

Capitolo V

Analisi mineralogiche

Nell'ambito di questo studio sulla ceramica fine, un ruolo importante lo occupano le analisi mineralogiche, le quali hanno permesso di definire con maggiore esattezza quelle fasi minerali che, per le loro minute dimensioni, non erano state individuate al microscopio ottico e di verificare la presenza o meno di possibili fasi di neoformazione permettendo di ipotizzare, quindi, anche le temperature di cottura dei manufatti.

Su alcuni campioni rappresentativi è stata eseguita un'analisi per diffrazione di raggi X (XRD) con il metodo delle polveri, che ha fornito una stima qualitativa e semiquantitativa delle fasi minerali presenti. Prima di poter procedere con l'analisi, i campioni sono stati puliti da eventuali rivestimenti o incrostazioni, ridotti in un mortaio d'Abic, successivamente macinati, in un mortaio d'agata, fino ad ottenere una polvere impalpabile. Una piccola quantità di questa polvere, è stata disposta, con orientazione casuale, su un vetrino, cosparso da un sottile ed omogeneo strato di vasellina e successivamente caricato nello strumento. Purtroppo non è stato possibile applicare il metodo del "caricamento laterale", nonostante esso assicuri una disposizione random delle particelle, a causa delle ridotte quantità di polvere possedute per l'analisi. Infatti, le minute dimensioni di partenza dei campioni, molti dei quali prelevati da pezzi museali e l'impossibilità di prescindere dall'analisi chimica sono le cause dell'esclusione di alcuni reperti, troppo piccoli, dall'analisi mineralogica. Fanno eccezione, per le dimensioni, i campioni provenienti da Siracusa, costituiti da pezzi più grossi rispetto agli altri, per i quali sono stati scelti dei reperti rappresentativi. Il diffrattometro utilizzato è il SIEMENS D5000 (fig.5.1) dotato di un goniometro verticale ed operante in geometria $\theta - 2\theta$. Le misure sono state effettuate alle seguenti condizioni analitiche: radiazione Cu-K α ; filtro di Ni; range angolare 2° a 45° in 2θ ; finestre 1 mm, 0.2 mm, 1 mm; passo di scansione 0.02° in 2θ ; tempo di conteggio 2 sec; tensione applicata 40 kV; intensità di corrente 30 mA.



Fig. 5.1 Diffrattometro modello SIEMENS D5000.

5.1 Minerali di neoformazione

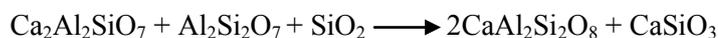
Durante la cottura, nelle ceramiche, avvengono delle reazioni allo stato solido, in condizioni di disequilibrio, che portano, alla nucleazione ed allo sviluppo di fasi di neoformazione in argille carbonatiche (reazioni modali) e talvolta, a variazioni composizionali delle fasi preesistenti (reazioni criptiche) (M.P. Riccardi et al., 1999). Il riconoscimento di tali fasi consente di ipotizzare le temperature di cottura cui è stato sottoposto il manufatto all'interno della fornace. Infatti, il loro sviluppo dipende sostanzialmente dalla temperatura raggiunta, dalla durata del picco massimo ma soprattutto dalla composizione iniziale dell'argilla. In un'argilla ricca in Ca, tali trasformazioni, a bassa temperatura (850°C), sono più evidenti rispetto quelle che avvengono nei campioni poveri in Ca, le quali si verificano solo a temperature molto maggiori (1050°C). In particolare, come descritto da Riccardi et al. (1999), a partire dai 550° C, i grani di calcite si trasformano in aggregati fini e si diffondono nella matrice argillosa. Il carbonato di calcio (CaCO₃) si dissocia in ossido di calcio (CaO) e anidrite carbonica secondo la seguente reazione:



Questo processo continua fino agli 850° C quando, l'ossido di calcio, reagendo con Al₂O₃, SiO₂ e MgO, contenuti nei minerali argillosi della matrice, dà origine al diopside ed alla gehlenite.



A maggiori temperature la gehlenite può reagire con i silicati di Al e la silice dando luogo alla formazione di anortite:



Anche la presenza dell'ossido ferrico (Fe₂O₃), che prende il nome di ematite, è indicativa di temperature di cottura elevate, essenziali al fine di potenziare l'ossido ferroso (FeO) allo stato di ematite. L'atmosfera ossidante, infatti, presente nella camera di cottura della fornace, fa sì che il ferro bivalente, presente nell'argilla, a partire da temperature superiori ai 550° C e fino a 850°C, si ossidi a ferro trivalente.

5.2 Risultati analisi diffrattometrica

Per ciascun gruppo di campioni studiati, sono riportati, di seguito, i risultati ottenuti mediante analisi diffrattometrica, corredati da tabelle riassuntive che forniscono una stima semiquantitativa delle fasi minerali presenti.

5.2 a Gela

I range delle temperature di cottura dei materiali ceramici, stabiliti sulla base del riconoscimento delle fasi di neoformazione, talvolta, in relazione alla composizione delle materie prime, sono soggetti a delle eccezioni. Infatti, un recente studio da noi effettuato (Barone et al. nel 2012), ha dimostrato come, nelle argille ricche in NaCl, cotte in atmosfere riducenti ad elevate temperature, le fasi di neoformazione compaiono già a temperature minori di quelle note in letteratura. Sono stati presi in esame due campioni di argilla di Gela (GE 7A E GE 9A) con caratteristiche mineralogiche e composizionali differenti. Entrambi mostrano una considerevole abbondanza di minerali argillosi (smectite, illite e caolinite), di quarzo, di calcite (minore nel GE 7A) e di feldspati. Inoltre, il campione GE 7A è caratterizzato da elevati contenuti in NaCl, assente, invece, nel GE 9A. Le argille, preparate in provini, sono state cotte a 550° C, 750° C e 900° C per 12h. Successivamente i provini cotti sono stati sottoposti ad analisi XRD (tab. 5.2 a). I dati quantitativi, ottenuti tramite l'analisi Rietweld, hanno evidenziato come, nel campione GE 7A, il processo di decarbonatazione inizia a 750° C seguito dalla formazione di Ca - silicati (diopside e gehlenite). Inoltre, a 550° C, è presente una scarsa quantità di ematite. Al contrario, nel campione GE 9A la formazione dei silicati di calcio inizia a temperature più alte, in accordo con i dati di letteratura, ed è presente una maggiore quantità di ematite.

Sigla	Qz	Ab	Or	Cc	Dol	An	Di	Wo	Hm	Geh	Ms/Il	Hal
GE 7A - 550 °C	31.4	8.46	11.91	12.22	3.02	0	0	0	2.3	0	26.3	4.4
GE 7A - 750 °C	35.4	2.01	0	1.76	0.49	17.1	28.3	5.3	2.2	2	5.5	0
GE 7A - 900 °C	16.2	0	4.3	0	0	23.95	48	7.5	0	0	0	0
GE 9A - 550 °C	52.1	4	3.1	10.9	0	0	0	0	3.4	0	26.5	0
GE 9A - 750 °C	54.3	4.3	3.4	5.2	0	0	0.2	0	3.5	0	22.7	0
GE 9A - 900 °C	39	0	6.03	0	0	29.5	4.9	2.13	5	13.5	0	0

Tab. 5.2 a Risultati analisi mineralogica quantitativa ottenuti attraverso l'applicazione del metodo Rietweld mediante l'ausilio del software Maud. Qz=quarzo, Ab= albite, Or=ortoclasio, Cc=calcite, Dol=dolomite, An=anortite, Di=diopside, Wo=wollastonite, Hm=ematite, Geh=gehlenite, Ms/Il=muscovite/illite, Hal=halite.

Per confermare quanto osservato all'analisi diffrattometrica, sono state effettuate sui provini, presso il Dipartimento di Chimica, in collaborazione con il Prof. Ciliberto, analisi termogravimetriche (TG) e calorimetriche a scansione differenziale (DSC). In particolare, è stato rilevato che, nei campioni GE 7A e GE 9A, il processo di decarbonatazione della calcite inizia a temperature diverse, rispettivamente a 725° C ed 800° C, così come la formazione dei silicati di calcio si ha rispettivamente a 750° C ed 850° C.

Osservando i diagrammi in fig.5.2 a1, è possibile notare che nel campione GE 7A la curva termogravimetrica mostra un flesso a 500° C e 525° C, causato probabilmente dalla formazione e dalla volatilizzazione del Cl, sviluppatosi durante il processo di cottura a spese dell' NaCl presente nel campione. Lo sviluppo di Cl gassoso può provocare, come descritto anche in letteratura (Abbott, 2008), la formazione di composti volatili con il Fe, se l'ambiente è riducente, testimoniata dal ritrovamento di FeCl₃ come sublimato sul tetto e sulle pareti delle fornaci attualmente produttrici di mattoni e tegole a Gela. Questo fenomeno causa la diminuzione dell'ematite ed un conseguente "sbiancamento" superficiale nelle ceramiche. In particolare, l'atmosfera riducente, alle alte temperature, restringe in campo di stabilità di Fe₂O₃, mentre, contestualmente, la calcite e la formazione di diopside assumono minore importanza rispetto a quanto ipotizzato precedentemente in letteratura (Cuomo di Caprio, 2007).

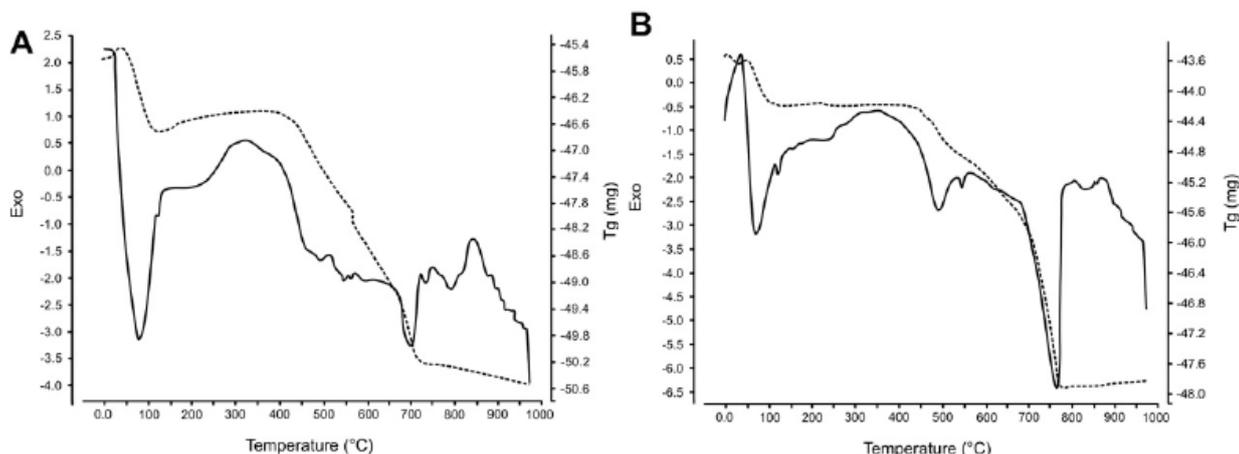


Fig.5.2 a1 Analisi TG e DSC. A) campione GE7A; B) campione GE9A.

Inoltre, sono stati analizzati diciotto reperti provenienti da Gela: dieci rinvenuti nelle tre fornaci studiate ed in Via Meli ed otto frammenti di coppe ioniche. I dati sono stati confrontati con quelli relativi mattoni moderni (GE 1M, GE 2M, GE 3M, GE 4M, GE 5M, GE 6M), mattoni crudi arcaici (GBL 5, GBL 6, GBL 7, GBL 8) e sedimenti argillosi locali (GE 3A, GE 4A, GE 5A, GE 6A e GE 8A). Per quanto riguarda i materiali di fornace, oltre alla presenza costante di quarzo, in molte ceramiche (GE 6, GE 10, GE 12, GE 17, G 32, G 34, G 36 e G 39), sono state identificate fasi di neoformazione quali diopside, gehlenite, ematite ed anortite, che indicano,

secondo Riccardi et al. (1999), temperature di cottura di circa 850 – 900° C. Tuttavia, considerando che alcuni materiali presentavano tracce di “sbiancamento” superficiale, è possibile ipotizzare, che i minerali di neoformazione si siano formati già a temperature più basse (750 – 800° C). Tra quelli analizzati, solo in due campioni (GE 8 e GE 20) è presente calcite mentre sono assenti gehlenite e diopside; per questi si ipotizzano basse temperature di cottura (circa 800° C).

Anche le coppe ioniche, oltre al quarzo ed alla muscovite (eccetto il G 27) presentano, talvolta, quantità discrete di diopside (G 4, G 19, G 27 e G 31), per cui possiamo ipotizzare secondo Riccardi et al. (1999) temperatura di cottura di circa 850-900° C.

Tab. 5.2 a1 Materiali di fornace

Sigla	Qz	An	Di	Geh	I/Ms	Cc
GE 6	xxxx	xx	x	x	-	-
GE 8	xxxx	x	-	-	tr	xx
GE 10	xxxx	xxx	xx	x	-	-
GE 12	xxxx	xx	x	x	-	-
GE 17	xxxx	xx	x	x	-	-
GE 20	xxxx	tr	-	-	-	xx
G 32	xxxx	xx	x	tr	-	-
G 34	xxxx	xx	-	x	-	-
G 36	xxxx	xx	xx	x	-	-
G 39	xxxx	x	tr	tr	-	-

Tab. 5.2 a2 Coppe ioniche

Tipologia	Sigla	Qz	An	Di	Geh	I/Ms	Cc
B2	G 3	xxx	xx	x	-	x	-
B2	G 4	xxx	xx	x	-	x	-
B2	G 12	xxx	xx	x	-	x	-
B2	G 19	xxx	xx	x	-	x	-
B2	G 22	xxx	xx	tr	x	tr	-
B2	G 26	xxx	tr	-	-	tr	xx
B2	G 27	xxx	xx	x	-	tr	-
B2	G 28	xxx	xx	x	-	tr	-
B2	G 30	xxx	xx	x	-	x	-
B2	G 31	xxx	xx	x	-	x	-
B1	G 2	xxx	xx	tr	-	tr	-
B1	G 8	xxx	xx	tr	-	tr	-
B1	G 9	xxx	xx	tr	-	tr	-

Analisi semiquantitativa. Qz=quarzo; An=anortite, Di=diopside; Geh=gehlenite, I/Ms= Illite/muscovite; Cc=calcite. xxxx= molto abbondante, xxx=abbondante, xx= presente, x= scarso , tr=tracce

Relativamente i materiali di confronto, i nostri reperti presentano similitudini con i mattoni moderni, mostrando tuttavia un minor contenuto in diopside.

Tab. 5.2 a3 Sedimenti argillosi campionati a Gela (argille Plio – Pleistoceniche)

Sigla	Qz	Cc	Pl	I-Ms	Ka	Cl	Mont
GE 3A	xxx	xxx	x	tr	x	-	x
GE 4A	xxx	xx	x	x	xx	x	x
GE 5A	xxx	xxx	x	x	xx	-	xx
GE 6A	xxxx	xxx	xx	tr	x	-	-
GE 8A	xxxx	xxx	x	x	x	-	-

Tab. 5.2 a4 Mattoni moderni

Sigla	Qz	Cc	An	Di	Kf	Geh	I/Ms	Hm
GE 1M	xxx	-	xx	xx	tr	x	tr	x
GE 2M	xxx	x	xx	xx	tr	tr	tr	x
GE 3M	xx	tr	x	xx	tr	tr	x	x
GE 4M	xxx	-	x	xx	tr	tr	tr	x
GE 5M	xxx	x	x	x	-	-	tr	-
GE 6M	xxxx	-	xx	xx	tr	x	-	x

Tab. 5.2 a5 Mattoni arcaici crudi di Bosco Littorio

Sigla	Qz	Cc	An	Kf	I/Mont
GBL 5	xxx	xx	x	x	x
GBL 6	xxx	xx	x	x	x
GBL 7	xxx	xx	x	x	x
GBL 8	xxx	xx	x	x	x

Analisi semiquantitativa. Qz=quarzo; An=anortite, Di=diopside; Geh=gehlenite, I/Ms= Illite/muscovite; Cc=calcite; Kf= K-feldspati; I/Mont= illite/montmorillonite. xxxx= molto abbondante, xxx=abbondante, xx= presente, x= scarso , tr=tracce

5.2 b Francavilla

I due reperti analizzati, FRA 7 e FRA 14, presentano composizione mineralogica compatibile a quella riscontrata nei campioni analizzati petrograficamente. Si riconoscono, infatti, i picchi del quarzo, dell'anortite, dell'albite e dell' illite/muscovite. Inoltre, in entrambi i campioni sono presenti alcuni minerali di neoformazione, quali diopside ed hematite.

Sigla	Qz	An	Ab	Di	I/Ms	Hm
FRA 7	xxxx	xxx	xxx	xx	tr	x
FRA 14	xxxx	xx	xx	x	tr	-

Tab. 5f Analisi semiquantitativa. Qz=quarzo; An=anortite, Di=diopside; Geh=gehlenite, I/Ms= Illite/muscovite; Cc=calcite; Hm=ematite. xxxx= molto abbondante, xxx=abbondante, xx= presente, x= scarso, tr=tracce.

5.2 c Adrano

Sono stati analizzati dodici campioni rappresentativi dei gruppi e sottogruppi macroscopici e petrografici di appartenenza. Tutti i reperti presentano composizione mineralogica simile caratterizzata dalla presenza di quarzo come fase dominante, seguito da minerali di neoformazione quali anortite, ematite, diopside, gehlenite cui si associano tracce di miche (muscovite) o illite (tab. 5g).

Campione	Qz	An	I/Ms	Geh	Hm	Di
AD 2	xxxx	xxx	tr	-	xx	x
AD 4	xxxx	xxx	x	-	xx	-
AD 8	xxxx	xx	tr	-	x	-
AD 10	xxxx	xx	x	tr	tr	-
AD 12	xxxx	xxx	tr	-	xx	x
AD 13	xxxx	xxx	-	-	xx	x
AD 18	xxxx	xxx	tr	-	x	xx
AD 19	xxxx	xxx	tr	-	xx	x
AD 21	xxxx	xxx	tr	-	xx	x
AD 22	xxxx	xxx	-	tr	xx	x
AD 23	xxxx	xx	tr	tr	x	x
AD 28	xxx	xxxx	-	-	x	xx

Tab. 5g Analisi semiquantitativa. Qz=quarzo; An=anortite, Di=diopside; Geh=gehlenite, I/Ms= Illite/muscovite; Cc=calcite; Hm=ematite. xxxx= molto abbondante, xxx=abbondante, xx= presente, x= scarso , tr=tracce

5.2 d Siracusa

Sono stati selezionati ed analizzati sei campioni nei quali, oltre alla normale presenza di quarzo, si riconoscono minerali come gehlenite, anortite e diopside che confermano le alte temperature di cottura ($\geq 850^{\circ}\text{C}$ c.) (Riccardi et al., 1999) assunte già petrograficamente sulla base dell'assenza di attività ottica della matrice.

Sigla	Qz	An	Di	Geh	I/Ms	Cc
Sir 50	xxxx	x	-	xx	tr	xxx
Sir 56	xxxx	xxx	x	x	-	xx
Sir 60	xx	xx	xxx	-	-	-
Sir 62	xxxx	x	-	-	tr	x
Sir 66	xxxx	x	-	x	x	-
Sir 69	xxxx	xxx	xx	x	-	-

Tab. 5g Analisi semiquantitativa. Qz=quarzo; An=anortite, Di=diopside; Geh=gehlenite, I/Ms= Illite/muscovite; Cc=calcite. xxxx= molto abbondante, xxx=abbondante, xx= presente, x= scarso , tr=tracce