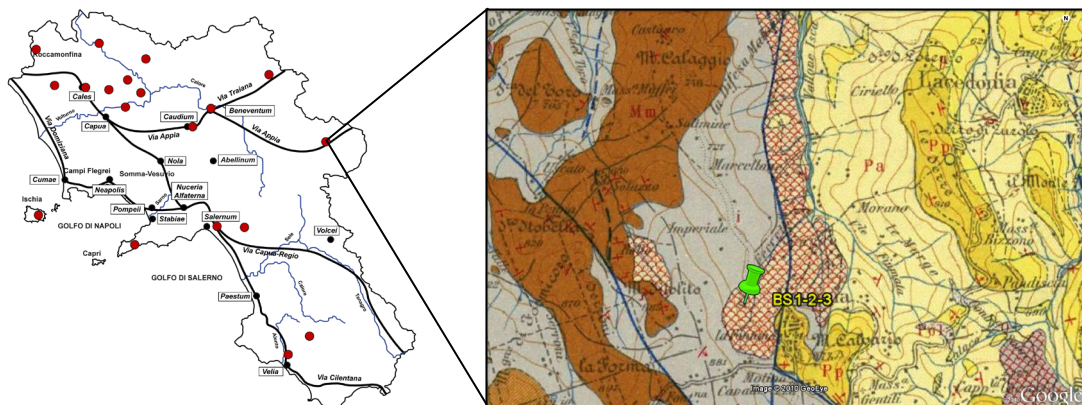
**Analisi mineralogica**

<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Illite-Smectite</b>	<b>Caolinite</b>	<b>Clorite</b>
XXXX	x	x	IS70R1	x	x

**Parametri geotecnici**

<b>Ghiaia %</b>	<b>Sabbia %</b>	<b>Limo %</b>	<b>Argilla %</b>	<b>Classificazione</b>	<b>Attività</b>
0,6	11,4	51,0	37,0	limo con argilla sabbioso	0,80
<b>Limite liquido (W<sub>L</sub>%)</b>	<b>Limite plastico (W<sub>P</sub>%)</b>	<b>Indice plastico (I<sub>P</sub>%)</b>	<b>Limite di ritiro (W<sub>S</sub>%)</b>		
54,29	24,62	29,67	13,69		

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>BS2</b>	<b>Bisaccia (AV)</b>	<b>41° 1' 8" N</b>	<b>15° 22' 2" E</b>



Carta Geologica d'Italia - F. 174  
- Ariano Irpino: Complesso indifferenziato (Cretaceo-Paleogene).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Bacino molisano esterno. Argilliti policrome del T. Calaggio – Unità del Vallone Toro (Tortoniano-Messiniano).

Argille Varicolori - Unità siclide o dei terreni ad affinità siclide (Cretaceo sup.-Miocene inf.)?



Argilla rossa.

Sponda sinistra torrente del Vallone Ferrelli.

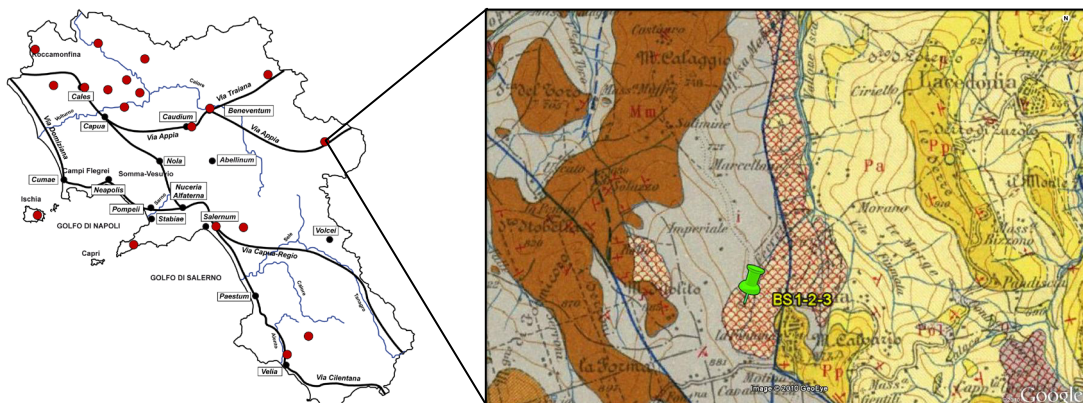
#### Analisi chimica

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
61,48	1,17	19,57	10,54	0,03	3,42	0,28	0,88	2,48	0,14	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
7,48	118	181	32	182	23	186	171	60	23	273

#### Analisi mineralogica

<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Ematite</b>	<b>Illite-Smectite</b>	<b>Caolinite</b>	<b>Clorite</b>
XXXX	X	X	X	IS70R1	X	X

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>BS3</b>	<b>Bisaccia (AV)</b>	<b>41° 1' 8" N</b>	<b>15° 22' 3" E</b>



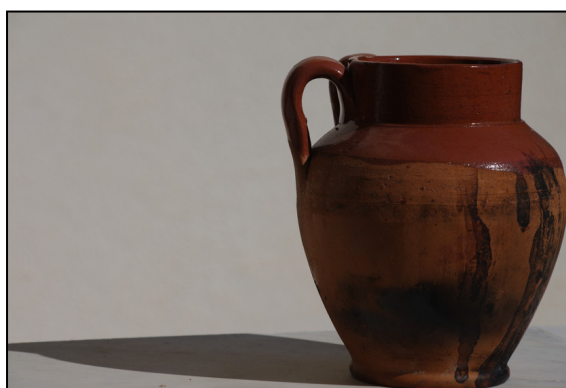
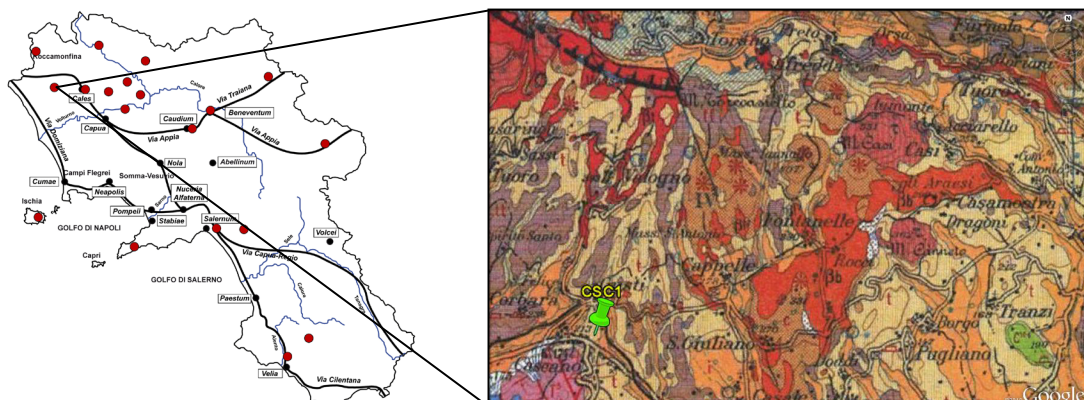
Carta Geologica d'Italia - F. 174 - Ariano Irpino: Complesso indifferenziato (Cretaceo-Paleogene).  
 Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Bacino molisano esterno. Argilliti policrome del T. Calaggio – Unità del Vallone Toro (Tortonaiano-Messiniano).  
 Argille Varicolori - Unità siclide o dei terreni ad affinità sicilide (Cretaceo sup.-Miocene inf.)?

Argilla marrone chiaro.  
 Sponda destra torrente del Vallone Ferrelli.

Analisi chimica										
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
56,95	0,74	13,89	6,48	0,14	3,68	15,12	0,73	2,13	0,14	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
15,96	117	524	27	147	14	344	120	39	27	<LLD

Analisi mineralogica							
<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Calcite</b>	<b>Gesso</b>	<b>Illite-Smectite</b>	<b>Caolinite</b>	<b>Clorite</b>
xxxx	tracce	x	xxx	x	IS10R0	x	tracce

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
CSC1	Cascano (CE)	41° 13' 53" N	13° 58' 25" E



Depositi piroclastici alterati del vulcano di Roccamonfina.

Materiale siltoso di colore rosso, poco plastico, contenente inclusi vulcanici di dimensioni sabbiose.

Il materiale è stato prelevato nel deposito (foto a sinistra) di una fabbrica artigianale di ceramiche da fuoco (foto a destra).

#### Analisi chimica

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
60,42	0,79	21,41	6,54	0,21	1,31	0,78	2,32	6,11	0,10	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
7,15	372	332	48	485	72	585	11	24	8	98

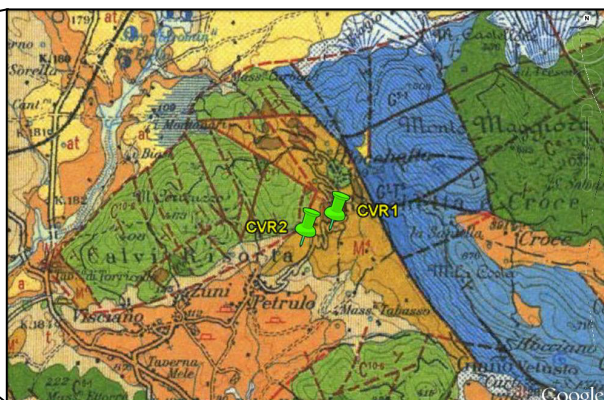
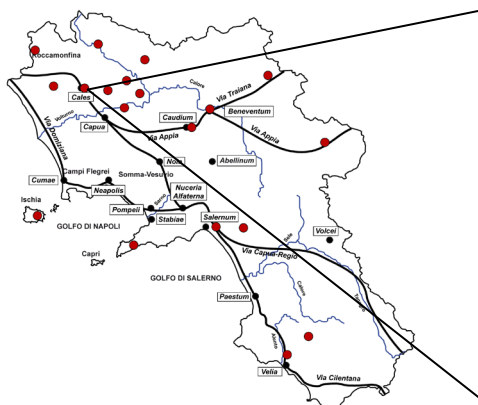
#### Analisi mineralogica

<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Pirosseno</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Ematite</b>	<b>Halloysite</b>
x	xxx	x	xx	tracce	x

#### Parametri geotecnici

<b>Ghiaia %</b>	<b>Sabbia %</b>	<b>Limo %</b>	<b>Argilla %</b>	<b>Classificazione</b>	<b>Attività</b>
1,9	35,1	46,0	17,0	limo con argilla sabbioso	0,70
<b>Limite liquido (W<sub>L</sub>%)</b>	<b>Limite plastico (W<sub>P</sub>%)</b>	<b>Indice plastico (I<sub>P</sub>%)</b>	<b>Limite di ritiro (W<sub>S</sub>%)</b>		
36,47	24,58	11,89	19,68		

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>CVR1</b>	<b>Calvi Risorta (CE)</b>	<b>41° 13' 42" N</b>	<b>14° 9' 24" E</b>



Carta Geologica d'Italia - F. 172  
- Caserta: Formazione M<sup>4</sup> (Tortoniano).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Formazione di Pietraraja (Tortoniano).

Unità Matese - M. Maggiore - Camposauro.



Argilla grigio-azzurra, molto plastica.

Scavo acquedotto lungo la strada per Rocchetta e Croce.

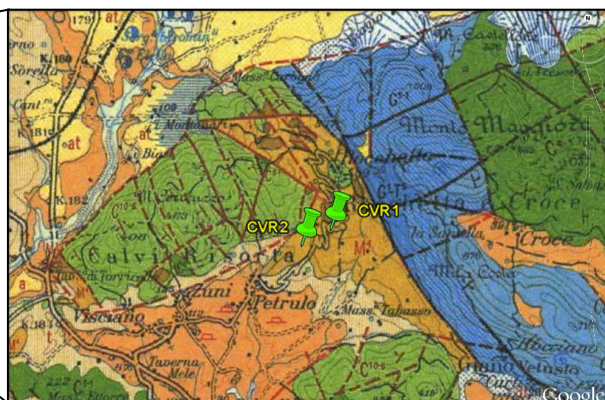
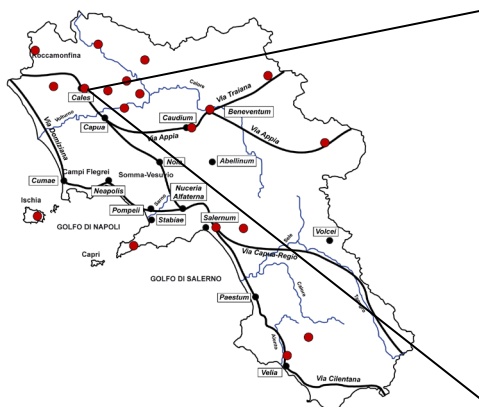
**Analisi chimica**

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
53,44	0,75	15,07	6,50	0,11	5,25	15,55	0,51	2,69	0,12	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
17,08	153	379	30	144	14	270	147	53	28	<LLD

**Analisi mineralogica**

<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Calcite</b>	<b>Dolomite</b>
XXXX	X	XX	XX	X

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>CVR2</b>	<b>Calvi Risorta (CE)</b>	<b>41° 13' 34" N</b>	<b>14° 9' 5" E</b>



Carta Geologica d'Italia - F. 172  
- Caserta: Formazione M<sup>4</sup> (Tortoniano).

Carta unità cinematiche App.  
Meridionale (Bonardi et al.,  
2009): Formazione di Pietraraja  
(Tortoniano).

Unità Matese - M. Maggiore -  
Camposauro.



Argilla grigio-azzurra, plastica.

Cava "Moccia Irme"

#### Analisi chimica

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
54,87	0,68	13,26	5,89	0,11	4,35	17,61	0,61	2,50	0,13	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
16,73	116	431	26	140	12	273	129	37	33	<LLD

#### Analisi mineralogica

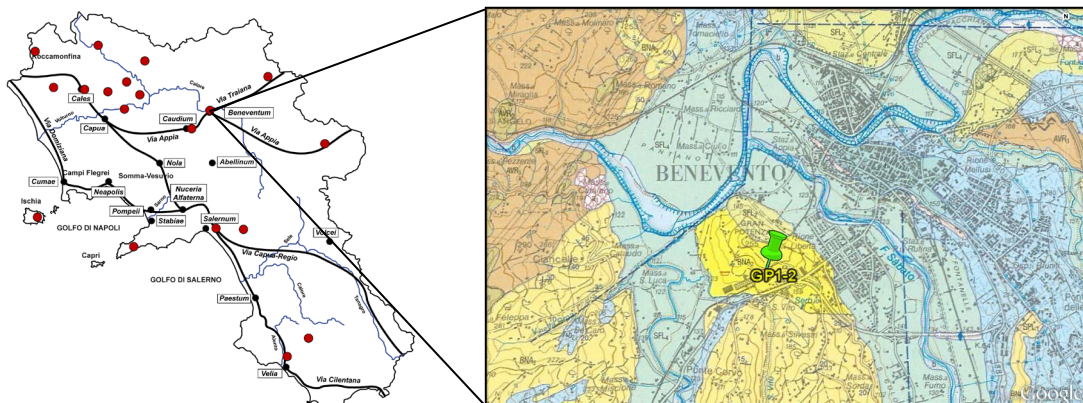
<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Calcite</b>	<b>Dolomite</b>	<b>Ill.-Sm.</b>	<b>Caolinite</b>	<b>Clorite</b>
XXXX	X	XX	XX	X	X	X	X

#### Parametri geotecnici

<b>Ghiaia %</b>	<b>Sabbia %</b>	<b>Limo %</b>	<b>Argilla %</b>	<b>Classificazione</b>	<b>Attività</b>
4,4	24,7	45,0	26,0	limo con argilla sabbioso	0,52
<b>Limite liquido (W<sub>L</sub>%)</b>	<b>Limite plastico (W<sub>P</sub>%)</b>	<b>Indice plastico (I<sub>P</sub>%)</b>	<b>Limite di ritiro (W<sub>S</sub>%)</b>		
36,87	23,39	13,48	11,67		



Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>GP1</b>	<b>Gran Potenza (BN)</b>	<b>41° 07' 11" N</b>	<b>14° 45' 40" E</b>



Carta Geologica d'Italia (1:50000) - F. 432 - Benevento: Gruppo di Ariano Irpino - Membro pelitico arenaceo del Miscano BNA<sub>2</sub> (Zancleano sup.-Piacenziano).

Carta Geologica d'Italia - F. 173 - Benevento: Formazione Pag (Pliocene inf.).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Formazione della Baronia – Sintema di Andretta (Pliocene).

Unità di Ariano.



Argilla grigio-azzurra, plastica.

Ex cava e fabbrica laterizi “Fantozzi”.

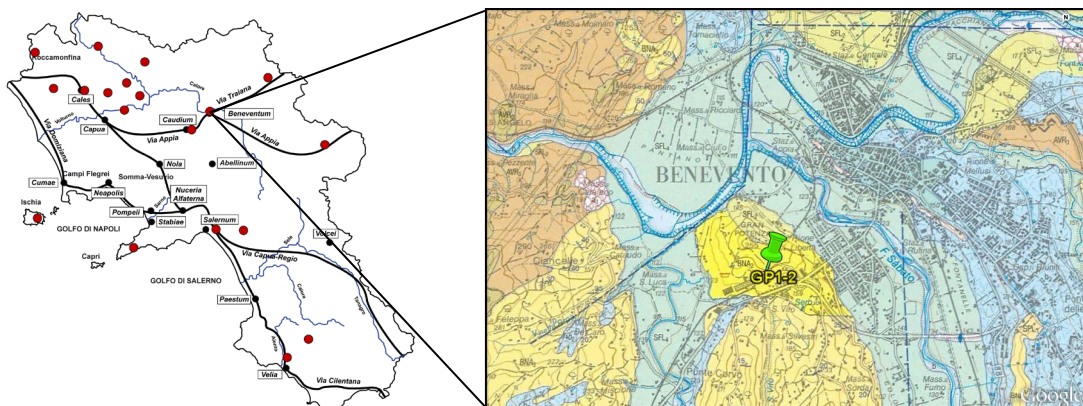
**Analisi chimica**

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
55,79	0,78	14,99	6,09	0,07	4,29	14,33	0,79	2,73	0,15	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
14,15	163	453	26	153	14	261	144	44	35	<LLD

**Analisi mineralogica**

<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Calcite</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Illite-Smectite</b>	<b>Caolinite</b>	<b>Clorite</b>
xxxx	x	xxx	xx	IS30R0	x	x

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
GP2	Gran Potenza (BN)	41° 07' 15" N	14° 45' 39" E



Carta Geologica d'Italia (1:50000) - F. 432 - Benevento: Gruppo di Ariano Irpino - Membro pelitico arenaceo del Miscano BNA<sub>2</sub> (Zancleano sup.-Piacenziano).

Carta Geologica d'Italia - F. 173 - Benevento: Formazione Pag (Pliocene inf.).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Formazione della Baronia – Sintema di Andretta (Pliocene). Unità di Ariano.

Argilla grigio-azzurra, plastica.

Ex cava e fabbrica laterizi "Fantozzi".

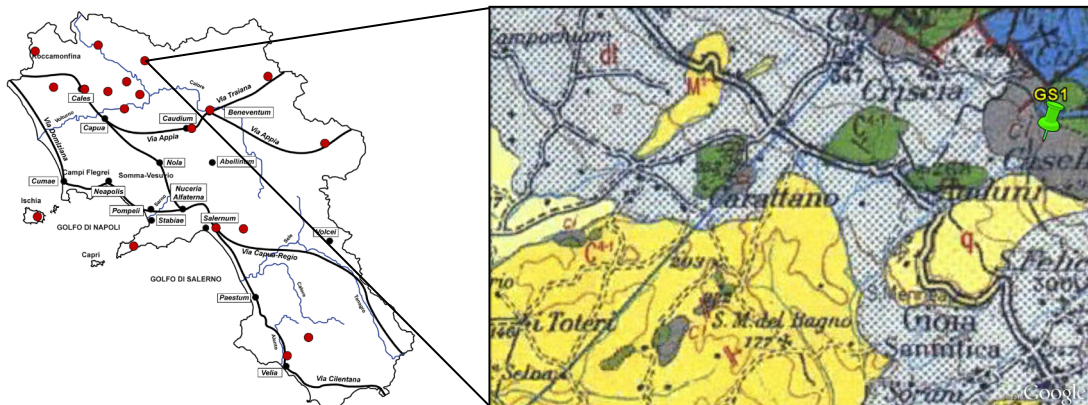
#### Analisi chimica

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tot.
55,27	0,66	13,04	5,51	0,09	4,13	17,88	0,77	2,52	0,14	100
LOI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	V
16,84	120	408	26	136	11	287	114	28	36	<LLD

#### Analisi mineralogica

Quarzo	Feldspato	Calcite	Dolomite	Illite/Mica	Illite-Smectite	Caolinite	Clorite
XXXX	X	XXX	tracce	XX	IS50R0	X	X

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>GS1</b>	<b>Gioia Sannitica (CE)</b>	<b>41° 19' 5" N</b>	<b>14° 26' 37" E</b>



Carta Geologica d'Italia - F. 172 - Caserta: Argille Varicolori. Complesso indifferenziato (Oligocene?).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Arenarie di Caiazzo (Messiniano inf.).

Olistostromi di argille scagliose o varicolori di provenienza interna come intercalazioni in Arenarie di Caiazzo.



Deposito argilloso rimaneggiato di colore marrone rossiccio, contenente frammenti calcarei.

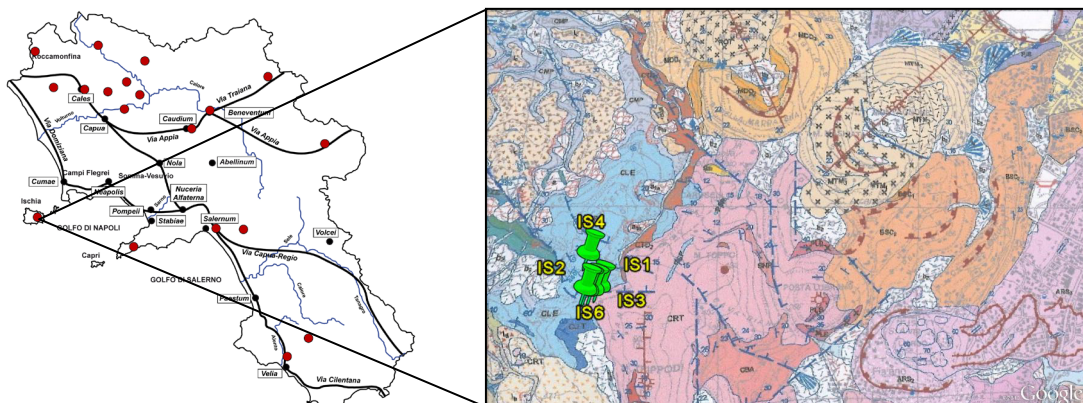
**Analisi chimica**

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
55,21	1,05	27,12	10,14	0,13	2,28	2,00	0,16	1,85	0,06	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
18,74	190	77	61	372	52	469	120	68	23	193

**Analisi mineralogica**

<b>Quarzo</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Illite-Smectite</b>	<b>Caolinite</b>
XXX	X	X	X

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
IS1	Ischia (NA)	40° 43' 48" N	13° 54' 52" E



Carta Geologica d'Italia (1:50000) - F. 464 - Isola d'Ischia: Unità di Cava Lecce (Pleistocene sup.).

Depositi sedimentari argilloso-siltosi della Formazione di Colle Jetto (Auct.).



Materiale siltoso-argilloso di colore grigio-bruno, debolmente plastico, contenente sabbia quarzo-feldspatica.

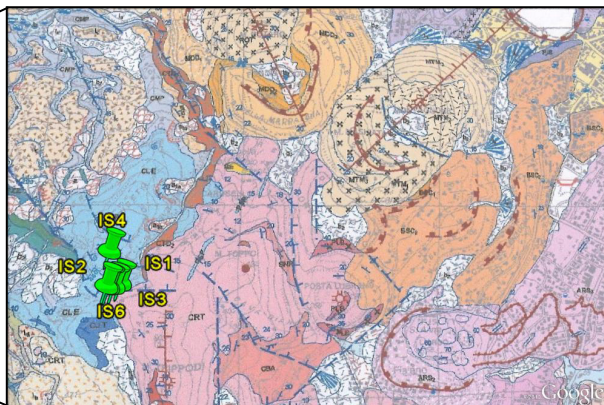
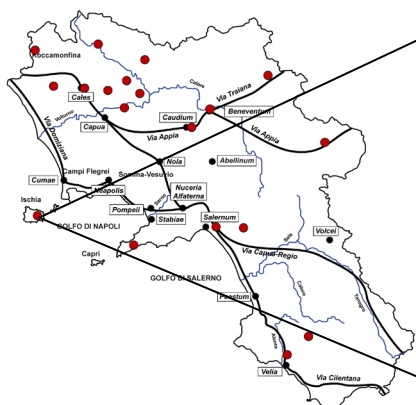
#### Analisi chimica

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tot.
56,40	0,79	15,86	6,65	0,14	3,55	13,02	0,64	2,80	0,15	100
LOI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	V
15,34	180	371	39	279	31	374	88	53	28	115

#### Analisi mineralogica

Quarzo	Feldspato	Pirosseno	Illite/Mica	Calcite	Dolomite	Ill.-Sm.	Caolinite	Clorite
XXXX	XX	X	XX	XXX	X	IS40R0	X	X

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
IS2	Ischia (NA)	40° 43' 48" N	13° 54' 50" E



Carta Geologica d'Italia (1:50000) - F. 464 - Isola d'Ischia: Unità di Cava Lecce (Pleistocene sup.).

Depositi sedimentari argilloso-siltosi della Formazione di Colle Jetto (Auct.).



Deposito rimaneggiato di materiale argilloso-siltoso di colore marrone-grigio, dotato di buona plasticità, contenente frammenti tufacei e resti vegetali.

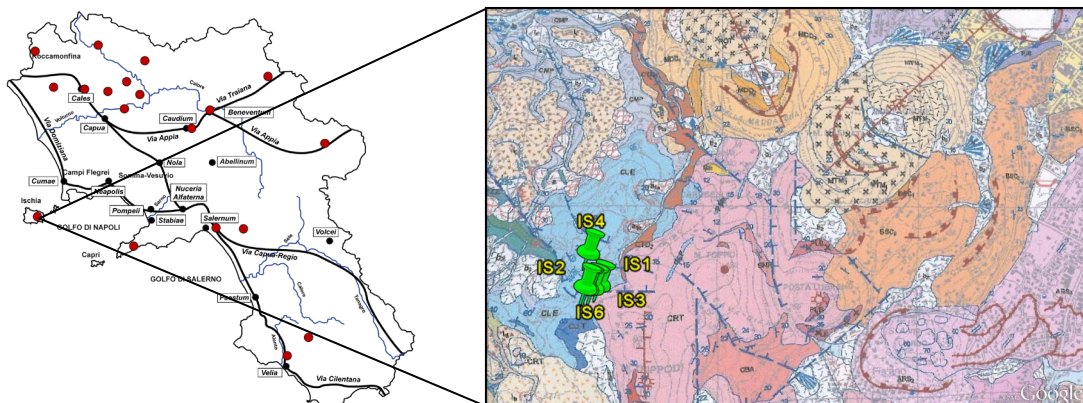
**Analisi chimica**

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
58,61	0,81	16,22	6,43	0,13	3,15	10,61	0,69	3,19	0,16	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
14,40	170	273	35	260	28	354	69	39	22	113

**Analisi mineralogica**

<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Pirosseno</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Calcite</b>	<b>Dolomite</b>	<b>Ill.-Sm.</b>	<b>Caolinite</b>	<b>Clorite</b>
XXXX	XX	X	XX	XXX	X	IS50R0	X	X

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
IS3	Ischia (NA)	40° 43' 48" N	13° 54' 51" E



Carta Geologica d'Italia (1:50000) - F. 464 - Isola d'Ischia: Unità di Cava Lecce (Pleistocene sup.).

Depositi sedimentari argilloso-siltosi della Formazione di Colle Jetto (Auct.).



Materiale argilloso-siltoso di colore grigio-marrone, molto plastico, contenente sabbia quarzo-feldspatica e rari resti vegetali.

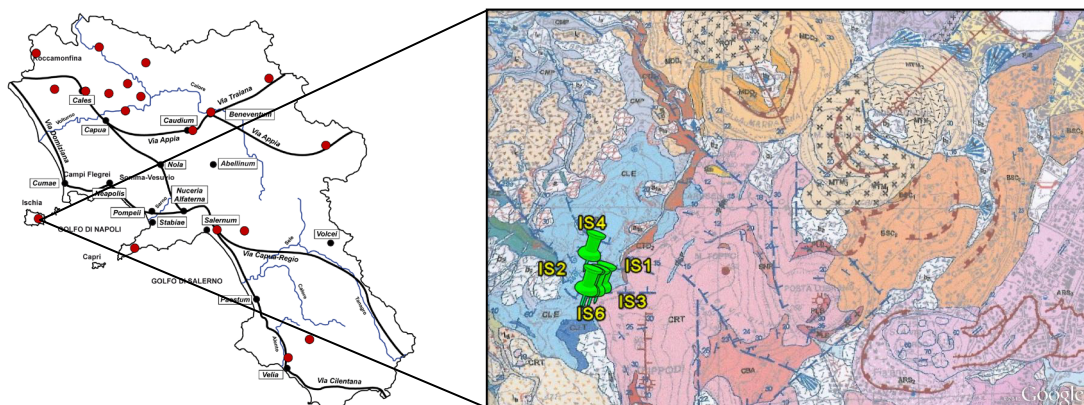
#### Analisi chimica

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tot.
56,00	0,82	15,97	6,93	0,12	3,25	13,25	0,52	2,98	0,15	100
LOI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	V
16,13	157	275	33	231	25	270	91	44	24	128

#### Analisi mineralogica

Quarzo	Feldspato	Pirosseno	Illite/Mica	Calcite	Dolomite	Ill.-Sm.	Caolinite	Clorite
XXXX	XX	X	XX	XXX	X	IS50R0	X	X

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
IS4	Ischia (NA)	40° 43' 53" N	13° 54' 50" E



Carta Geologica d'Italia (1:50000) - F. 464 - Isola d'Ischia: Unità di Cava Lecce (Pleistocene sup.).  
 Depositi sedimentari argilloso-siltosi della Formazione di Colle Jetto (Auct.).

Argille-siltose grigie-azzurrognole molto plastiche e argille sabbiose giallo-ocracee (foto a sinistra), rimaneggiate in corpo di frana (foto a destra).

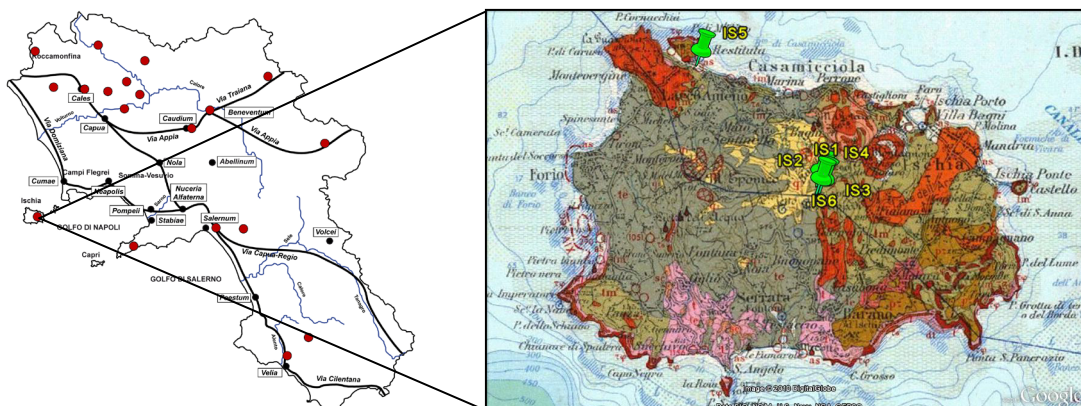
**Analisi chimica**

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tot.
59,69	0,67	15,01	5,28	0,11	3,31	10,07	0,43	5,33	0,10	100
LOI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	V
12,35	280	208	38	319	37	210	76	30	19	87

**Analisi mineralogica**

Quarzo	Feldspato	Pirosseno	Illite/Mica	Calcite	Dolomite	Ill.-Sm.	Caolinite	Clorite
XXXX	XX	X	XX	XXX	X	IS50R0	X	X

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
IS5	Ischia (NA)	40° 45' 16" N	13° 53' 3" E



Carta Geologica d'Italia (1:50000) - F. 464 - Isola d'Ischia: Unità di Cava Lecce (Pleistocene sup.)?

Depositi sedimentari argilloso-siltosi della Formazione di Colle Jetto (Auct.)?

Materiale argilloso-siltoso di colore marrone.

Proveniente dalle fornaci d'età ellenisitca degli scavi di Santa Restituta a Lacco Ameno.

#### Analisi chimica

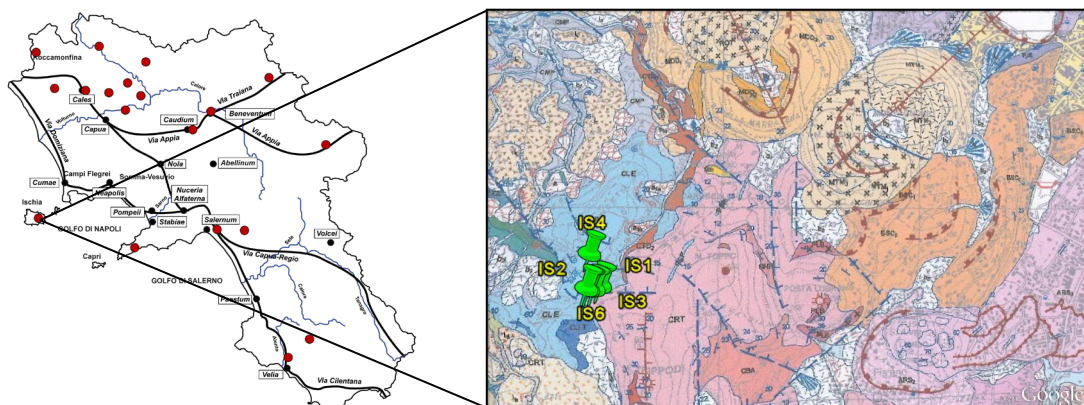
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tot.
55,71	0,82	15,64	6,90	0,14	3,36	12,56	1,58	3,12	0,16	100
LOI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	V
19,70	263	372	33	308	31	319	82	40	23	64

#### Analisi mineralogica

Quarzo	Feldspato	Pirosseno	Illite/Mica	Calcite	Dolomite	Ill.-Sm.	Caolinite	Clorite
xxxx	xx	tracce	xx	xxx	tracce	x	x	x



Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
IS6	Ischia (NA)	40° 43' 48" N	13° 54' 50" E



Carta Geologica d'Italia (1:50000) - F. 464 - Isola d'Ischia: Unità di Cava Lecce (Pleistocene sup.)  
 Depositi sedimentari argilloso-siltosi della Formazione di Colle Jetto (Auct.)

Argilla-siltosa marrone, dotata di buona plasticità, contenente frammenti tufacei e resti vegetali .

**Analisi chimica**

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tot.
60,00	0,77	15,83	6,13	0,14	2,94	9,70	0,86	3,47	0,15	100
LOI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	V
12,07	160	234	27	263	27	369	74	41	18	105

**Analisi mineralogica**

Quarzo	Feldspato	Pirosseno	Illite/Mica	Calcite	Dolomite	Ill.-Sm.	Caolinite	Clorite
XXXX	XX	X	XX	XXX	X	IS50R0	X	X

**Parametri geotecnici**

Ghiaia %	Sabbia %	Limo %	Argilla %	Classificazione	Attività
1,8	23,2	44,0	31,0	limo con argilla sabbioso	0,79
Limite liquido (W <sub>L</sub> %)	Limite plastico (W <sub>P</sub> %)	Indice plastico (I <sub>P</sub> %)	Limite di ritiro (W <sub>S</sub> %)		
53,99	29,48	24,51	14,62		

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>MCR1</b>	<b>Montecorvino Rovella (SA)</b>	<b>40° 40' 33" N</b>	<b>14° 57' 53" E</b>



Carta Geologica d'Italia (1:50000) - F. 467 - Salerno: Unità del Bacino di Salerno-Montecorvino Rovella – Argille e argille siltose di Salerno (Tortoniano-Messiniano inf.).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Unità di Altavilla (Messiniano sup.-Pliocene inf.).



Argille grigio-azzurre, molto plastiche.

Campionamento in cave d'argilla "S.I.D.A., Luce dal Sud, Fornaci del Trauso".

#### Analisi chimica

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
54,01	0,76	14,95	6,26	0,09	3,92	16,26	0,89	2,72	0,13	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
16,54	134	437	29	140	14	327	126	42	32	<LLD

#### Analisi mineralogica

**Quarzo**

XXX

**Feldspato**

X

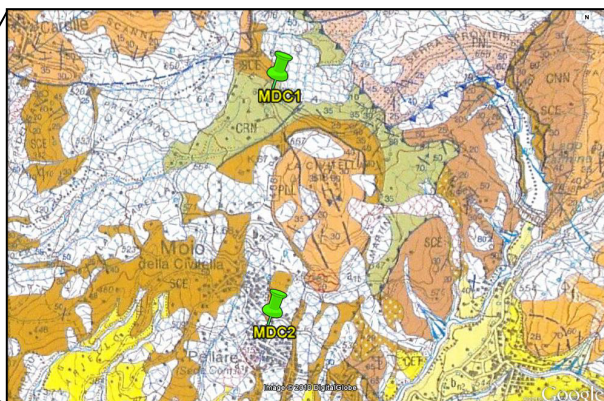
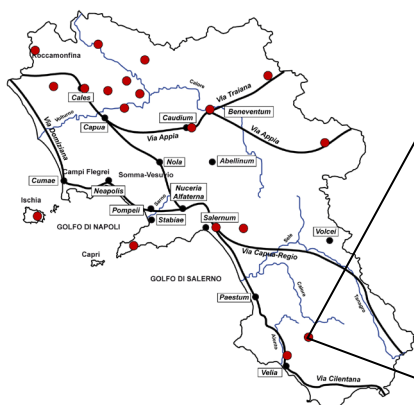
**Illite/Mica**

XX

**Calcite**

XX

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>MDC1</b>	<b>Moio della Civitella (SA)</b>	<b>40° 15' 48" N</b>	<b>15° 16' 22" E</b>



Carta Geologica d'Italia (1:50000) - F. 503 - Vallo della Lucania: Formazione alb. Accumulo gravitativo caotico con matrice litoide del substrato in matrice argilloso siltosa (Pleist.sup.-Olocene antico).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Unità Liguridi e Sicilidi (Giurassico-Aquitano).



Deposito rimaneggiato di argilla siltosa grigia con frammenti del substrato (Unità Liguridi?/Sicilidi?).  
Località Retara.

**Analisi chimica**

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
49,18	0,72	18,40	12,44	0,32	4,30	11,44	0,43	2,73	0,05	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
13,31	143	260	37	120	12	352	127	87	36	151

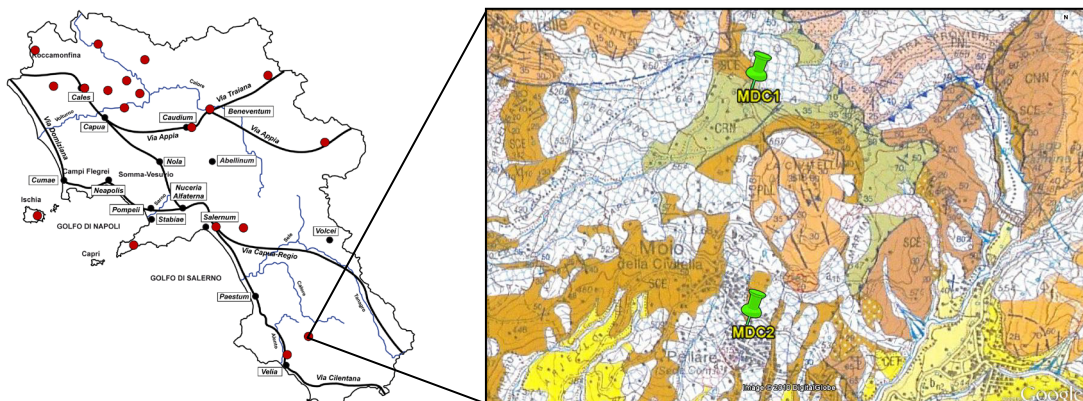
**Analisi mineralogica**

<b>Quarzo</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Calcite</b>	<b>Illite-Smectite</b>	<b>Clorite</b>
XXXX	X	XX	IS90R3	X

**Parametri geotecnici**

<b>Ghiaia %</b>	<b>Sabbia %</b>	<b>Limo %</b>	<b>Argilla %</b>	<b>Classificazione</b>	<b>Attività</b>
9,5	31,5	29,0	30,0	sabbia con argilla e limo ghiaiosa	0,81
<b>Limite liquido (W<sub>L</sub>%)</b>	<b>Limite plastico (W<sub>P</sub>%)</b>	<b>Indice plastico (I<sub>P</sub>%)</b>	<b>Limite di ritiro (W<sub>S</sub>%)</b>		
50,80	26,56	24,23	12,52		

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>MDC2</b>	<b>Moio della Civitella (SA)</b>	<b>40° 14' 50" N</b>	<b>15° 16' 11" E</b>



Carta Geologica d'Italia (1:50000) - F. 503 - Vallo della Lucania: Formazione alb. Accumulo gravitativo caotico con matrice litoide del substrato in matrice argilloso siltosa (Pleist.sup.-Olocene antico).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Gruppo del Cilento (Burdigaliano/Langhiano-Serravalliano).



Sabbie argillose con intercalazioni arenacee (Form. Pollica?). Materiale dotato di scarsa plasticità.

Scavo per fondazioni di un abitato a Moio della Civitella.

#### Analisi chimica

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
65,10	0,65	19,72	5,03	0,02	3,33	0,26	0,86	5,01	0,02	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
4,57	217	63	28	205	17	343	79	22	13	72

#### Analisi mineralogica

**Quarzo**

XXXX

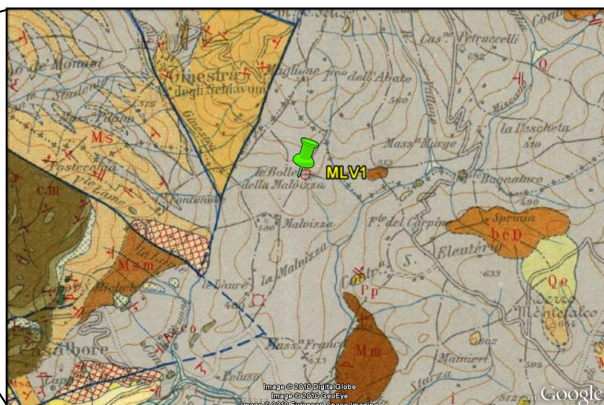
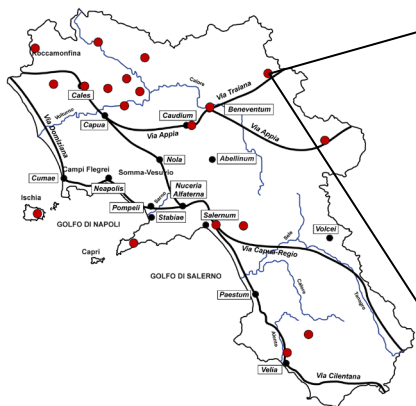
**Feldspato**

X

**Illite/Mica**

X

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>MLV1</b>	<b>Malvizza (AV)</b>	<b>41° 15' 3" N</b>	<b>15° 4' 10" E</b>



Carta Geologica d'Italia - F. 174 - Ariano Irpino: Complesso indifferenziato (Cretaceo-Paleogene).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Successioni dell'Unità del Fortore (Cretaceo sup.-Langhiano).

Allo stato attuale le successioni riferite a questa unità non sono differenziate in gran parte della letteratura e potrebbero essere attribuite a domini bacinali interni (Liguridi e Sicilidi) o ai domini lagonegresi .



Argille grigie, molto plastiche.  
Area delle "Bolle della Malvizza", territorio di Montecalvo Irpino.

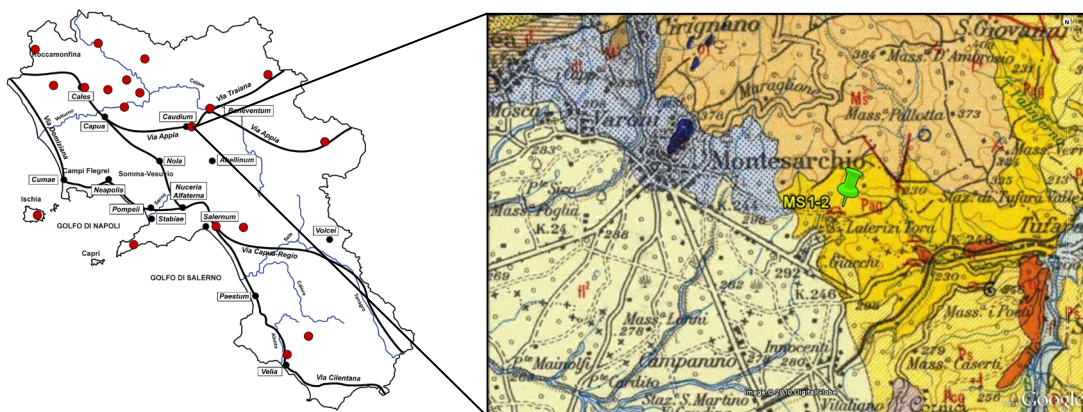
**Analisi chimica**

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
60,95	0,90	16,85	6,96	0,12	2,99	4,57	4,43	2,04	0,19	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
11,63	98	376	30	217	21	386	113	45	17	160

**Analisi mineralogica**

<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Calcite</b>	<b>Ill.-Sm.</b>	<b>Caolinite</b>	<b>Clorite</b>
XXXX	X	XX	X	X	X	X

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
MS1	Montesarchio (BN)	41° 3' 38" N	14° 40' 2" E



Carta Geologica d'Italia - F. 173 - Benevento: Formazione Pag (Pliocene inf.).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Formazione della Baronia - Sintema di Andretta (Pliocene).

Unità di Ariano.

Argilla grigio-azzurra, molto plastica.

Località Tora, cava "Moccia".

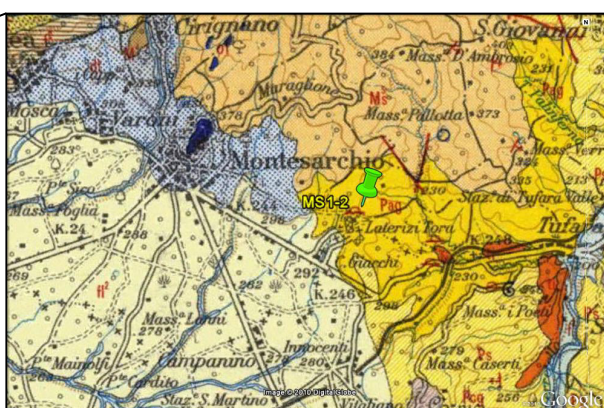
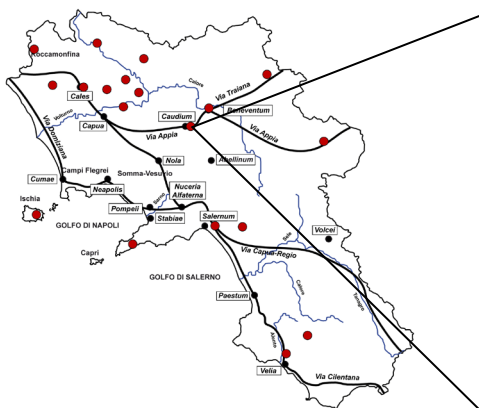
#### Analisi chimica

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tot.
54,80	0,71	13,81	5,75	0,07	3,69	17,66	0,86	2,50	0,15	100
LOI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	V
18,52	120	434	27	133	13	246	122	29	32	<LLD

#### Analisi mineralogica

Quarzo	Feldspato	Illite/Mica	Calcite	Ill.-Sm.	Caolinite	Clorite
XXX	X	XX	XX	IS40R0	X	X

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>MS2</b>	<b>Montesarchio (AV)</b>	<b>41° 3' 39" N</b>	<b>14° 40' 2" E</b>



Carta Geologica d'Italia - F. 173  
 - Benevento: Formazione Pag (Pliocene inf.).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Formazione della Baronia - Sintema di Andretta (Pliocene).

Unità di Ariano.



Argilla grigio-azzurra, molto plastica.

Località Tora, cava "Moccia".

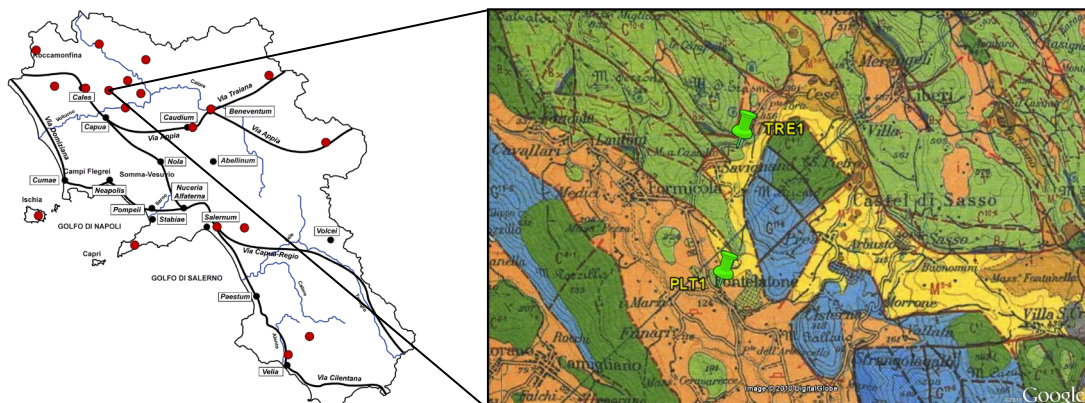
**Analisi chimica**

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
55,69	0,77	14,89	6,13	0,07	3,89	14,57	0,88	2,96	0,14	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
14,83	161	452	23	143	13	250	126	38	25	<LLD

**Parametri geotecnici**

<b>Ghiaia %</b>	<b>Sabbia %</b>	<b>Limo %</b>	<b>Argilla %</b>	<b>Classificazione</b>	<b>Attività</b>
0,1	4,0	51,0	45,0	limo con argilla	0,66
<b>Limite liquido (W<sub>L</sub>%)</b>	<b>Limite plastico (W<sub>P</sub>%)</b>	<b>Indice plastico (I<sub>P</sub>%)</b>	<b>Limite di ritiro (W<sub>S</sub>%)</b>		
54,13	24,31	29,82	13,30		

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>PLT1</b>	<b>Pontelatone (CE)</b>	<b>41° 11' 42" N</b>	<b>14° 15' 5" E</b>



Carta Geologica d'Italia - F. 172  
- Caserta: Formazione M<sup>5-4</sup>  
(Messiniano-Tortoniano?).

Carta unità cinematiche App.  
Meridionale (Bonardi et al.,  
2009): Formazione di Pietraraja  
(Tortoniano)?

Unità Matese - M. Maggiore -  
Camposauro?



Materiale argilloso-siltoso rimaneggiato di  
colore giallo-ocra.

Località "Cretaccio" di Pontelatone.

#### Analisi chimica

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tot.
50,61	0,68	12,57	5,43	0,13	2,45	25,03	0,36	2,60	0,13	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
20,38	158	284	30	126	12	251	115	53	48	125

#### Analisi mineralogica

**Quarzo**

XXX

**Feldspato**

X

**Illite/Mica**

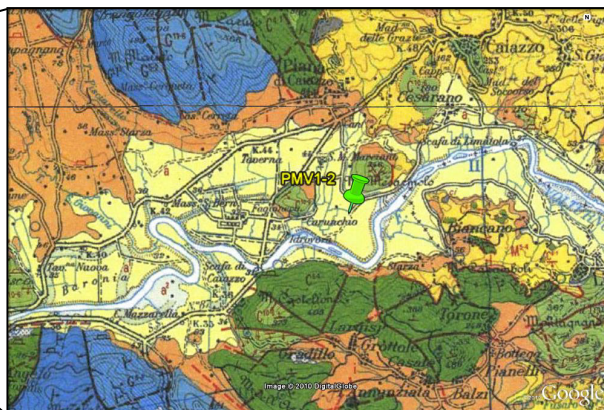
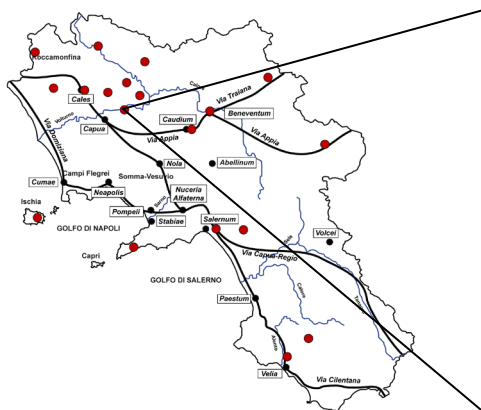
XX

**Calcite**

XXX



Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
PMV1	Piana di Monte Verna (CE)	41° 8' 60" N	14° 20' 24" E



Carta Geologica d'Italia - F. 172  
- Caserta: Formazione a (Olocene).

Complesso sedimentario alluvionale del fiume Volturno.



Argilla limo-sabbiosa di colore marrone chiaro-giallastro.

Prelevata a circa un metro di profondità dal piano di campagna nell'area delle cave "Insero".

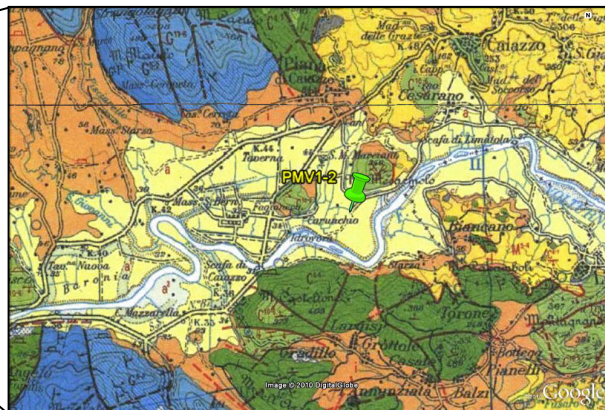
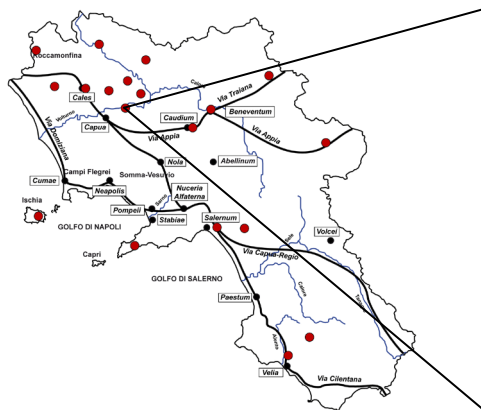
**Analisi chimica**

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tot.
56,30	0,76	15,54	6,14	0,18	3,10	14,73	0,70	2,41	0,15	100
LOI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	V
15,47	167	351	39	251	24	518	101	40	30	<LLD

**Analisi mineralogica**

<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Calcite</b>	<b>Dolomite</b>
XXXX	XX	X	XX	tracce

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
PMV2	Piana di Monte Verna (CE)	41° 8' 60" N	14° 20' 24" E



Carta Geologica d'Italia - F. 172  
- Caserta: Formazione a (Olocene).

Complesso sedimentario alluvionale del fiume Volturno.



Materiale argilloso limo-sabbioso di colore grigio-giallastro.

Prelevata a oltre due metri di profondità, al di sotto di un livello di paleosuolo contenente laterizi d'epoca romana. Cava di argilla "Insero".

#### Analisi chimica

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tot.
65,94	0,82	17,37	6,18	0,23	2,86	2,43	0,87	3,19	0,11	100
LOI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	V
7,27	173	241	35	242	27	653	86	47	13	127

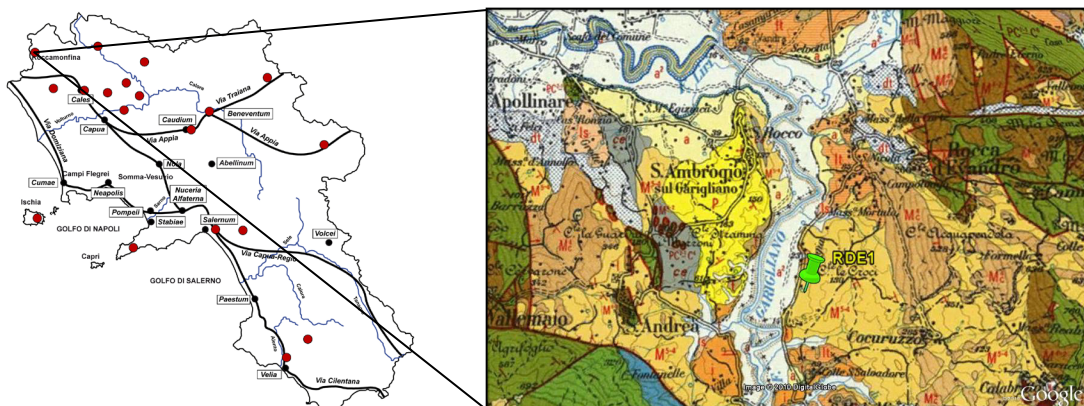
#### Analisi mineralogica

Quarzo	Feldspato	Illite/Mica	Calcite	Illite-Smectite	Caolinite
XXXX	XX	X	tracce	IS60R1	X

#### Parametri geotecnici

Ghiaia %	Sabbia %	Limo %	Argilla %	Classificazione	Attività
0,6	27,4	40,0	32,0	limo con argilla e sabbia	0,72
Limite liquido (W <sub>L</sub> %)		Limite plastico (W <sub>P</sub> %)		Indice plastico (I <sub>P</sub> %)	Limite di ritiro (W <sub>S</sub> %)
48,55		25,54		23,01	14,69

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
RDE1	Rocca d'Evandro (CE)	41° 22' 3" N	13° 52' 60" E



Carta Geologica d'Italia - F. 160 - Cassino: Formazione M<sup>5-4</sup> (Messiniano-Tortoniano).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Formazione di Pietraraja (Tortoniano)-

Unità Matese - M. Maggiore - Camposauro.

Argilla grigio-azzurra, dotata di buona plasticità.

Cava d'argilla "PROMIN" in località Mortola, Rocca d'Evandro.

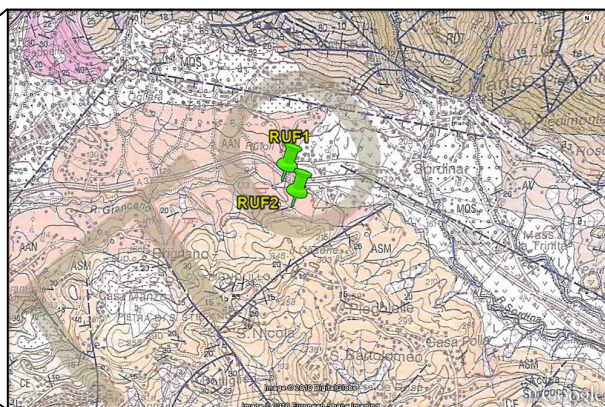
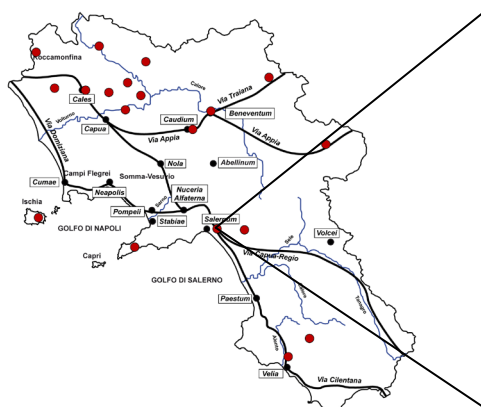
**Analisi chimica**

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tot.
52,76	0,64	12,58	5,50	0,11	4,50	20,60	0,64	2,55	0,13	100
LOI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	V
20,61	122	553	23	107	10	284	111	34	40	<LLD

**Analisi mineralogica**

<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Calcite</b>	<b>Dolomite</b>
xxx	tracce	xx	xxx	x

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
RUF1	Rufoli di Ogliara (SA)	40° 41' 52" N	14° 48' 50" E



Carta Geologica d'Italia (1:50000) - F. 467 - Salerno: Unità del Bacino di Salerno-Montecorvino Rovella – Argille e argille siltose di Salerno (Tortoniano-Messiniano inf.).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Unità di Altavilla (Messiniano sup.-Pliocene inf.).



Argilla grigio-azzurra, dotata di ottima plasticità. Contenente macrofossili calcarei (Molluschi).

Campione prelevato durante uno scavo profondo (20-30 m) per una galleria autostradale in località Rufoli nell'area della cava d'argilla "Cotto Rufoli" dei fratelli De Martino, coltivata per la produzione di pavimenti in cotto artigianale.

#### Analisi chimica

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
54,29	0,77	15,00	6,59	0,07	3,94	15,67	0,70	2,83	0,14	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
17,88	144	444	30	122	14	255	133	44	27	<LLD

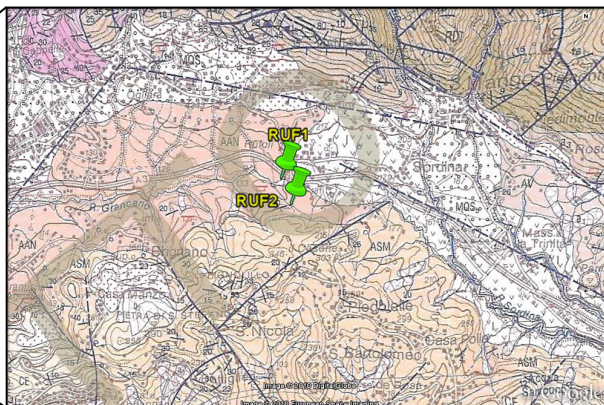
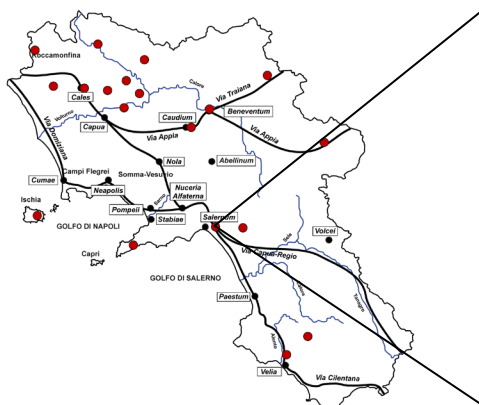
#### Analisi mineralogica

<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Calcite</b>	<b>Illite-Smectite</b>	<b>Caolinite</b>	<b>Clorite</b>
xxx	tracce	xx	xx	IS30R0	x	x

#### Parametri geotecnici

<b>Ghiaia %</b>	<b>Sabbia %</b>	<b>Limo %</b>	<b>Argilla %</b>	<b>Classificazione</b>	<b>Attività</b>
0,0	2,0	54,0	44,0	limo con argilla	0,57
<b>Limite liquido (W<sub>L</sub>%)</b>	<b>Limite plastico (W<sub>P</sub>%)</b>	<b>Indice plastico (I<sub>P</sub>%)</b>	<b>Limite di ritiro (W<sub>S</sub>%)</b>		
54,01	28,72	25,29	15,36		

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>RUF2</b>	<b>Rufoli di Ogliara (SA)</b>	<b>41° 41' 44" N</b>	<b>14° 48' 54" E</b>



Carta Geologica d'Italia (1:50000) - F. 467 - Salerno: Unità del Bacino di Salerno-Montecorvino Rovella – Argille e argille siltose di Salerno (Tortoniano-Messiniano inf.).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Unità di Altavilla (Messiniano sup.-Pliocene inf.).



Argilla grigio-azzurra con intercalazioni marnoso arenacee.

Campione superficiale prelevato nell'area della cava d'argilla "Italcementi".

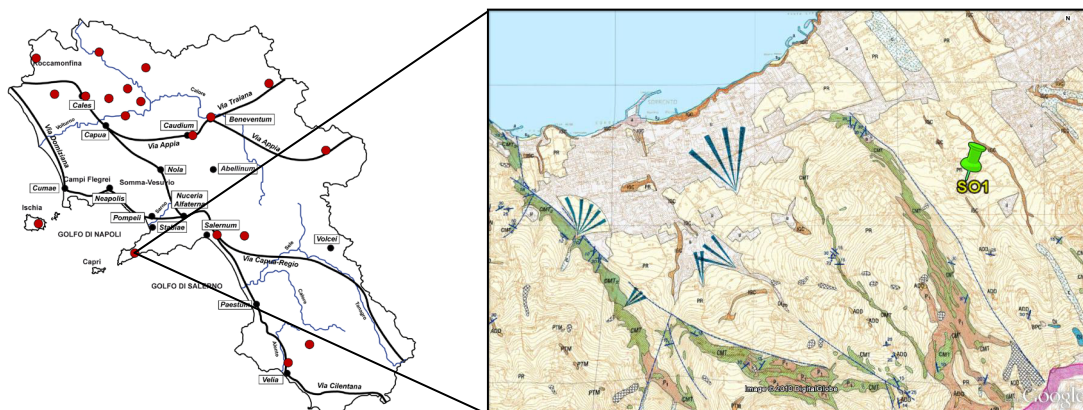
**Analisi chimica**

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
54,62	0,77	15,36	6,37	0,10	4,24	15,13	0,45	2,84	0,13	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
16,94	129	385	28	135	13	271	124	60	23	182

**Analisi mineralogica**

<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Calcite</b>	<b>Ill.-Sm.</b>	<b>Caolinite</b>	<b>Clorite</b>
XXXX	X	XX	XX	IS20R0	X	X

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
SO1	Sant'Agnello (NA)	40° 37' 28" N	14° 24' 8" E



Carta geologica Autorità di Bacino del Sarno (1:10000): Formazione PR? – Depositi piroclastici rimaneggiati sabbioso-limosi (lahar). Formazione P1? – Piroclastiti pre 79 d.C. fortemente alterate (argillificazione).

Materiale sabbioso-limoso marrone scuro, proveniente da piroclastiti rimaneggiate che inglobano frammenti litoidi del substrato arenaceo/carbonatico. Prelevato presso la fabbrica di mattoni "Forni Aversa" in località Maiano di Sant'Agnello.

#### Analisi chimica

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
57,98	0,90	24,15	7,38	0,19	1,86	2,57	0,79	4,04	0,14	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
10,90	175	396	40	359	54	1010	34	26	10	140

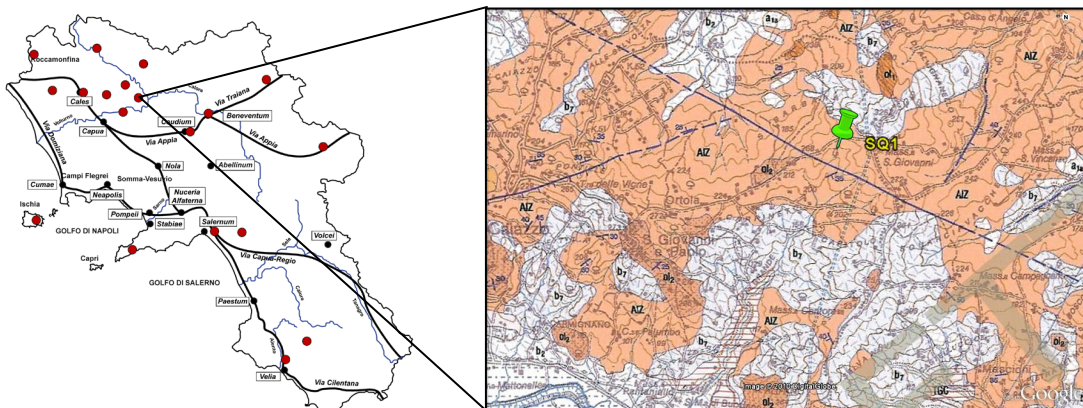
#### Analisi mineralogica

Quarzo	Feldspato	Pirosseno	Illite/Mica	Halloysite
XX	XXX	XX	XX	X

#### Parametri geotecnici

Ghiaia %	Sabbia %	Limo %	Argilla %	Classificazione	Attività
2,5	53,5	33,0	11,0	sabbia con limo argilloso	1,31
<b>Limite liquido (W<sub>L</sub>%)</b>		<b>Limite plastico (W<sub>P</sub>%)</b>		<b>Indice plastico (I<sub>P</sub>%)</b>	<b>Limite di ritiro (W<sub>S</sub>%)</b>
53,97		39,53		14,44	31,94

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>SQ1</b>	<b>Squille (CE)</b>	<b>41° 11' 2" N</b>	<b>14° 24' 45" E</b>



Carta Geologica d'Italia (1:50000) - F. 431 – Caserta Est: (OL1-OL2) Olistostromi di argille scagliose o varicolori di provenienza interna come intercalazioni in (AIZ) Arenarie di Caiazzo (Tortoniano sup.-Messiniano inf.).

Carta unità cinematiche App. Meridionale (Bonardi et al., 2009): Arenarie di Caiazzo (Messiniano inf.).



Materiale limoso parzialmente pedogenizzato di colore marrone chiaro. Contenente materia organica e resti vegetali.

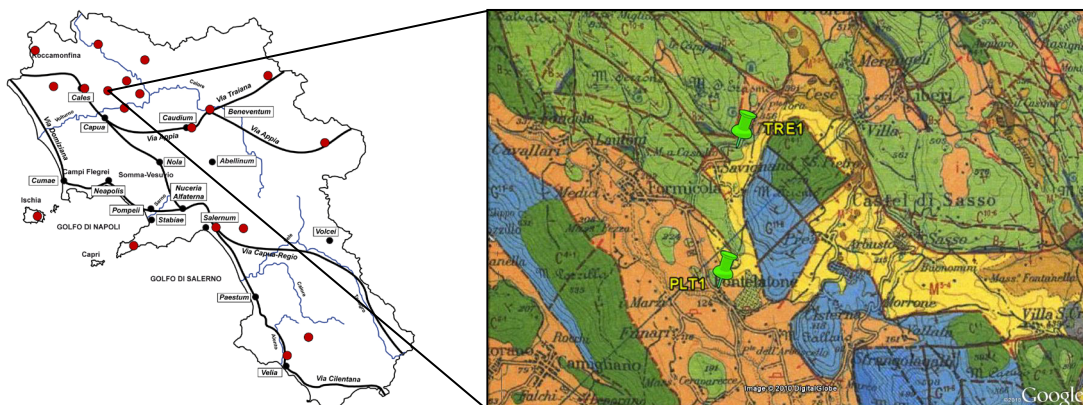
**Analisi chimica**

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
68,98	0,71	16,33	5,26	0,11	2,72	1,12	1,09	3,62	0,07	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
8,61	197	140	27	261	25	497	72	31	11	122

**Analisi mineralogica**

<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Illite/Mica</b>
XXXX	X	X

Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
TRE1	Treglia (CE)	41° 13' 7" N	14° 15' 21" E



Carta Geologica d'Italia - F. 172  
- Caserta: Formazione M<sup>5-4</sup>  
(Messiniano-Tortoniano?).

Carta unità cinematiche App.  
Meridionale (Bonardi et al.,  
2009): Arenarie di Caiazzo  
(Messiniano inf.).

Olistostromi di argille scagliose  
o varicolori di provenienza in-  
terna come intercalazioni in Are-  
narie di Caiazzo.



Materiale limoso parzialmente pedogeniz-  
zato di colore marrone scuro. Contene-  
nte materia organica, resti vegetali e frammenti  
di laterizi d'epoca romana.

Prelevato presso i probabili resti di una for-  
nace.

#### Analisi chimica

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Tot.</b>
59,87	0,88	20,74	7,54	0,17	2,64	4,09	0,59	3,17	0,30	100
<b>LOI</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Ba</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Sc</b>	<b>V</b>
14,07	190	177	46	292	39	442	111	36	15	149

#### Analisi mineralogica

<b>Quarzo</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Illite/Mica</b>	<b>Calcite</b>	<b>Ill.-Sm.</b>	<b>Caolinite</b>
xxx	x	x	x	IS30R0	x



Campione	Località	Coordinate (WGS84)	
<b>VEL1</b>	<b>Velina (SA)</b>	<b>40° 11' 42" N</b>	<b>15° 9' 33" E</b>



Carta Geologica d'Italia - F. 209 - Vallo della Lucania: Formazione S<sup>w</sup> (Pleistocene)? Alluvioni recenti e attuali del fiume Alento (Olocene)?  
 Argille lacuo-palustri della piana dell'Alento (Cinque et al., 1995): Argille superiori I (Pleistocene)? Argille superiori II (Olocene)?

Limo sabbioso con argilla di colore giallo chiaro (foto a sinistra).  
 Prelevato in scavo nell'area della cava d'argilla dell'ex fabbrica di laterizi "la fornace" (foto a destra) presso Velina di Castelnuovo Cilento.

Analisi chimica										
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tot.
63,50	0,91	18,90	6,47	0,16	3,06	2,50	0,90	3,48	0,13	100
LOI	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	V
8,49	144	159	35	262	24	531	80	38	13	140

Analisi mineralogica			
Quarzo	Feldspato	Illite/Mica	Caolinite
XXXX	tracce	X	X



## **BIBLIOGRAFIA**

- AA.VV. *Carta Geologica d'Italia (1:100000)*.
- AA.VV. *Carta Geologica d'Italia (1:50000)*. Progetto CARG.
- AA.VV. (2003). *Cartografia geologica. Autorità di Bacino del Sarno (1:10000)*. Progetto CARG.
- AASHTO T 92 (1997). *Standard Method of Test for Determining the Shrinkage Factors of Soils*.
- AASHTO T 90 (2000). *Standard Method of Test for Determining the Plastic Limit and Plasticity Index of Soils*.
- Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. C. (1999). *Formation of the black core in high-speed firing of floor tiles*. *Glass and Ceramics*, **56**, 263-265.
- AFNOR NF P94-052-1 (1995). *Sols: Reconnaissance et essais – Détermination des limites d'Atterberg – Partie 1: Limite de liquidité – Méthode du cône de pénétration*. AFNOR, novembre 1995.
- Allen S.R., Fiske R.S., Cashman K.V. (2008). *Quenching of steam-charged pumice: Implications for submarine pyroclastic volcanism*. *Earth and Planetary Science Letters*, **274**, 40-49.
- Alvarez W., Coccozza T., Wezel F.C. (1974). *Fragmentation of the Alpine orogenic belt by microplate dispersal*. *Nature*, **248**, 309-314.
- Amore O., Bonardi G., Ciampo G., De Capoa P., Perrone V., Sgrosso I. (1988). *Relazioni tra "flysch interni" e domini appenninici: reinterpretazione delle formazioni di Pollica, San Mauro e Albidona e il problema dell'evoluzione inframiocenica delle zone esterne appenniniche*. *Memorie della Società Geologica Italiana*, **41**, 285-299.
- Amore O., Ciampo G., Morabito S., Ruggiero E., Santini U., Sgrosso I. (2003). *Datazione biostratigrafica e inquadramento regionale di alcuni depositi miocenici discordanti dell'Appennino campano-lucano*. *FIST GEOITALIA 2003*, Riassunti, 286-288.
- Andronico D., Calderoni G., Cioni R., Sbrana A., Sulpizio R., Santacroce R. (1995). *Geological map of Somma-Vesuvius Volcano*. *Periodico di Mineralogia*, **64**, 77-78.
- Andronico D., Cioni R. (2002). *Contrasting styles of Mount Vesuvius activity in the period between the Avellino and Pompeii Plinian eruptions, and some implications for assessment of future hazards*. *Bulletin of Volcanology*, **64**, 372-391.
- Aruga R. (2003). *The problem of multivariate classification of samples with radial (or V-shaped) chemical data*. *Talanta*, **60**, 937-944.

- Asada M., Omori Y. (1983).** *Determination of Young's Modulus and Poisson Ratio of Lump Ores.* Tetsu-to-Hagané, The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ), **69**(7), 739-745.
- ASTM D427-04 (2004).** *Test Method for Shrinkage Factors of Soils by the Mercury Method.*
- ASTM D4318-10 (2010).** *Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils.*
- Avallone R. (2007).** *Marcina: una vexata quaestio.* Archeomedia – Rivista di archeologia on-line. ISSN 1828-0005. Disponibile all'indirizzo: <http://www.archeomedia.net>
- Barberi F., Innocenti F., Lirer L., Munno R., Pescatore T.S., Scandone R. (1978).** *The Campanian Ignimbrite: a major prehistoric eruption in the neapolitan area (Italy).* Bulletin of Volcanology, **41**, 10-22.
- Barbieri M., Di Girolamo P., Locardi E., Lombardi G., Stanzione D. (1979).** *Petrology of the calc-alkaline volcanics of the Parete 2 well (Campania, Italy).* Periodico di Mineralogia, **48**, 53-74.
- Barberi F., Cassano E., La Torre P., Sbrana A. (1991).** *Structural evolution of Campi Flegrei Caldera in light of volcanological and geophysical data.* Journal of Volcanology and Geothermal Research, **48** (1/2), 33-49.
- Barra D., Cinque A., Italiano A., Scorziello R. (1992).** *Pleistocene superiore di Ischia: Paleoeologiae rapporti con l'evoluzione tettonica recente.* Studi Geologici Camerti, Vol. Spec., 231–243.
- Beccaluva L., Di Girolamo P., Serri G. (1991).** *Petrogenesis and tectonic setting of the Roman Volcanic Province, Italy.* Lithos, **26**, 191-221.
- Beccaluva L., Bianchini G., Siena F. (2004).** *Tertiary-Quaternary volcanism and tectono-magmatic evolution in Italy.* Società Geologica Italiana, Spec. Vol. for the IGC 32 Florence 2004, 153-160.
- Benavente D., Cueto N., Martínez-Martínez J., García del Cura M. A., Cañaveras J. C. (2007).** *The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks.* Environmental Geology, **52**, 215-224.
- Bender W., Handle F. (1982).** *Brick and Tile Making, Procedures and Operating Practice in the Heavy Clay Industries,* Bauverlag GmbH.
- Bergaya F., Theng, B.K.G., Lagaly G. (2006).** *Handbook of Clay Science.* Elsevier Science, Amsterdam, 1246 pp.
- Bertagnini A., Landi P., Rosi M., Vigliargio A. (1998).** *The Pomice di Base plinian eruption of Somma-Vesuvius.* Journal of Volcanology and Geothermal Research, **83**, 219-239.

**Bianco F., Castellano M., Milano G., Ventura G., Vilardo G. (1998).** *The Somma-Vesuvius stress fields induced by regional tectonics: evidences by seismological and mesostructural data.* Journal of Volcanology and Geothermal Research, **82**, 199-218.

**Bish D.L., Post J.E. (1989).** *Modern Powder Diffraction.* Reviews in Mineralogy, **20**, Mineralogical Society of America. 369 pp.

**Bonardi G., Amore F.O., Ciampo G., de Capoa P., Miconnet P., Perrone V. (1988).** *Il Complesso Liguride Auct.: stato delle conoscenze e problemi aperti sulla sua evoluzione pre-appenninca ed i suoi rapporti con l'arco calabro.* Memorie della Società Geologica Italiana, **41**, 17-35.

**Bonardi G., Ciarcia S., Di Nocera S., Matano F., Sgrosso I., Torre M. (2009).** *Carta delle principali Unità Cinematiche dell'Appennino meridionale.* Bollettino della Società Geologica Italiana, **128**, Tav.f.t.

**Brancaccio L., Cinque A., Belluomini G., Branca M., Delitala L. (1986).** *Isoleucine epimerization dating and tectonic significance of upper Pleistocene sea level features of the Sele Plain (Southern Italy).* Zeit. Geomorph. N.F., Suppl. Bd., **62**, 159-166.

**Brindley G.W., de Souza Santos P., de Souza Santos H. (1963).** *Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays: Part 1. Identification problems.* The American Mineralogist, **48**, 897-910.

**Brocchini D., Principe C., Castradori D., Laurenzi M.A., Gorla L., (2001).** *Quaternary evolution of the southern sector of the Campanian Plain and early Somma-Vesuvius activity: insights from the Trecase 1 well.* Mineralogy and Petrology, **73**, 67-91.

**BS 1377 (1990).** *Methods of test for soils for civil engineering purposes. General requirements and sample preparation (Part 2).* British Standard Institution.

**Carsana V. 1994.** *Ceramica da cucina tardo antica e alto medievale.* In: Arthur, P. (Ed.), *Il Complesso Archeologico di Carminiello ai Mannesi, Napoli (Scavi 1983-1984).* Congedo Editore, Galatina, 221-258.

**Casero P., Roure F., Endignoux L., Moretti I., Muller C., Sage L., Vially R. (1988).** *Neogenic geodynamic evolution of the Southern Apennines.* Memorie della Società Geologica Italiana, **41**, 109-120.

**Castellano M., Sgrosso I. (2002).** *Complesso Sicilide, Unità Sannitiche e Argille Varicolori molisane nell'Appennino meridionale.* In: Cipollari P. & Cosentino D. (eds.), *Riassunti e Guida all'escursione, Convegno-escursione COFIN 1999 «Evoluzione cinematica del sistema orogenico dell'Appennino centro-meridionale: caratterizzazione stratigrafico-strutturale dei bacini sintettonici»*, Roma 17-20 aprile 2002, 7-8.

**Cavalcante F., Belvisio C. (2005).** *Argille e Minerali delle Argille – Trattamenti e metodi di preparazione di campioni di materiali argillosi per l'analisi*

*diffraattometrica*. Atti del VII Corso di Formazione dell'Associazione per lo Studio delle Argille (C.N.R.), Tito Scalo (PZ) 2004, vol. V, p. 23-50.

**Cavalcante F., Fiore S. (2005).** *Argille e Minerali delle Argille – I minerali argillosi a strati misti: definizione, nomenclatura e caratterizzazione*. Atti del VII Corso di Formazione dell'Associazione per lo Studio delle Argille (C.N.R.), Tito Scalo (PZ) 2004, vol. V, p. 101-124.

**Cavassa L. (2009).** *La production de céramique commune à Pompéi. Un four de potier dans l'insula 5 de la regio I*. In: *Les céramiques communes d'Italie et de Narbonnaise*. Napoli, 2, 3 novembre 2006, Centre Jean Bérard, 95-104. ISBN/ISSN: 9782903189976/15903869.

**Celico P., Civita M., Corniello A. (1977).** *Idrogeologia del margine nord-orientale della Conca Campana (Massicci dei Tifantini e del M. Maggiore)*. Memorie e Note dell'Istituto di Geologia Applicata dell'Università di Napoli, **13**.

**Chiosi E., Crimaco L., Miele F., Passare C., Proietti L.M. (1993a).** *Impianti produttivi nella media valle del Volturno*. Ceramica romana e archeometria: lo stato degli studi. Atti delle giornate di studio (Castello di Montegufoni, Firenze). Quaderni del Dipartimento di Archeologia e Storia delle Arti, Sezione archeologica - Università di Siena. 301-309.

**Chiosi E., Gasperetti G. (1993b).** *Rocca d'Evandro (Caserta) – Località Porto. Un quartiere artigianale romano sul fiume*. Ceramica romana e archeometria: lo stato degli studi. Atti delle giornate di studio (Castello di Montegufoni, Firenze). Quaderni del Dipartimento di Archeologia e Storia delle Arti, Sezione archeologica - Università di Siena. 293-300.

**Chiosi E., Laforgia E., Lista M., Miele F., Napolitano C., Piccioli C. (1993c).** *Ceramica a vernice nera nell'alto Casertano: ipotesi di lavoro*. Ceramica romana e archeometria: lo stato degli studi. Atti delle giornate di studio (Castello di Montegufoni, Firenze). Quaderni del Dipartimento di Archeologia e Storia delle Arti, Sezione archeologica - Università di Siena. 255-260.

**Ciampo G., Sgrosso I., Ruggiero Taddei E. (1986).** *Il limite Miocene-Pliocene nella sezione di T. Braneta (Irpinia)*. Bollettino della Società Geologica Italiana, **105**, 35-40.

**Ciarcia S., Di Nocera S., Matano F., Torre M. (2003).** *Evoluzione tettono-sedimentaria e paleogeografica dei depocentri «wedge-top» nell'ambito del «foreland basin system» pliocenico dell'Appennino meridionale (settore irpino-dauno)*. Bollettino della Società Geologica Italiana, **122**, 117-137.

**Ciarcia S., Vitale S., Di Staso A., Iannace A., Mazzoli S., Torre M. (2009).** *Stratigraphy and tectonics of an Internal Unit of the southern Apennines: implications for the geodynamic evolution of the peri-Tyrrhenian mountain belt*. Terra Nova, **21**, 88-96.

**Cinque A., Patacca E., Scandone P., Tozzi M. (1993).** *Quaternary kinematic evolution of the Southern Apennines. Relationships between surface geological features and deep lithospheric structures.* Annali di Geofisica, **36**, 249-260.

**Cinque A., Roskopf C., Barra D., Campajola L., Paolillo G., Romano M. (1995).** *Nuovi dati stratigrafici e cronologici sull'evoluzione recente della Piana del Fiume Alento (Cilento, Campania).* Il Quaternario, Italian Journal of Quaternary Sciences, **8**(2), 323-338.

**Cioni R., Civetta L., Marianelli P., Metrich N., Santacroce R., Sbrana A. (1995).** *Compositional layering and syn-eruptive mixing of a periodically refilled shallow magma chamber: the AD 79 Plinian eruption of Vesuvius.* Journal of Petrology, **36**, 739-776.

**Cioni R., Santacroce R., Sbrana A. (1999).** *Pyroclastic deposits as a guide for reconstructing the multi-stage evolution of the Somma-Vesuvius caldera.* Bulletin of Volcanology, **60**, 207-222.

**Cioni R., Levi S., Sulpizio R. (2000).** *Apulian Bronze Age pottery as a long distance indicator of the Avellino Pumice eruption (Vesuvius, Italy).* In McGuire B., Griffiths D., Stewart I. (Eds.), *The Archaeology of Geological Catastrophes.* Geological Society of London, Special Publications. The Alden Press, Oxford, UK, **171**, 159-177.

**Civetta L., Gallo G., Orsi G. (1991).** *Sr-and Nd-isotope and trace-element constraints on the chemical evolution of the magmatic system of Ischia (Italy) in the last 55 Ka.* Journal of Volcanology and Geothermal Research, **46**, 213-230.

**Civetta L., Santacroce R. (1992).** *Steady state magma supply in the last 3400 years of Vesuvius activity.* Acta Vulcanologica, Marinelli Volume, **2**, 147-159.

**Civetta L., Orsi G., Pappalardo L., Fisher R.V., Heiken G., Ort M. (1997).** *Geochemical zoning, mingling, eruptive dynamics and depositional processes-the Campanian Ignimbrite, Campi Flegrei caldera, Italy.* Journal of Volcanology and Geothermal Research, **75**, 183-219.

**Conticelli S., Peccerillo A. (1992).** *Petrology and geochemistry of potassic and ultrapotassic alkalic volcanism in Central Italy: petrogenesis and interferences on the mantle source.* Lithos, **28**, 21-240.

**Conticelli, S., D'Antonio, M., Pinarelli, L., Civetta, L. (2002).** *Source contamination and mantle heterogeneity in the genesis of Italian potassic and ultrapotassic volcanic rocks: Sr-Nd-Pb isotope data from Roman Province and Southern Tuscany.* Mineralogy and Petrology, **74**, 189-222.

**Conticelli S., Melluso L., Perini G., Avanzinelli R., Boari E. (2004).** *Petrologic, geochemical and isotopic characteristics of potassic and ultrapotassic magmatism in central-southern Italy: inferences on its genesis and on the nature of mantle sources.* In: Conticelli S. & Melluso L. Eds., *A showcase of the Italian research in petrology: magmatism in Italy.* Periodico di Mineralogia, **73**, Spec. Issue, 135-164.



**Conticelli S., Marchionni S., Rosa D., Giordano G., Boari E., Avanzinelli R. (2009).** *Shoshonite and sub-alkaline magmas from an Ultrapotassic Volcano: Sr-Nd-Pb isotope data on the Roccamonfina volcanic rocks, Roman Magmatic Province, Southern Italy.* Contributions to Mineralogy and Petrology, **157**, 41-63.

**Crisci G. M., De Francesco A. M., Mazzuoli R., Poli G., Stanzione D. (1989).** *Geochemistry of recent volcanics of Ischia Island, Italy: Evidences for fractional crystallization and magma mixing.* Chemical Geology, **78** (1), 15-33.

**Critelli S., Le Pera E. (1995).** *La Formazione di Castelvetere nell'evoluzione petrostratigrafica dell'avanfossa del Tortoniano-Messiniano dell'Appennino meridionale.* Bollettino della Società Geologica Italiana, **114**, 615-634.

**Cultrone G., de la Torre M.J., Sebastián E., Cazalla O., Rodríguez-Navarro C. (2000).** *Behavior of Brick Samples in Aggressive Environments.* Water, Air, and Soil Pollution, **119**, 191-207.

**Cultrone G., Rodríguez-Navarro C., Sebastián E., Cazalla O., de la Torre M.J. (2001).** *Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing.* European Journal of Mineralogy, **13**, 621-634.

**Cultrone G., de la Torre M.J., Sebastián E., Cazalla O. (2003).** *Evaluación de la durabilidad de ladrillos mediante técnicas destructivas (TD) y no-destructivas (TND).* Materiales de Construcción, **53**, 41-59.

**Cultrone G., Sebastián E., Elert K., de la Torre M.J., Cazalla O., Rodríguez - Navarro C. (2004).** *Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks.* Journal of the European Ceramic Society, **24**, 547-564.

**Cultrone G., Sebastián E., de la Torre M.J. (2005).** *Mineralogical and physical behaviour of solid bricks with additives.* Construction and Building Materials, **19**, 39-48.

**Cultrone G., Sebastián E. (2009).** *Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks.* Construction and Building Materials, **23**, 1178-1184.

**Cuomo di Caprio N. (2007).** *Ceramica in archeologia 2.* L'Erma di Bretschneider, Roma. 720 pp.

**D'Antonio M., Tonarini S., Arienzo I., Civetta L., Di Renzo V. (2007).** *Components and processes in the magma genesis of the Phlegrean Volcanic District, Southern Italy.* In: Beccaluva, L., Bianchini, G. & Wilson, M. (eds) Cenozoic Volcanism in the Mediterranean Area. Geological Society of America, Special Papers, **418**, 203-220.

**D'Argenio B., Pescatore T. S., Scandone P. (1973).** *Schema geologico dell'Appennino meridionale (Campania e Lucania).* Atti del convegno: Moderne Vedute sulla geologia dell'Appennino, Accademia Nazionale dei Lincei, Quad. 183.

**De Astis G., Pappalardo L., Piochi M. (2004).** *Procida volcanic history: new insights into the evolution of the Phlegraean Volcanic District (Campanian region, Italy)*. Bulletin of Volcanology, **66**, 622-641.

**De Bonis A., Cavassa L., Grifa C., Langella A., Morra V. (2009).** *Le ceramiche comuni di Cuma*. In: Les céramiques communes d'Italie et de Narbonnaise. Napoli, 2, 3 novembre 2006, Centre Jean Bérard, 309-330. ISBN/ISSN: 9782903189976/15903869.

**De Bonis A., Grifa C., Langella A., Mercurio M., Perrone M. L., Morra V. (2010).** *Archaeometric study of roman pottery from Caudium area (Southern Italy)*. Periodico di Mineralogia, **79** (2), 73-89.

**De Carolis E., Grifa C., Langella A., Morra V., Soricelli G. (2009).** *Ceramiche tardo antiche da Pompei*. In: Les céramiques communes d'Italie et de Narbonnaise. Napoli, 2, 3 novembre 2006, Centre Jean Bérard, 651-671. ISBN/ISSN: 9782903189976/15903869.

**De Rita D., Giordano G. (1996).** *Volcanological and structural evolution of Roccamonfina volcano (Italy): structural origin of the summit caldera*. In: Volcano Instability on the Earth and other Planets W.C. McGuire, A.P. Jones and J. Neubert, Eds. Geological Society Special Publication, **110**, 209-224.

**De Rosa B., Musella M. (2007).** *La piroclastite nella ceramica preistorica*. Disponibile all'indirizzo: <http://www.chimicadelrestauro.it/>

**de Vita S., Sansivero F., Orsi G., Marotta E. (2006).** *Cyclical slope instability related to volcano-tectonism and renewal of volcanism in resurgent calderas: a stratigraphic approach to the case study of the past 5 ka at Ischia (Italy)*. Engineering Geology, **86**, 148-165.

**De Vivo B., Rolandi G., Gans P.B., Calvert A., Bohrson W.A., Spera F.J., Belkin H.E. (2001).** *New constraints on the pyroclastic eruptive history of the Campanian Volcanic Plain (Italy)*. Mineralogy and Petrology, **73**, 47-65.

**de'Gennaro M., Cappelletti P., Langella A., Perrotta A., Scarpati C. (2000).** *Genesis of zeolites in the Neapolitan Yellow Tuff: geological, volcanological and mineralogical evidences*. Contribution to Mineralogy and Petrology, **139** (1), 17-35.

**Deino A.L., Orsi G., de Vita S., Piochi M. (2004).** *The age of the Neapolitan Yellow Tuff caldera-forming eruption (Campi Flegrei caldera – Italy) assessed by  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating method*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, **133**, 157-170.

**Dewey J.F., Pitman W.C., Ryan W.B.F. & Bonnin J. (1973).** *Plate Tectonics and Evolution of the Alpine System*. Geological Society of America Bulletin, **84**, 3137-3180.

**Di Girolamo P. (1970).** *Differenziazione gravitativa e curve isochemiche nella "Ignimbrite Campana"*. Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia, **26**, 3-44.

**Di Girolamo P., Rolandi G. (1979).** *Vulcani shoshonitici nell'area flegrea*. Periodico di Mineralogia, **48**, 93-114.

**Di Girolamo P., Ghiara M.R., Lirer L., Munno R., Rolandi G., Stanzione D. (1984).** *Vulcanologia e Petrologia dei Campi Flegrei*. Bollettino della Società Geologica Italiana, **103**, 349-413.

**Di Nocera S., Ortolani F., Torre M., Russo B. (1981).** *Evoluzione sedimentaria e cenni di paleogeografia del Tortoniano-Messiniano dell'Irpinia occidentale*. Bollettino Della Società Dei Naturalisti in Napoli, **90**, 131-166.

**Di Nocera S., Matano F., Pescatore T.S., Pinto F., Boiano U., Civile D., Martino C., Quarantiello R. (2005).** *Prime considerazioni sulla geologia del settore centrale dei monti del Sannio*. Giornata di studio in memoria di A. Jacobacci «Evoluzione delle conoscenze geologiche dell'Appennino apulo-campano e tosco-umbro-marchigiano», APAT, 7 novembre 2005, Roma, 20-22.

**Di Pierro M., Moresi M. (1985).** *Compositional Characteristics of «Argille Varicolori» from Outcrops of Bisaccia and Calitri, Avellino Province, Southern Italy*. In: A. Pozzuoli, Editor, Proc. Clays and Clay Minerals, 1st Ital.-Spanish Congr., Seiano di Vico Equense and Amalfi 1984, Mineralogica et Petrographica Acta (Bologna), vol. 29-A (1985), 217-230.

**Di Renzo V., Di Vito M. A., Arienzo I., Carandente A., Civetta L., D'antonio M., Giordano F., Orsi G., Tonarini S. (2007).** *Magmatic history of Somma-Vesuvius on the basis of new geochemical and isotopic data from a deep borehole (Camaldoli della Torre)*. Journal of Petrology, **48** (4), 753-784.

**Di Staso A., Giardino S. (2002).** *New integrate biostratigraphic data about the Saraceno Formation (North-Calabrian Unit; Southern Apennines)*. Bollettino della Società Geologica Italiana, vol. Spec., **1** (2), 517-526.

**Dogliani C. (1991).** *A proposal of kinematic modelling for W-dipping subductions-Possible applications to the Tyrrhenian-Apennines system*. Terra Nova, **3** (4), 423-434.

**Dogliani C., Moretti I., Roure F. (1991).** *Basal lithospheric detachment, eastward mantle flow and Mediterranean geodynamics: a discussion*. Journal of Geodynamics, **13**, 47-65.

**Dondi M. (1997).** *Argille e Minerali delle Argille – Caratterizzazione tecnologica delle argille per ceramica e dei prodotti di cottura*. Atti del IV Corso di Formazione dell'Associazione per lo Studio delle Argille (C.N.R.), Rimini 1997, 63-110.

**Dondi M., Ercolani G., Fabbri B., Marsigli M. (1998).** *An approach to the chemistry of pyroxenes formed during the firing of Ca-rich silicate ceramics*. Clay Minerals, **33**, 443-452.

**Dondi M., Ercolani G., Fabbri B., Marsigli M. (1999).** *Chemical Composition of Melilite Formed during the Firing of Carbonate-Rich and Iron-Containing Ceramic Bodies*. Journal of the American Ceramic Society, **82** (2), 465-468.

**Erker A. (2002).** *The thermal conductivity of the brick ceramic body (part 2).* Ziegelindustrie International, **55** (11), 32-37.

**Esbert R. M., Ordaz J., Alonso F. J., Valdeón L. (1984).** *Influencia de las características petrográficas en la durabilidad de areniscas utilizadas en los monumentos.* I Congreso Español de Geología, **II**, 921-931.

**Esbert R. M., Montoto M., Ordaz J. (1991).** *La piedra como material de construcción: durabilidad, deterioro y conservación.* Materiales de Construcción, **41**, 61-73.

**Fabbi B., Fiori C. (1985).** *Clays and complementary raw materials for stoneware tiles.* Mineralogica Petrographica Acta, **29A**, 535-545.

**Fabbi M., Garbin F., Lanzini M., Scarapazzi M. (2007).** *Interpretazione dei parametri geotecnici di laboratorio.* Di Virgilio Editore, Roma, 283 pp.

**Fedele F.G., Giaccio B., Isaia R., Orsi G. (2002).** *Ecosystem impact of the Campanian Ignimbrite eruption in Late Pleistocene Europe.* Quaternary Research, **57**, 420-424.

**Fedele L., Scarpati C., Lanphere M., Melluso L., Morra V., Perrotta A., Ricci G. (2008).** *The Breccia Museo formation, Campi Flegrei, southern Italy: geochronology, chemostratigraphy and relationship with the Campanian Ignimbrite eruption.* Bulletin of Volcanology, **70**, 1189-1219.

**Fisher R.V., Orsi G., Ort M., Heiken G. (1993).** *Mobility of a large-volume pyroclastic flow-emplacment of the Campanian Ignimbrite.* Italy, Journal of Volcanology and Geothermal Research, **56**, 205-220.

**Fowler S.J., Spera F.J., Bohron W.A., Belkin H.E., De Vivo B. (2007).** *Phase equilibria constraints on the chemical and physical evolution of the Campanian Ignimbrite.* Journal of Petrology, **48**, 459-493.

**Franzini M., Leoni L., Saitta M. (1975).** *Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza: X. Basata sulla correzione completa degli effetti di matrice.* Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia, **31**, 365-378.

**Galán E., Zezza F. (2002).** *Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities: Proceedings of the 5th International Symposium, Sevilla, 5-8 April 2000.* Taylor & Francis. ISBN-10: 9058092534, 490 pp.

**García-Ten J., Monfort E., Gomez P., Gomar S. (2006).** *Influence of calcite content on fluorine compound emissions during ceramic tile firing.* Journal of Ceramic Processing Research, **7**, 75-82.

**Gassner V., Greco G., Sauer R. (2003).** *Analisi archeometriche a Velia: ceramiche arcaiche e laterizi, in: G. Greco (Hrsg.), Elea-Velia, le nuove ricerche.* Atti del Convegno di studi 14 dicembre 2001, Quaderni del Centro Studi Magna Grecia I (Pozzuoli 2003), 199-205.

- Gercek H. (2007).** *Poisson's ratio values for rocks*. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, **44**, 1-13.
- Giannetti B., Luhr F.L. (1983).** *The White Trachytique Tuff of Roccamonfina volcano (Roman Region, Italy)*. Contribution to Mineral Petrology, **84**, 235-252.
- Gianpaolo C., Lo Mastro S., Aldega L. (2005).** *Argille e Minerali delle Argille – Analisi qualitativa di minerali argillosi su polveri orientate per DRX*. Atti del VII Corso di Formazione dell'Associazione per lo Studio delle Argille (C.N.R.), Tito Scalo (PZ) 2004, vol. V, p. 75-90.
- Grapes R. (2006).** *Pyrometamorphism*. Springer, 276 pp.
- Greco G., Pontrandolfo A. (1990).** *Fratte. Un insediamento etrusco-campano*. Modena, 1990.
- Grifa C., Langella A., Morra V., Soricelli G. (2005).** *“Pantellerian Ware” from Miseno (Phlegraean Fields, Naples)*. Periodico di Mineralogia, **74 (1)**, 69-86.
- Grifa C., Morra V., Langella A., Cultrone G., Sebastián E. (2006).** *Technological features of glazed Protomajolica Ware from Benevento (Italy)*. Heritage, Weathering and Conservation edited by R. Fort, M. Alvarez de Buergo, M. Gomez Heras and C. Vasquez-Calvo. Taylor and Francis/Balkema. 123-135.
- Grifa C., Morra V., Langella A., Munzi P. (2008).** *Byzantine ceramic productions from Cuma (Campi Flegrei, Napoli)*. Archaeometry, **51 (1)**, 75-94.
- Grifa C., Morra V. (2009).** *La production de céramique commune à Pompéi. Studio petrografico sui reperti ceramici*. In: Les céramiques communes d'Italie et de Narbonnaise. Napoli, 2-3 novembre 2006, Centre Jean Bérard, 651-671. ISBN/ISSN: 9782903189976/15903869.
- Grifa C., Cultrone G., Langella A., Mercurio M., De Bonis A., Sebastián E., Morra V. (2009).** *Ceramic replicas of archaeological artefacts in Benevento area (Italy): Petrophysical changes induced by different proportions of clays and temper*. Applied Clay Science, **46 (3)**, 231-240.
- Guerrera F., Martin-Algarra A., Perrone V. (1993).** *Late Oligocene-Miocene syn-late-orogenic successions in western and central Mediterranean Chains from the Betic Cordillera to the southern Apennines*. Terra Nova, **5**, 525-544.
- Guerrini C., Mancini L. (2007).** *La ceramica di età romana*. In: Introduzione allo studio della ceramica in archeologia. Dipartimento di Archeologia e Storia delle Arti, Università di Siena. Centro Editoriale Toscano. 197-234.
- Guyader J., Denis A. (1986).** *Propagation des ondes dans les roches anisotropes sous contrainte évaluation de la qualité des schistes ardoisiers*. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, **33**, 49-55.

**Hall M. E. (2004).** *Pottery production during the Late Jomon period: insights from the chemical analyses of Kasori B pottery.* Journal of Archaeological Science, **31**, 1439-1450.

**Heathcote K.A. (1995).** *Durability of Earthwall Buildings, Construction and Building Materials.* Elsevier Science Limited, **9**, 185-189.

**Hippolyte J. C., Angelier J. Roure F., Casero P. (1994).** *Piggyback basin development and thrust belt evolution: structural and paleostress analyses of Plio-Quaternary basins in the Southern Apennines.* Journal of Structural Geology, **16**, 159-173.

**Homand-Etienne F., Houpert R. (1989).** *Thermally induced microcracking in granites: characterization and analysis.* International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts, **26** (2), 125-34.

**Hossain K.M.A., Lachemi M. (2005).** *Thermal Conductivity and Acoustic Performance of Volcanic Pumice Based Composites.* Materials Science Forum, **480-481**, 611-616.

**Iacono-Marziano G., Gaillard F., Pichavant M. (2008).** *Limestone assimilation by basaltic magmas: an experimental re-assessment and application to Italian volcanoes.* Contributions to Mineralogy and Petrology, **155**, 719-738.

**Joron J.L., Metrich N., Rosi M., Santacroce R., Sbrana A. (1987).** *Chemistry and petrography.* In: Santacroce R. Ed., Somma Vesuvius. CNR Quaderni de "La Ricerca Scientifica", **114**, **8**, 105-174.

**Kinovea - 0.8.7 (2010).** *Free and open source video analysis software for coaches, athletes and medical professionals.* Gnu Licenza Pubblica Generale versione 2. Copyright © 2006-2010 Joan Charmant & Contrib. <http://www.kinovea.org/>

**Kornilov A.V. (2005).** *Reasons for the different effects of calcareous clays on strength properties of ceramics.* Glass and Ceramics, **62** (11-12), 391-393.

**Kunze G.W., Dixon J.B. (1986).** *Pretreatment for mineralogical analysis.* In A. Klute (ed.) "Methods of soil analysis". Part 1. Physical and mineralogical methods. Agronomy Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI, 91-100.

**La Iglesia A., González V., López-Acevedo V., Viedma C. (1997).** *Salt crystallization in porous construction materials. Estimation of crystallization pressure.* Journal of Crystal Growth, **177**, 111-118.

**Laforgia E. (1988).** *Ceramica a vernice nera dello scarico della fornace di Corso Umberto.* in Neapolis. Atti del XXV convegno di studi sulla Magna Grecia (Taranto 1985), 362-366.

**Langella A., Morra V. (2001).** *Cenni sulla morfologia del territorio e sulla composizione della ceramica.* In: L. Pedroni "Ceramica calena a vernice nera. Produzione e diffusione". Petrucci Editore, 487 pp.

**Lassinantti Gualtieri M., Gualtieri A.F., Silvio Gagliardi, Ruffini P., Ferrari P., Hanuskova M. (2010).** *Thermal conductivity of fired clays: Effect of mineralogical and physical properties of the raw materials.* Applied Clay Science, **49** (3), 269-275.

**Laviano R. (1987).** *Analisi mineralogica quantitativa di argille mediante diffrazione di raggi X.* In: "Procedure di analisi di materiali argillosi". 1-2 giugno 1987 ENEA S. Teresa, Lerici (SP); Ed. ENEA, Roma, 215-234.

**Lazzerini M., Sartori F., Tamponi M. (1995).** *Effect of amount of material used on sedimentation slides in the control of illite 'crystallinity' measurement.* European Journal of Mineralogy, **7**, 819-823.

**Leoni L., Saitta M. (1976).** *X-ray fluorescence analysis of 29 trace elements in rocks and mineral standards.* Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia, **32**, 497-510.

**Lista M. (1990).** *Contributo alla conoscenza della ceramica a vernice nera di età preromana nell'area alifana.* in Il territorio alifano. Archeologia, arte e storia. Atti del Convegno di Studi, Sant'Angelo di Alife, 26 aprile 1987, a cura di L. Di Cosmo e A.M. Villucci, Minturno, 75-90.

**Livadie C. A. (1990).** *Archeologia a Piano di Sorrento: ricerche di Preistoria e di Protostoria nella penisola Sorrentina.* Comune di Piano di Sorrento. 162 pp.

**Livadie C. A. (1994).** *Pontelatone (Caserta) – Frazione Treglia – Località Monte Castello Fornace tardoarcaica.* "Bollettino d'Archeologia", vol. **11-12**, 149-151.

**Luhr J.F., Giannetti B. (1987).** *The Brown Leucitic Tuff of Roccamonfina volcano (Roman region, Italy).* Contribution To Mineral Petrology, **95**, 420-436.

**Luongo G., Cubellis E., Di Vito M., Cascone E. (1995).** *L'isola d'Ischia: dinamica e struttura del M. Epomeo.* In: "Cinquanta anni di attività didattica e scientifica del Prof. Felice Ippolito". A cura di: B. De Vivo, P. Gasparini, A. Vallario, G. Bonardi, Liguori Ed. Napoli, 393-402.

**Lupia A. (1998).** *Testimonianze di epoca altomedievale a Benevento. Lo scavo del Museo del Sannio.* Napoli, 1998.

**Maggetti M. (1992).** *Mineralogical and petrographical methods for the study of ancient pottery.* Atti del "1st European workshop on archaeological ceramics", Roma. In Burrigato F., Grubbesi O., Lazzarini L.(eds), 23-25.

**Maggetti M. (2001).** *Chemical Analyses of Ancient Ceramics: What for?* Chimia, **55**, 923-930.

**Malesani P.G., Manganelli del Fà C., Sabatini G. (1987).** *Sulla utilizzazione degli ultrasuoni per indagini sullo stato di degrado di opere in materiale lapideo.* Bollettino d'Arte, **41** (1), 129-133. Ministero per i Beni Culturali e Ambientali.

**Malinverno A., Ryan W.B.F. (1986).** *Extension in the Tyrrhenian Sea and Shortening in the Apennines as result of arc migration driven by sinking of the lithosphere.* *Tectonics*, **5**, 227-245.

**Maniatis Y. e Tite M.S. (1981).** *Technological examination of Neolithic-Bronze Age pottery from central and southeast Europe and from the Near East.* *Journal of Archaeological Science*, **8**, 59-76.

**Manville V., White J.D.L., Houghton B.F., Wilson C.J.N. (1998).** *The saturation behaviour of pumice and some sedimentological implications.* *Sedimentary Geology*, **119**, 5-16.

**Marsigli M. Dondi M. (1997).** *Plasticità delle argille italiane per laterizi e previsione del loro comportamento in foggatura.* *L'Industria dei Laterizi*, **46**, 214-222.

**Matano F. (2002).** *Le Molasse di Anzano nell'evoluzione tettono-sedimentaria messiniana del margine occidentale della microzolla apula nel settore irpino-dauno dell'orogene sud-appenninico.* *Memorie della Società Geologica Italiana*, **57**, 209-220.

**Mazzoli S., Helman M. (1994).** *Neogene patterns of relative plate motion for Africa-Europe: some implications for recent central Mediterranean tectonics.* *Geologische Rundschau*, **83**, 464-468.

**Mazzoli S., Corrado S., De Donatis M., Scrocca D., Butler R.W.H., Di Bucci D., Naso G., Nicolai C., Zucconi V. (2000).** *Time and space variability of "thin-skinned" and "thick-skinned" thrust tectonics in the Apennines (Italy).* *Rendiconti Accademia Nazionale dei Lincei*, s. 9, **11** (1), 5-39.

**McNally G. H. (1998).** *Soil and rock construction materials.* Spon Press, London, 403 pp.

**Melluso L., Morra V., Perrotta A., Scarpati C., Adabbo M. (1995).** *The eruption of the Breccia Museo (Campi Flegrei, Italy): fractional crystallization processes in a shallow, zoned magma chamber and implications for the eruptive dynamics.* *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **68**, 325-339.

**Melluso L., Morra V., Brotzu P., Tommasini S., Renna M.R., Duncan R. A., Franciosi L., d'Amelio F. (2005).** *Geochronology and petrogenesis of the cretaceous Antampombato-Ambatovy complex and associated dyke swarm, Madagascar.* *Journal of Petrology*, **46**, 1963-1996.

**Melluso L., Srivastava R.K., Guarino V., Zanetti A., Sinha A.K. (2010).** *Mineral Compositions and Petrogenetic Evolution of the Ultramafic-Alkaline - Carbonatitic Complex of Sung Valley, Northeastern India.* *The Canadian Mineralogist*, **48**, 205-229.

**Meunier A. (2005).** *Clays.* Springer Berlin Heidelberg, New York, 472 pp.



**Minguzzi V., Morandi N., Nannetti M.C., Pirani R., Poppi L. (1976-77).** *Mineralogy and geochemistry of the contact minerals in the Predazzo-Monzoni area – Part II: The Predazzo fassaite and revision of the fassaite crystal-chemistry.* Mineralogica et Petrographica Acta, **21**, 189-219.

**Mirabella A. (2005).** *Argille e Minerali delle Argille – Analisi qualitativa di minerali argillosi su polveri orientate per DRX.* Atti del VII Corso di Formazione dell'Associazione per lo Studio delle Argille (C.N.R.), Tito Scalo (PZ) 2004, vol. V, p. 51-74.

**Molera J., Pradell T., Vedrell-Saz M. (1998).** *The colours of Ca-rich ceramic paste: origin and characterization.* Applied Clay Science, **13**, 187-202.

**Moore D.M., Reynolds R.C. (1997).** *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals.* Oxford University Press, New York, 378 pp.

**Morra V., Calcaterra D., Cappelletti P., Colella A., Fedele L., de' Gennaro R., Langella A., Mercurio M., de' Gennaro M. (2010).** *Urban geology: relationships between geological setting and architectural heritage of the Neapolitan area.* In: "The Geology of Italy, 2010". Marco Beltrando, Angelo Peccerillo, Massimo Mattei, Sandro Conticelli, and Carlo Doglioni (Eds.). Journal of the Virtual Explorer, Electronic Edition, ISSN 1441-8142, vol. **36**, paper 26.

**Mostardini F., Merlini S. (1986).** *Appennino centro meridionale. Sezioni geologiche e proposta di modello strutturale.* Memorie della Società Geologica Italiana, **35**, 177-202.

**Nodari L., Marcuz E., Maritan L., Mazzoli C., Russo U. (2007).** *Hematite nucleation and growth in the firing of carbonate-rich clay for pottery production.* Journal of the European Ceramic Society, **27**, 4665-4673.

**NORMAL 7/81 (1981).** *Assorbimento dell'acqua per immersione totale. Capacità di imbibizione.* CNR-ICR, Roma.

**NORMAL 29/88 (1988).** *Misura dell'indice di asciugamento (drying index).* CNR-ICR, Roma.

**Ogniben L. (1969).** *Schema introduttivo alla geologia del confine calabro-lucano.* Memorie della Società Geologica Italiana, **8**, 453-763.

**Olcese G. (2004).** *Anfore greco-italiche antiche: alcune osservazioni sull'origine e sulla circolazione alla luce di recenti ricerche archeologiche e archeometriche.* Metodi e approcci archeologici: l'industria e il commercio nell'Italia antica. Ed. E.C. De Sena, H. Dessales, BAR International Series 1262, 173-192.

**Orsi G., Gallo G., Zanchi A. (1991).** *Simple-shearing block resurgence in caldera depressions: a model from Pantelleria and Ischia.* Journal of Volcanology and Geothermal Research., **47**, 1-11.

**Orsi G., de Vita S., Di Vito M. (1996).** *The restless, resurgent Campi Flegrei nested caldera (Italy): constraints on its evolution and configuration.* Journal of Volcanology and Geothermal Research, **74**, 179-214.

**Orsi G., Civetta L., Del Gaudio C., de Vita S., Di Vito M.A., Isaia R., Petrazzuoli S., Ricciardi G., Ricco C. (1999).** *Short-Term Ground Deformations and Seismicity in the Nested Campi Flegrei Caldera (Italy): an example of active block resurgence in a densely populated area.* Journal of Volcanology and Geothermal Research, **91**, 415-451.

**Orsi G., Di Vito M. A., Selva J., Marzocchi W. (2009).** *Long-term forecast of eruption style and size at Campi Flegrei caldera (Italy).* Earth and Planetary Science Letters, **287**, 265-276.

**Palmieri I. (1998).** *Analisi geologico-geomorfologica della Piana di Monte Verna (Caserta).* Tesi di Laurea in Geomorfologia, Università degli Studi di Napoli Federico II, Rel.: Ludovico Brancaccio, Corr.: Paola Romano. Anno Accademico 1997-1998.

**Patacca E., Scandone P. (1989).** *Post-Tortonian mountain building in the Apennines. The role of the passive sinking of a relic lithospheric slab.* In "The lithosphere in Italy. Advances in Earth Science Research" (A. Boriani, M. Bonafede, G.B. Piccardo and G.B. Vai Eds), Atti Conv. Lincei, **80**, 157-176.

**Patacca E., Sartori R., Scandone P. (1990).** *Tyrrhenian basin and Apenninic arcs: Kinematic relations since late Tortonian times.* Memorie della Società Geologica Italiana, **45**, 425-451.

**Patacca E., Scandone P. (2004).** *A geological transect across the southern Apennines along the seismic line CROP 04.* 32<sup>nd</sup> International Geological Congress, Florence-Italy, august 20-28, 2004, Field Trip Guide Book, **4** (P20), 1-24.

**Patacca E., Scandone P. (2007).** *Geology of southern Apennines.* CROP-04 (ed. By A. Mazzotti, E. Patacca & P. Scandone). Bollettino della Società Geologica Italiana, Spec. Issue, No. **7** (2007), 75-119.

**Peccerillo A. (2005).** *On the nature of carbonate-rich volcanic rocks in Central Italy.* A reply to comments by Woolley et al. Periodico di Mineralogia, **74**, 195-204.

**Peccerillo A., Panza G.F. (1999).** *Upper Mantle Domains beneath Central-Southern Italy: Petrological, Geochemical and Geophysical Constraints.* Pure and Applied Geophysics, **156**, 421-443.

**Pedroni P.L., Soricelli G. (1996).** *Terra Sigillata da Cales.* "Archeologia Classica" XLVIII, 180-188.

**Perrotta A., Scarpati C., Luongo G., Morra V. (2006).** *The Campi Flegrei caldera boundary in the city of Naples.* In: De Vivo, B. (Ed.), Volcanism in the Campania Plain: Vesuvius, Campi Flegrei and Ignimbrites. Elsevier, Amsterdam, in the series Developments in Volcanology, **9**, 85-96.

**Persico P. (2000).** *Identità e sviluppo. Cronaca e metodologia di un cambiamento.* Laveglia Editore, Salerno. 120 pp.

**Picon M. (2002).** *Les modes de cuisson, les pâtes et les vernis de La Graufesenque : une mise au point.* Archéologie et Histoire Romaine, Montagnac, 7, 139-163.

**Picon M., Olcese G (1993).** *Per una classificazione in laboratorio delle ceramiche comuni.* In: *Ceramica romana e archeometria: lo stato degli studi.* Atti delle giornate di studio (Castello di Montegufoni, Firenze). Quaderni del Dipartimento di Archeologia e Storia delle Arti, Sezione archeologica – Università di Siena, 105-114.

**Poli S., Chiesa S., Gillot P.Y., Gregnanin A., Guichard F. (1987),** *Chemistry versus time in the volcanic complex of Ischia (Gulf of Naples, Italy): evidence of the successive magmatic cycles.* Contributions to Mineralogy and Petrology, **95** (3), 322-335.

**Poli S., Chiesa S., Gillot P.Y., Guichard F., Vezzoli L. (1989).** *Time dimension in the geochemical approach and hazard estimates of a volcanic area: the isle of Ischia case (Italy).* Journal of Volcanology and Geothermal Research, **36**, 327-335.

**Prassianakis I.N., Prassianakis N.I. (2004).** *Ultrasonic testing of non-metallic materials: concrete and marble.* Theoretical and Applied Fracture Mechanics, **42**, 191-198.

**Principe C., Tanguy J.-C., Arrighi S., Paiotti A., Le Goff M., Zoppi U. (2004).** *Chronology of Vesuvius' activity from A.D. 79 to 1631 based on archeomagnetism of lavas and historical sources.* Bulletin of Volcanology, **66**, 703-724.

**R Foundation for Statistical Computing (2010).** *R: A language and environment for statistical computing.* R Development Core Team, Version 2.12.0 (2010-10-15). <http://www.r-project.org/>

**Rathossi C., Pontikes Y. (2010a).** *Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: Reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour.* Journal of the European ceramic society, **30** (9), 1841-1851.

**Rathossi C., Pontikes Y. (2010b).** *Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments: Part II. Chemistry of pyrometamorphic minerals and comparison with ancient ceramics.* Journal of the European ceramic society, **30** (9), 1853-1866.

**Riccardi M.P., Messiga B., Duminuco P. (1999).** *An approach to the dynamics of clay firing.* Applied Clay Science, **15**, 393-409.

**RILEM (1980).** *Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods.* Commission 25-PEM: Protection et Erosion des Monuments, 175-253.

**Rittmann A. (1930).** *Geologie der Insel Ischia.* Z. f. Vulkanologie, Ergänzung Band, **6**, 268 pp.

**Rittmann A. (1933).** *Die Geologische Bedingte Evolution und Differentiation des Somma-Vesuvius magmas.* Z. f. Vulkanologie, **15**, 8-94.

**Rodríguez-Navarro C., Cultrone G., Sánchez Navas A., Sebastián E. (2003).** *TEM study of mullite growth after muscovite breakdown.* American Mineralogist, **88**, 713-724.

**Rolandi G., Mastrolenzo G., Barrella A.M., Borrelli A. (1993).** *The Avellino plinian eruption of Somma-Vesuvius (3760 y. B.P.): the progressive evolution from magmatic to hydromagmatic style.* Journal of Volcanology and Geothermal Research, **58**, 67-88

**Rolandi G., Petrosino P., McGeehin J. (1998).** *The interplinian activity at Somma-Vesuvius in the last 3500 years.* Journal of Volcanology and Geothermal Research, **82**, 19-52.

**Rolandi G., Bellucci F., Heizler M.T., Belkin H.E., De Vivo B. (2003).** *Tectonic controls on the genesis of ignimbrites from the Campanian Volcanic Zone, southern Italy.* Mineralogy and Petrology, **79**, 3-31.

**Rosi M., Sbrana A. (1987).** *The Phlegraean Fields.* CNR Quaderni de "La Ricerca scientifica", 114, **9**, 175 pp.

**Rosi M., Sbrana A., Vezzoli L. (1988).** *Stratigrafia delle isole di Procida e Vivara.* Bollettino del Gruppo Nazionale per la Vulcanologia, **4**, 500-525.

**Rouchon V., Gillot P.Y., Quidelleur X., Chiesa S., Floris B. (2008).** *Temporal evolution of the Roccamonfina volcanic complex (Pleistocene), Central Italy.* Journal of Volcanology and Geothermal Research, **177**, 500-514.

**Roure F., Casero P., Vially R. (1991).** *Growth processes and melange formation in the southern Apennines accretionary wedge.* Earth and Planetary Science Letters, **102**, 395-412.

**Russo M., Zuppetta A., Guida A. (1995).** *Alcune precisazioni stratigrafiche sul Flysch del Cilento (Appennino meridionale).* Bollettino della Società Geologica Italiana, **114**, 353-359.

**Santacroce R. (1987).** *Somma-Vesuvius.* CNR Quaderni de "La Ricerca Scientifica", 114, **8**, 1-251.

**Santacroce R., Sbrana A. (2003).** *Geological map of Vesuvius 1:15,000 scale.* SELCA, Firenze.

**Santacroce R., Cioni R., Marianelli P., Sbrana A., Sulpizio R., Zanchetta G., Donahue D.J., Joron J.L. (2008).** *Age and whole rock-glass compositions of proximal pyroclastics from the major explosive eruptions of Somma-Vesuvius: A review as a tool for distal tephrostratigraphy.* Journal of Volcanology and Geothermal Research, **177**, 1-18.

**Sartori R. (1989).** *Evoluzione neogenico-recente del bacino tirrenico e i suoi rapporti con la geologia delle aree circostanti.* Giornale di Geologia, **51** (2), 1-39.

**Sbrana A., Fulignati P., Marianelli P., Boyce A. J., Cecchetti A. (2009).** *Exhumation of an active magmatic hydrothermal system in a resurgent caldera environment: the example of Ischia (Italy).* Journal Of Geological Society Of London, **166**, 1061-1073.

**Scarpati C., Cole P., Perrotta A. (1993).** *The Neapolitan Yellow Tuff – a large volume multiphase eruption from Campi Flegrei, Southern Italy.* Bulletin of Volcanology, **55**, 343-356.

**Sgrosso I. (1988).** *Nuovi elementi per un più articolato modello paleogeografico nell'Appennino centro-meridionale.* Memorie della Società Geologica Italiana, **41**, 225-252.

**Sgrosso I. (1998).** *Possibile evoluzione cinematica miocenica nell'orogene centro-sud-appenninico.* Bollettino della Società Geologica Italiana, **117**(3), 679-724.

**Sigurdsson H., Cashdollar S., Sparks S.R.J. (1982).** *The eruption of Vesuvius in A.D. 79:reconstruction from historical and volcanological evidence.* American Journal of Archaeology, **86**, 39-51.

**Sigurdsson H., Carey S., Cornell W., Pescatore T. (1985).** *The eruption of Vesuvius in A.D. 79.* National Geographic Research, **1**, 332-387.

**Soricelli G., Schneider G., Hedinger B. (1994).** *L'origine della "Tripolitanian Sigillata/Produzione A" della Baia di Napoli".* Ceramica romana e archeometria: lo stato degli studi. Atti delle giornate di studio (Castello di Montegufoni, Firenze). Quaderni del Dipartimento di Archeologia e Storia delle Arti, Sezione archeologica - Università di Siena. 67-88.

**Steiger M., Asmussen J. (2008).** *Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: the phase diagram  $Na_2SO_4-H_2O$  and the generation of stress.* Geochimica et Cosmochimica Acta, **72**, 4291-4306.

**Stothers R.B., Rampino M.R. (1983).** *Volcanic eruptions in the Mediterranean before A.D.630 from written and archaeological sources.* Journal of Geophysical Research, **88**, 6357-6371.

**Sulpizio R., Zanchetta G., Paterne M., Siani G. (2003).** *A review of tephrostratigraphy in central and southern Italy during the last 65 ka.* Il Quaternario, **16**, 91-108.

**Sulpizio R., Bonasia R., Dellino P., Di Vito M.A., La Volpe L., Mele D., Zanchetta G., Sadori L. (2008).** *Discriminating the-long distance dispersal of fine ash from sustained columns or near ground ash clouds: the example of the Pomice di Avellino eruption (Somma-Vesuvius, Italy).* Journal of Volcanology and Geothermal Research, **177**, 263-276.

- Tibaldi A., Vezzoli L. (1998).** *The space problem of caldera resurgence: an example from Ischia Island, Italy.* Geologische Rundschau, **87**, 53-66.
- Tite M.S., Maniatis Y. (1975).** *Examination of ancient pottery using the scanning electron microscope.* Nature, **57**, 122-123.
- Tite M.S., Kilikoglou V., Vekinis G. (2001).** *Review article: strength, toughness and thermal shock resistance of ancient ceramics, and their influence on technological choice.* Archaeometry, **43** (3), 301-324.
- Topal T., Doyuran V. (1997).** *Engineering geological properties and durability assessment of the Cappadocian tuff.* Engineering Geology, **47**, 175-187.
- UNI EN 12370 (2001).** *Metodi di prova per pietre naturali - Determinazione della resistenza alla cristallizzazione dei sali.* CNR-ICR, Roma, Italia.
- Vezzoli, L. (1988).** *Island of Ischia.* CNR Quaderni de "La Ricerca Scientifica", 114, **10**, Roma, 1-134.
- Vincenzini P., Fiori C. (1977).** *Caratteristiche naturali di argille italiane e correlazione con le proprietà tecnologiche dei prodotti da esse ottenibili.* Ceramurgia, **3**, 119-134.
- Vitale C. (2005).** *L'evoluzione morfotettonica plio-quadernaria del sistema Golfo di Salerno-Piana del Sele-Monti Picentini (Appennino Meridionale).* Tesi di Dottorato in Scienze della Terra, XVII ciclo. Università degli Studi di Napoli Federico II.
- Vitale S., Ciarcia S., Mazzoli S., Iannace A., Torre M. (2010a).** *Structural analysis of an Internal Unit of the southern Apennines (Cilento area, Italy): new constraints on the geodynamic evolution of the Miocene Apennine accretionary wedge.* Comptes Rendus Geoscience, **342**, 475-482.
- Vitale S., Ciarcia S., Mazzoli S., Zaghloul M.N. (2010b).** *Tectonic evolution of the 'Liguride' accretionary wedge in the Cilento area, southern Italy: A record of early Apennine geodynamics.* Journal of Geodynamics, **51**, 25-36.
- Wardlaw N.C., McKellar M. (1981).** *Mercury porosimetry and the interpretation of pore geometry in sedimentary rocks and artificial models.* Powder Technology., **29**, 127-143.
- Washington H.S. (1906).** *The Roman Comagmatic Region.* Carnegie Institution of Washington, **57**, University of Chicago Press, Chicago, 109 pp.
- Whitbread I.K. (1986).** *The characterization of argillaceous inclusions in ceramic thin sections.* Archaeometry, **28**, 79-88.
- Wholetz K., Orsi G., de Vita S. (1995).** *Eruptive mechanism of the Neapolitan Yellow Tuff interpreted from stratigraphic, chemical, and granulometric data.* Journal of Volcanology and Geothermal Research, **67**, 263-290.

**Wilson M.J. (1987).** *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy.* Blackie, Glasgow and London, 308 pp.

**Winkler E.M. (1987).** *Weathering and weathering rates of natural stone.* Environmental Geology and Water Sciences, **9**, 85-92.

**Winkler E.M. (1994).** *Stone in Architecture: Properties, Durability.* Springer-Verlag. 313 pp.

**Winkler H. (1974).** *Petrogenesis of metamorphic rocks.* Ed. Springer-Verlag, New York, 320 pp.

**Wolf. S. (2002).** *Estimation of the Production Parameters of Very Large Medieval Bricks from St. Urban, Switzerland.* Archaeometry, **44** (1), 37-65.

**Zanchetta G., Sulpizio R., Di Vito M.A. (2004).** *The role of volcanic activity and climate in alluvial fan growth at volcanic areas: an example from southern Campania (Italy).* Sedimentary Geology, **168**, 249-260.





## **Ringrazio**

Vincenzo Morra, Alessio Langella, Celestino Grifa, Leone Melluso, Maurizio de' Gennaro, Roberto de' Gennaro, Piergiulio Cappelletti, Fiorenzo Ronga, Vincenza Guarino, Ivana Rocco, Ciro Cucciniello, Fabio Mazzeo, Luigi Franciosi, Abner Colella, Lorenzo Fedele, Pietro Brotzu, Mariano Mercurio, Luigi Papa, Claudia e Annaclaudia, Fabio Graziano, Claudia Belviso.

Stefano Vitale, Sabatino Ciarcia.

Pantaleone De Vita, Enrico Di Clemente, Elisabetta "Torrance" Napolitano, Teresa Acunto.

E inoltre, per le preziose informazioni e il supporto tecnico su ceramica e argilla, i fratelli Massa di Aversa Forni di Sant'Agello, i fratelli De Martino e figli delle fornaci Cotto Rufoli di Ogliara, Francesco di Cresce della Ceramica Vellone di Cascano, Salvatore Insero della cava d'argilla di Piana di Monte Verna, i proprietari e i custodi della cave Moccia, Angelo Rossolino dell'Antica Fornace del Matese.

Ilaria Di Giacomo, Pietro De Ciccio, Antonio Ruggieri "il laurentino" per custodire in maniera inespugnabile i segreti delle argille di Cerreto Sannita.

Lo zio di Camilla, Emanuele Stifano e Valentina Pilerici.

"Peppone" della falegnameria Masullo.

Tutti quelli del Departamento de Mineralogía y Petrología dell'Università di Granada:

Giuseppe Cultrone, Eduardo Sebastián Pardo,

Anna Arizzi, Eduardo Molina, Alicia González Segura, Luis Manuel Ortega Rodríguez, Ana Luque Aranda, Jesús Montes Rueda, Noelia Soto Cuerva, Inés Pascual Molinero.

E anche:

Beatrice De Rosa

Pau e Tano

Alessandro, Miyuky, Tony

Sara, Luca e Lucheddu

Camilla