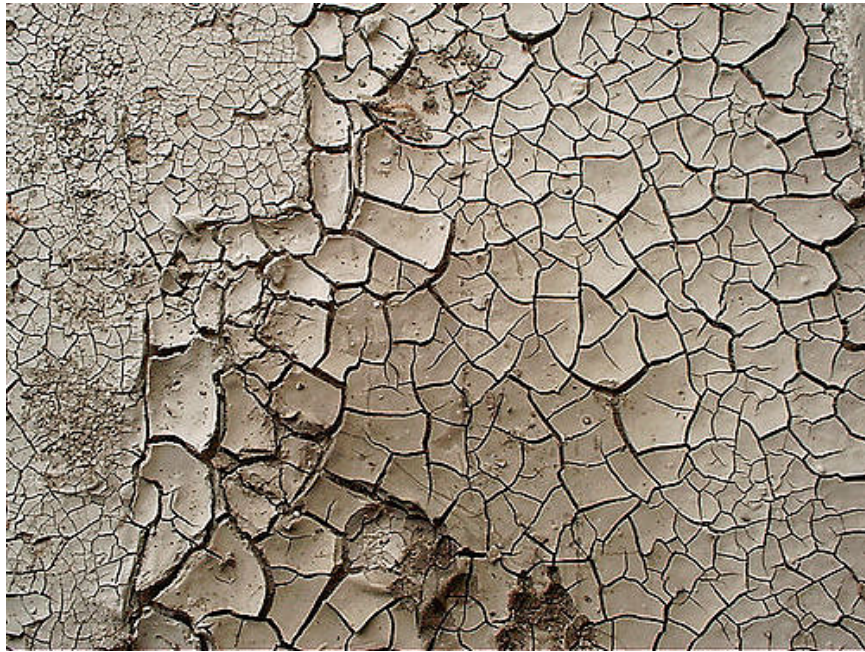


MODULO 2: Dagli ambienti di formazione delle argille alla terracotta.



Ambienti di formazione e di deposizione delle argille

La classificazione mineralogica delle argille

Aspetti mineralogici e geochimici

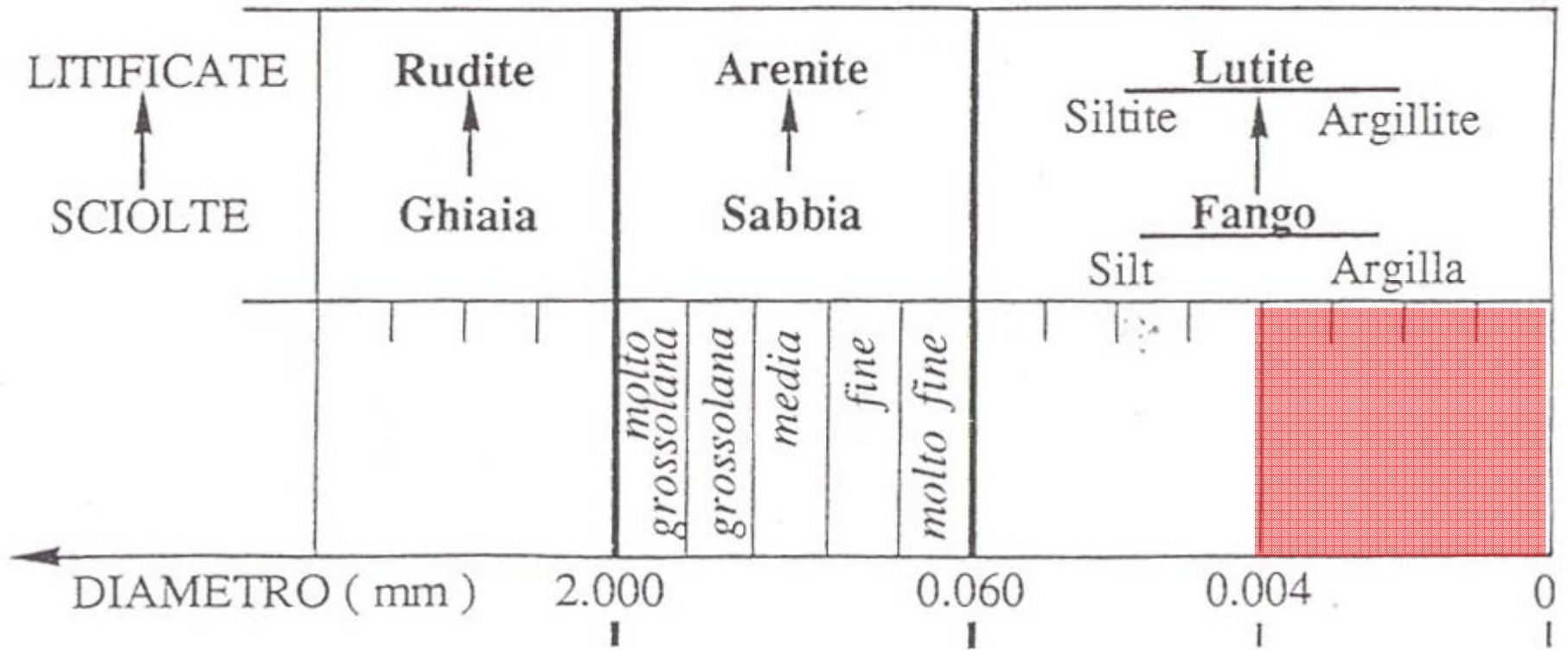
La "tracciabilità" delle argille

La geochimica nei processi di cottura delle argille

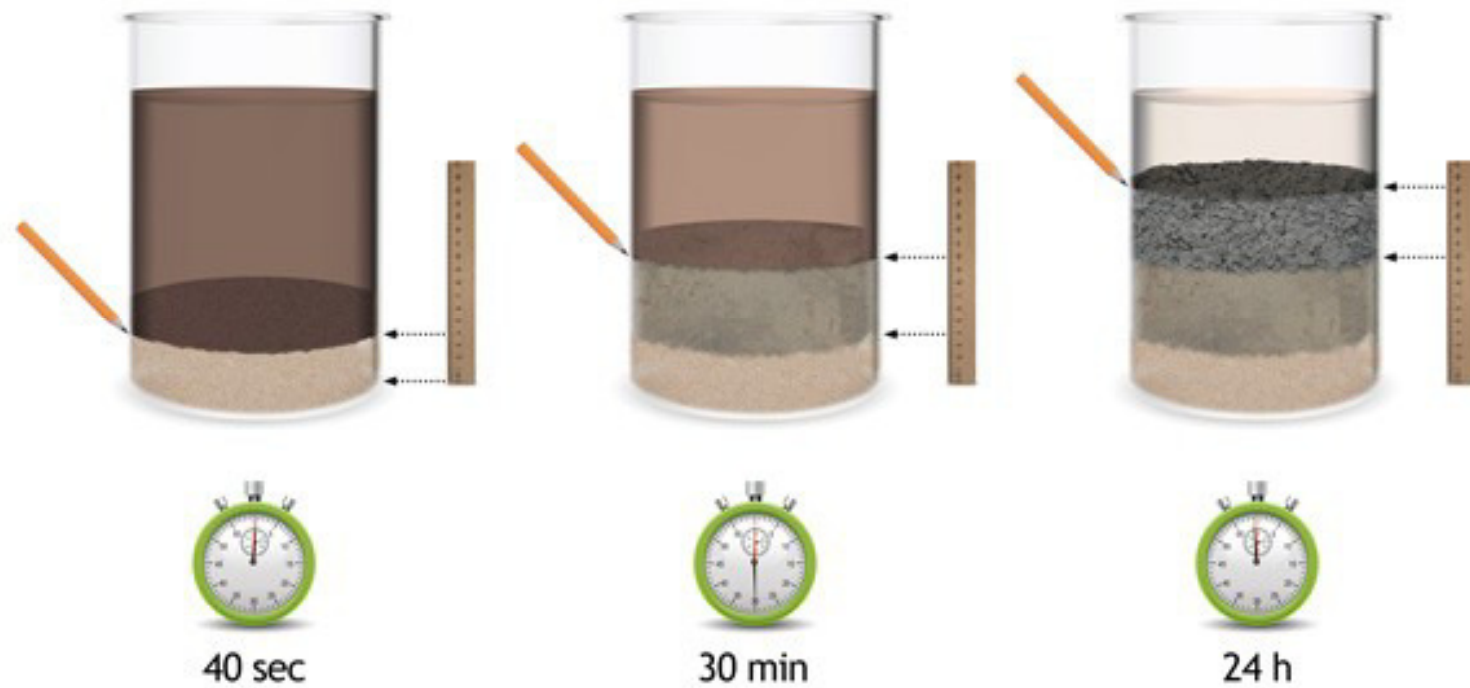
Fondamenti di geochimica applicati ai processi di degrado delle terrecotte

La ceramica 'tecnica'

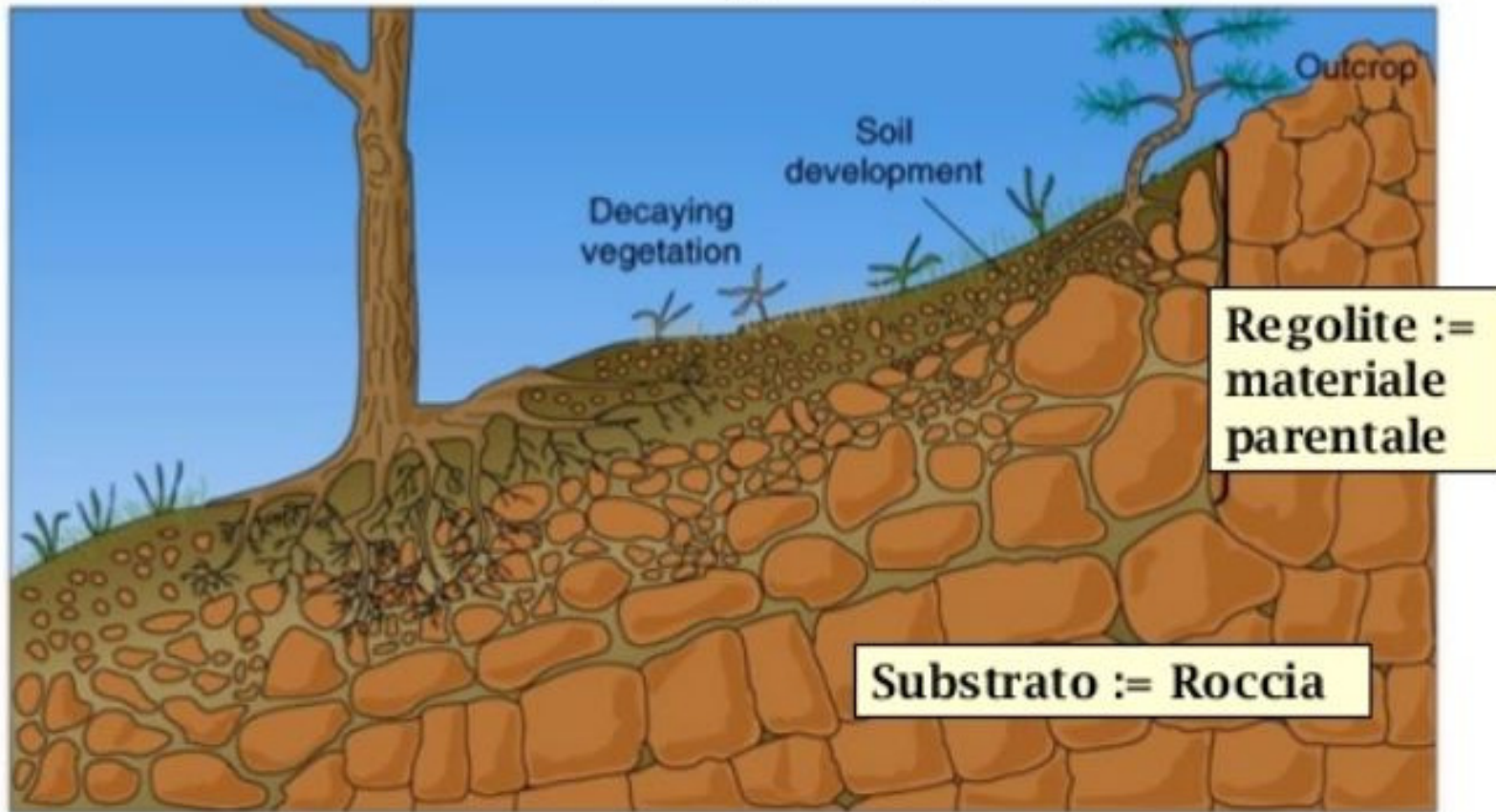
LA SCALA GRANULOMETRICA



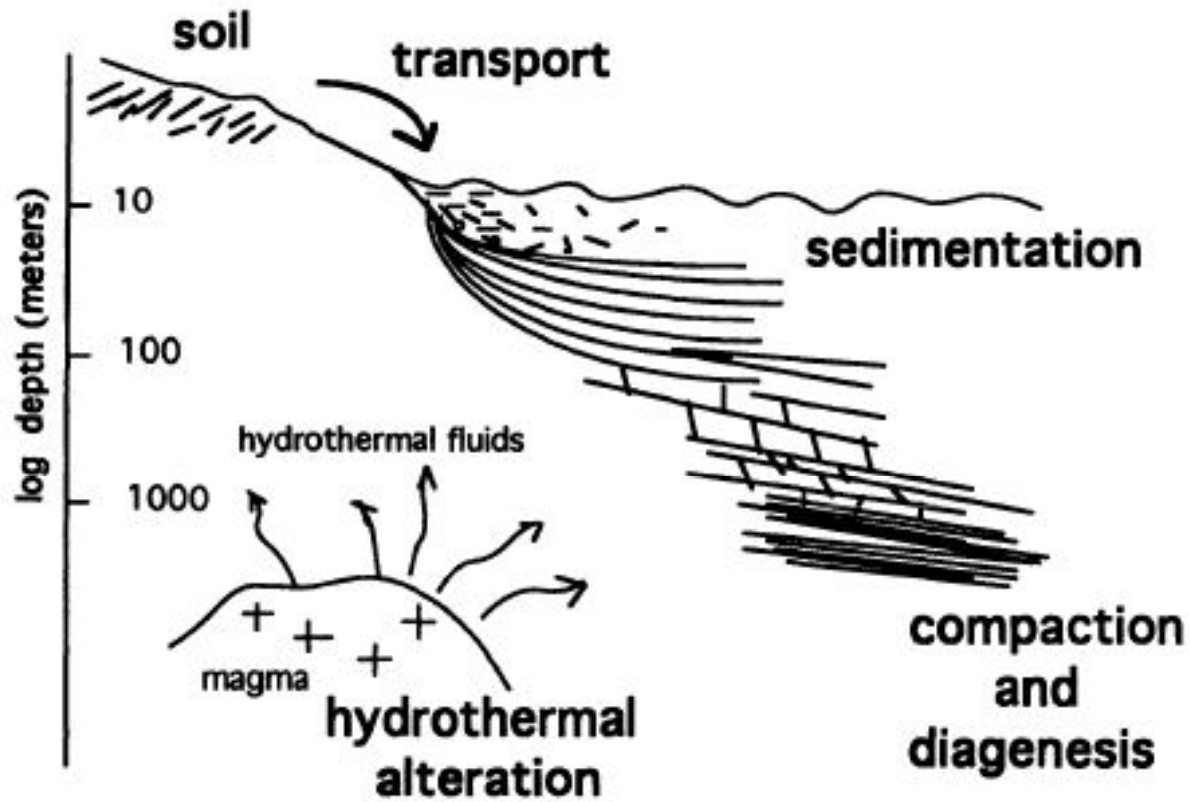
La separazione delle diverse frazioni granulometriche nei suoli



Pedogenesi Substrato/Regolite/Suolo



Il ciclo delle argille alla scala dei tempi geologici



IL MARE PLIOCENICO E LA SEDIMENTAZIONE ARGILLOSA

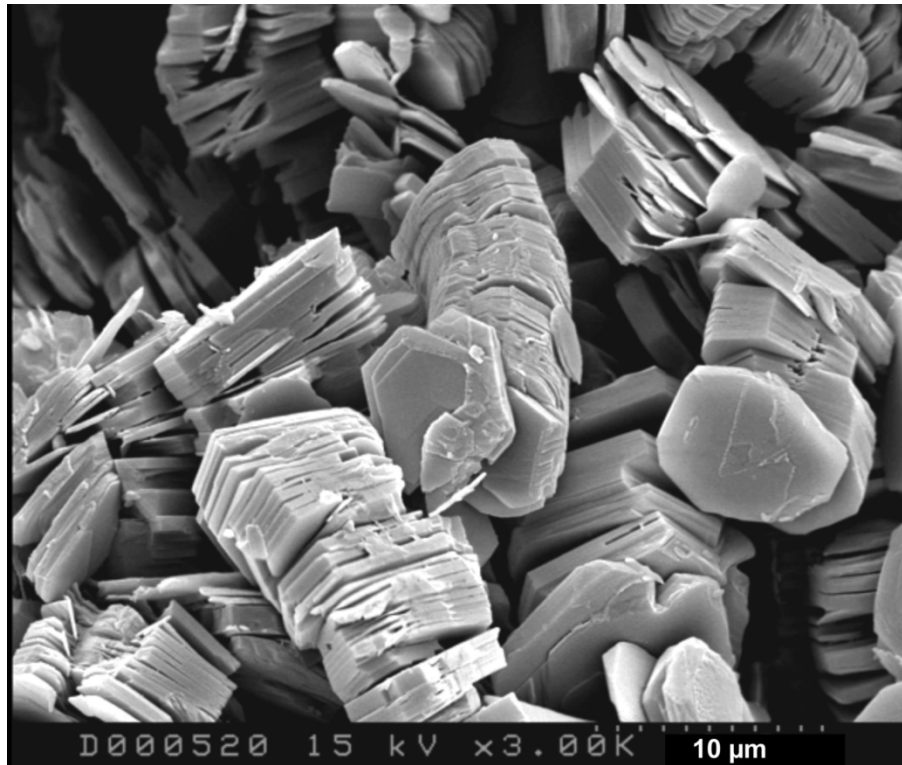
ERA	PERIODO	EPOCA	MILIONI di anni fa
GENOZOICO	QUATERNARIO	OLOCENE	0,01
		PLEISTOCENE	1,8
	TERZIARIO	PLIOCENE	5
		MIOCENE	26
		OLIGOCENE	37
		EOCENE	53
		PALEOCENE	65
MESOZOICO	CRETACEO		144
	GIURASSICO		213
	TRIASSICO		260
PALEOZOICO	PERMIANO		286
	CARBONIFERO		360
	DEVONIANO		408
	SILURIANO		438
	ORDOVICIANO		505
	CAMBRIANO		540
	PROTEROZOICO		2500
ARCHEANO		4600	

Scala geologica.



L'Italia nel Pliocene (5 - 1,8 milioni di anni fa)

I minerali argillosi appartengono al gruppo dei **fillosilicati** (dal greco "phyllo": foglia).
Allumo-silicati idrati con vari cationi (potassio, calcio, magnesio).
Se riscaldati perdono acqua.



Difficili da osservare senza utilizzare la microscopia elettronica (a scansione e a trasmissione), sono state ampiamente studiate mediante diffrazione ai raggi X, la tecnica di indagine fondamentale per la loro identificazione.

L'origine delle argille è legata al processo di idratazione delle rocce silicatiche

Roccia + acqua -----> argilla

(La maggior parte dei) minerali argillosi contiene il gruppo (OH) che ha un ruolo fondamentale nella struttura delle argille

Il 'motore' che guida il processo di 'idratazione' dei minerali silicatici è lo scambio dell H+ con cationi 'mobili' mono- e bi-valenti.



Feldspato + ioni idrogeno = Caolinite+ cationi, solidi e acqua

I cationi più abbondanti sono Na, K e Ca.

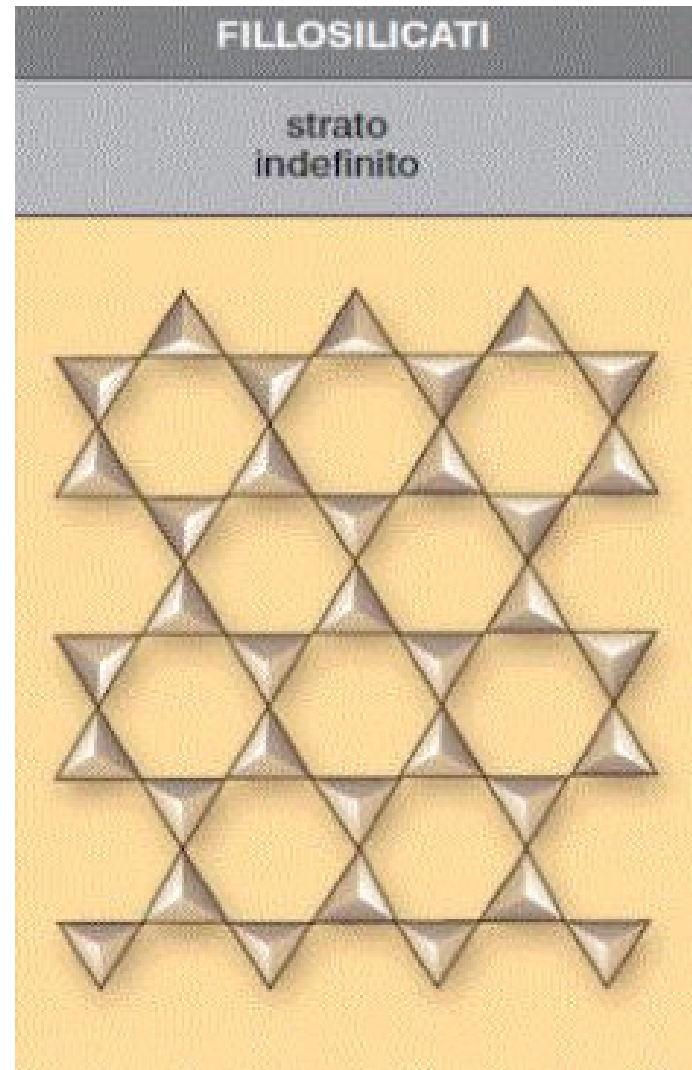
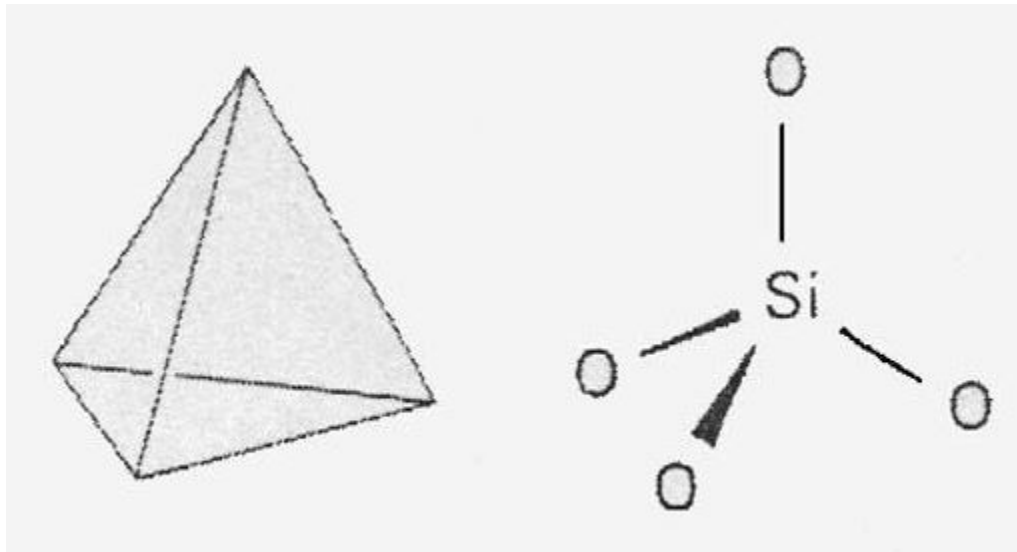
L'origine delle argille è legata al processo di idratazione delle rocce silicatiche

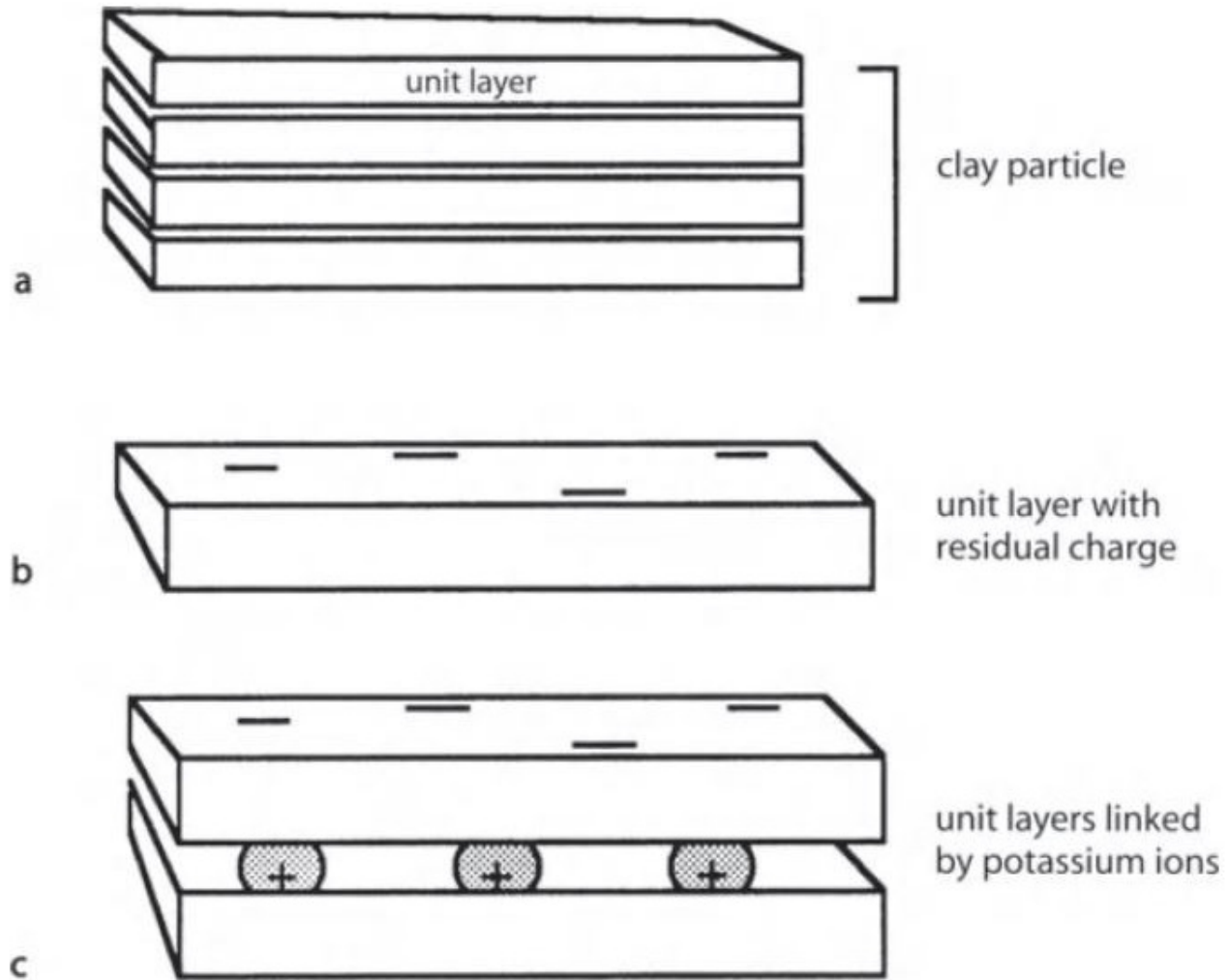
Roccia + acqua -----> argilla

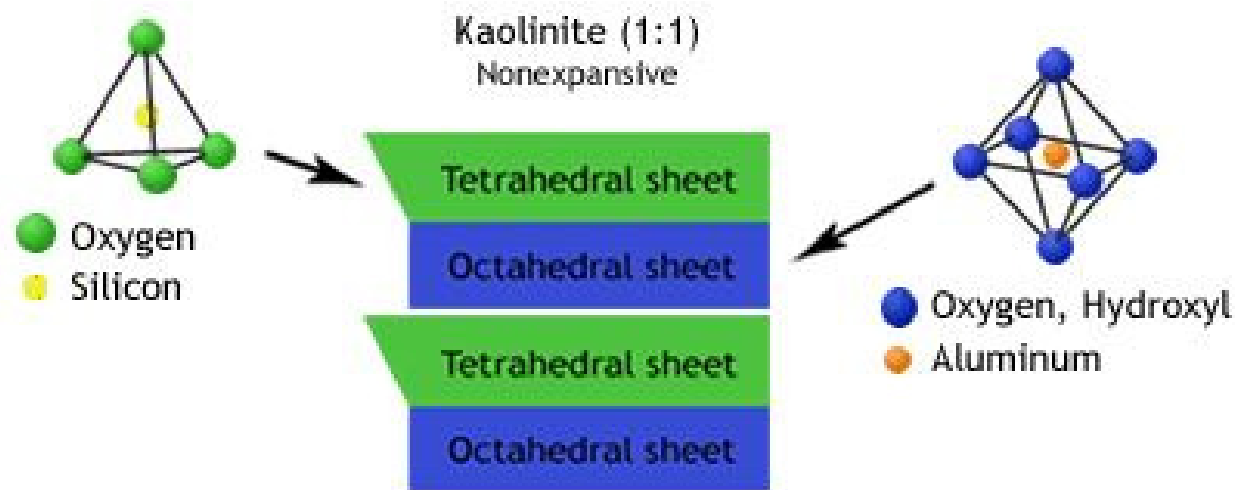
Il processo di formazione delle argille avviene con velocità e intensità diverse in funzione delle condizioni ambientali e, in molti casi, non viene completato prima che l'erosione rimuova il materiale in fase di alterazione.

Le argille sono caratterizzabili per:

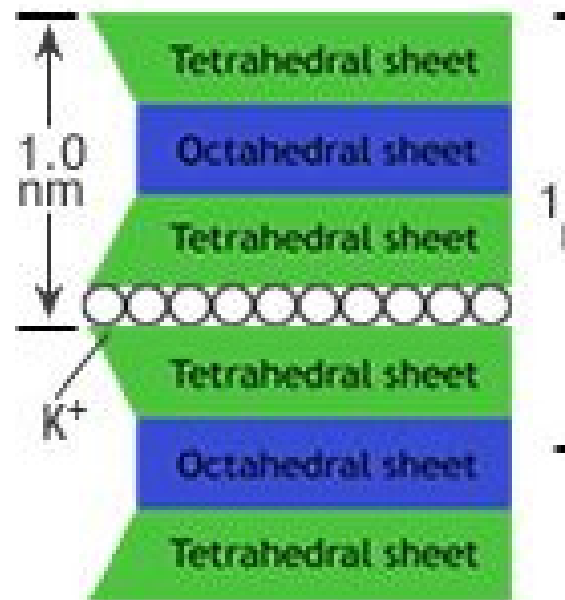
- caratteristiche chimiche
- caratteristiche fisiche
- struttura mineralogica



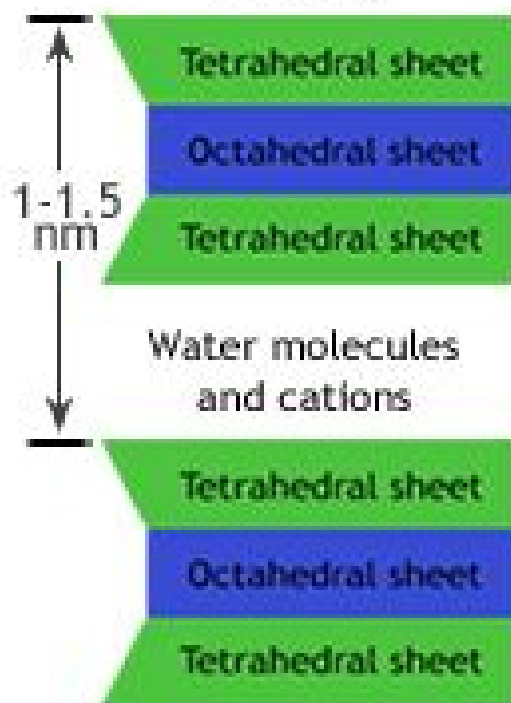




Illite (2:1)
Nonexpansive

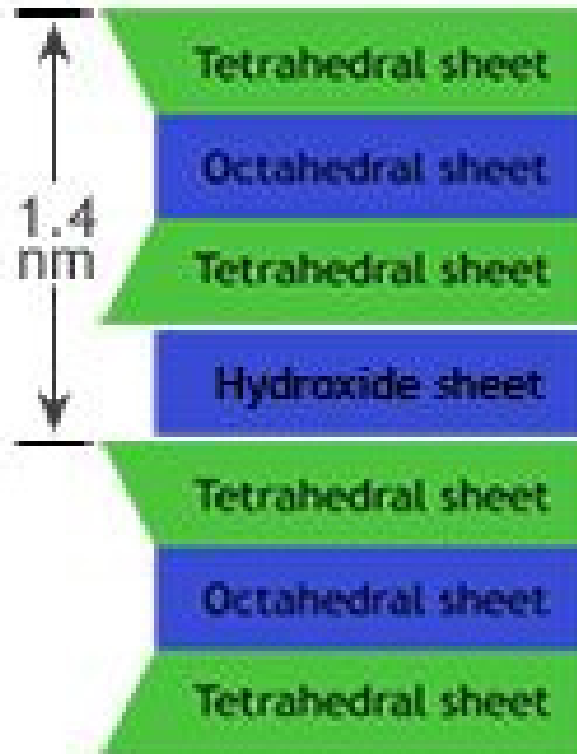


Vermiculite (2:1)
Moderately
Expansive



- - -

Chlorite (2:1)
Nonexpansive



Gibbsite: Prodotto di alterazione molto prolungata in clima umido tropicale (viene lisciviato tutto tranne l'Al).
[Praticamente Al_2O_3]

Caolino: Prodotto di intensa alterazione con rimozione di K.
[SiO_2 ~45%; Al_2O_3 ~37%; K_2O ~1%]

Illite: Prodotto con meno K_2O della muscovite ma più del caolino.
[SiO_2 ~45%; Al_2O_3 ~37%; K_2O ~7%].

Sericite: Assimilabile a muscovite a grana fine.
[SiO_2 ~45%; Al_2O_3 ~38%; K_2O ~12%.]

Montmorillonite: Si forma in ambienti ricchi di Mg, soprattutto per alterazione di cenere vulcanica (tufi) e di rocce basiche.
[SiO_2 ~55%; Al_2O_3 ~18%; K_2O ~0,5%; MgO ~5%.]

Clorite: Si forma in ambienti marini ricchi in Fe. Comune in sabbie marine formate per disfacimento di rocce ignee basiche. Si forma anche per metamorfismo.
[SiO_2 ~25%; Al_2O_3 ~20%; FeO ~40%.

3.3.2 CAOLINITE (roccia: caolino)

Prende nome da KauLing, colline vicino al Fiume Giallo in Cina, con giacimenti di ottima qualità sfruttati da secoli per la produzione della porcellana. In quelle zone il caolino rappresenta il prodotto finale di una lenta e complessa alterazione idrotermale di rocce ricche di feldspati e di altri silicati alluminiferi e relativamente povere di quarzo, ed è rimasto nell'ambiente di origine senza subire rilevanti azioni di trasporto (caolinite in depositi residuali primari). Sono noti anche giacimenti con diversa origine (caolinite in depositi sedimentari o secondari, vedi 2.1.1). Si presenta sotto forma di finissime lamelle traslucide con lucentezza madreperlacea, oppure in aggregati microcristallini, untuosi al tatto, opachi, di colore bianco o anche grigio-giallastro a seconda delle impurezze contenute. La dimensione dei cristalli va dal micron a qualche micron.



Fig. 6. Caolinite: microfotografia al microscopio elettronico a scansione. Vedi disegno della strumentazione del SEM EDS in 19.1

La caolinite è il componente principale della roccia caolino, ma può essere ugualmente presente come componente accessorio in altre rocce sedimentarie detritiche, in particolare nelle argille usate dal vasaio delle quali migliora qualità e prestazioni. Di solito e per tradizione sono chiamate "argille caoliniche" sia i caolini che contengono una forte quantità di altri minerali argillosi e di impurezze, sia le argille a base caolinica non prevalente che in cottura assumono colore bianco, sebbene questi termini non siano appropriati sotto il profilo mineralogico (Finestra II). Dal punto di vista tecnico i differenti tipi di caolino sono distinti a seconda della cristallinità, purezza e grado di bianco.

Oggi importanti giacimenti di caolino sono noti in Gran Bretagna, Spagna, Francia, Germania, ex Cecoslovacchia, oltre naturalmente quelli della Cina. Nel mondo antico giacimenti di argille caoliniche erano conosciuti in Gallia, utilizzati in epoca romana per la produzione della ceramica da fuoco e non solo (5.5).

L'Italia è povera di caolino e soltanto ristretti depositi di argille caoliniche sono stati localizzati in Veneto, Piemonte, Lazio, Sardegna, Toscana, ma di sicura utilizzazione soltanto in epoca moderna. Va da sé che non si può escludere che tali depositi caolinici (e altri ancora) siano stati utilizzati nei secoli passati, ma al momento mancano testimonianze archeologiche sicure. Per l'argilla cao-

Caratteristiche: scarsa plasticità, lavorabilità insufficiente, scarso ritiro all'essiccamento.

Il caolino ha un alto contenuto di allumina da cui deriva elevata refrattarietà (5.5). La granulometria è relativamente poco fine, il basso grado di plasticità ostacola la modellazione al tornio. In Cina, seguendo antiche tradizioni, dopo l'estrazione dalla cava il caolino era sottoposto all'azione chimico-fisica degli agenti atmosferici per una stagionatura di lunga durata, anche di molti anni, cosicché l'esposizione prolungata, la disgregazione e l'ammorbidimento delle zolle permettevano di aumentare la plasticità di quel tanto da permetterne la lavorazione al tornio (6.2).

Il caolino è usato per la modellazione di manufatti raffinati quali la porcellana mediante la tecnica del colaggio. L'impasto caolinico (allo stato \pm fluido) viene colato dentro gli stampi dove si rassoda, rendendo possibile ottenere dei manufatti estremamente sottili: in spessori inferiori a circa 2 mm la porcellana risulta traslucida e suoi massimi pregi sono bianchezza, brillantezza, leggerezza, elevata resistenza alla scalfittura.

3.3.3 MONTMORILLONITE (roccia: bentoniti)

Il nome trae origine dalla città di Montmorillon in Francia ed è stato attribuito nel primo Novecento alle “terre da follone”, usate già nell’antica Roma nelle *fulonicae* per sgrassare la lana e pulire indumenti e tessuti.

La montmorillonite appartiene al gruppo delle smectiti, dal greco *smektikos* (= adatto a purgare) con allusione alla rimarchevole proprietà (chiamata “adsorbimento dei grassi”) di fissare molecole polari presenti nei liquidi con i quali le smectiti vengono a contatto). Si forma principalmente per alterazione di rocce basiche, intrusive ed effusive, e di plagioclasti ricchi di calcio, nonché per decomposizione di vetri e ceneri vulcaniche, in ambiente di formazione idrotermale o sedimentario di clima tropicale. Si presenta sotto forma di masse terrose microcristalline, untuose al tatto, friabili, tenerissime, di colore generalmente biancastro, a volte tendente al grigio-giallastro o anche al verde per impurezze diffuse, masse che hanno la capacità di assorbire grandi quantità di acqua, rigonfiandosi notevolmente. La dimensione dei cristalli è di norma inferiore al micron.

Lo schema strutturale è molto complesso: il reticolo cristallino ha un motivo strutturale a tre strati, T-O-T, ossia uno strato ottaedrico compreso tra due strati tetraedrici, con cationi d’interstrato mono e bivalenti (sodio, magnesio, calcio) che hanno la capacità di circondarsi di un numero variabile di molecole d’acqua (formando l’acqua d’interstrato). Ciò è dovuto a sensibili vicarianze, ad esempio sostituzioni di elementi trivalenti (Al) con bivalenti (Mg), soprattutto nello strato ottaedrico. Ne derivano plasticità molto elevata e ritiro altrettanto forte.

Lo spessore del pacchetto può passare da 12-15Å a circa 30Å. Come già annotato a proposito della struttura cristallina, l'espandibilità è dovuta al forte potere di scambio ionico: i cationi d'interstrato sono facilmente allontanabili e sostituibili anche con molecole organiche polari di grandi dimensioni con le quali la montmorillonite può venire occasionalmente a contatto (ad es. i grassi animali nelle argille da fullone), il che provoca l'aumento dell'ampiezza dell'interstrato.

La montmorillonite è il componente principale della roccia bentonite, presente in grandi quantità in Francia, Germania, Giappone e Stati Uniti. In Italia si trova nel Lazio, in Puglia e in giacimenti minori.

Caratteristiche: plasticità eccessiva, non lavorabile tal quale ai fini ceramici.

La forte plasticità rende viscoso questo minerale che rappresenta la cosiddetta "argilla molto grassa", untuosa al tatto, che si appiccica alle mani del vasaio, impedendo la modellazione sia a mano sia a tornio. Il ritiro durante l'essiccamento è talmente forte da provocare fessurazioni e talvolta rotture vere e proprie.

Può servire come correttivo quando è aggiunta in piccole quantità ad "argille magre", poiché ne accresce lavorabilità e coesione in crudo. Come contropartita negativa comporta un aumento del ritiro.

È spesso presente nelle rocce sedimentarie detritiche e rappresenta un componente delle argille da vasaio delle quali migliora le prestazioni agli effetti della plasticità.

3.3.1 ILLITE (roccia: argille illitiche)

Trae il suo nome dallo Stato dell'Illinois negli U.S.A.

È un minerale argilloso tra i più comuni, abbondante nei sedimenti marini specialmente lontano dalla riva, in bacini oceanici, nei sedimenti fluviali e fluvio-glaciali. Sebbene le ipotesi sull'ambiente di formazione siano varie, si presume che possa essere derivata dall'alterazione di caoliniti, smectiti, feldspati e miche. La sua composizione chimica è affine e derivabile da quella della muscovite, tuttavia una definizione non è semplice in quanto il passaggio del gruppo delle miche verso i minerali argillosi presenta dei confini ancora in discussione e non del tutto accettati dagli studiosi del settore.

Lo schema strutturale è ricavabile da quello della mica, ma con minori quantità di potassio e di silice

Il reticolo cristallino ha un motivo strutturale a tre strati, T-O-T, ossia uno strato ottaedrico compreso tra due strati tetraedrici. Nell'interstrato sono presenti in quantità variabile ioni potassio, talora sostituiti da molecole di acqua. Lo spessore complessivo del pacchetto è 10Å.

Si presenta di preferenza in masse dal colore grigio-verdastro, che si sfaldano con grande facilità. La dimensione dei cristalli è di regola intorno al micron.

Le argille illitiche sono molto abbondanti in tutto il bacino del Mediterraneo, in Italia sono diffuse sia nelle zone prealpine (ad es. le argille ferifere per laterizi della Lombardia e del Piemonte) sia nelle zone appenniniche (ad es. le argille calcaree del Meridione, in particolare in Puglia e in Sicilia).

Caratteristiche: buona plasticità, ottima lavorabilità.

La definizione di "argilla illitica" non esclude la presenza di caolinite, montmorillonite e di altri minerali argillosi minori oltre ai componenti non argillosi. Nell'insieme essi formano una miscela dai rapporti quantitativi molto variabili

Di norma l'argilla contiene calcite (carbonato di calcio): in percentuale sino al 20% assume il nome di "argilla calcarea", "argilla marnosa" o semplicemente "argilla", essendo sottintesa la presenza dei carbonati nell'impasto comunemente usato dal vasaio. Se la percentuale di carbonati aumenta (mentre i minerali argillosi diminuiscono) si passa alle denominazioni di "marna argillosa" e "marna", con termini mutuati dalla geologia

In crudo la colorazione dell'illite può variare dal grigio-verdastro (più o meno chiaro per la presenza di calcite di fine granulometria), al rossastro-bruno (più o meno intenso in presenza di ossidi e idrossidi di ferro molto fini e diffusi uniformemente, ad esempio nelle argille ferruginose da laterizi), al bruno scuro al nero (per la presenza di solfuri di ferro sotto forma di pirite e/o di sostanze organiche in quantità elevata oppure più o meno bituminose).

	argille illitiche	argille caoliniche	argille montmorillonitiche
diffusione in Italia	→ molto comuni	non comuni	non comuni
fondenti nel reticolo cristallino del minerale	→ potassio	assenti	scarsi / rari
granulometria media del minerale	→ ~ 1 μm	~ 1-2 μm	~ 1 μm
calcite (CaCO_3) nell'argilla	→ da scarsa ad abbondante	di regola assente	rara
ossidi e idrossidi di ferro nell'argilla	→ da scarsi ad abbondanti	rari	rari
plasticità	→ buona	insufficiente	molto elevata
lavorabilità	→ ottima	scarsa	non lavorabile tal quale *
tecnica di modellazione	→ a mano / a tornio / da matrice	a tornio **	non lavorabile tal quale *
contrazione di volume (ritiro in crudo)	→ media	scarsa	molto elevata

Zn in Athenian Black Gloss Ceramic Slips: A Trace Element Marker for Fabrication Technology

Marc Walton,^{‡,†} Karen Trentelman,[§] Ilaria Cianchetta,[§] Jeffrey Maish,^{||} David Saunders,^{||}
Brendan Foran,^{||} and Apurva Mehta^{††}

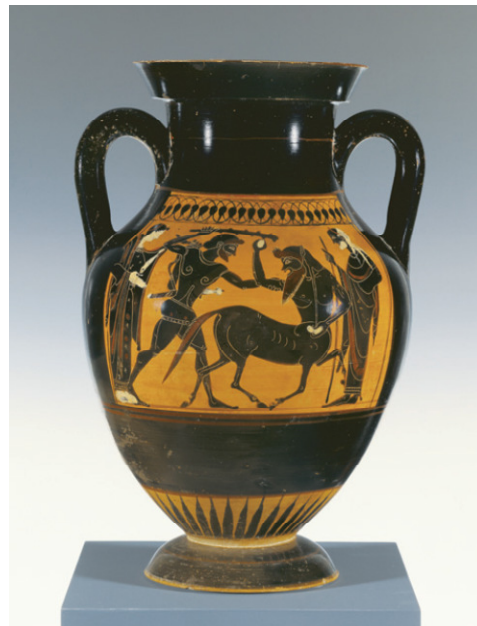
[‡]Northwestern University, 2145 Sheridan Road, Tech K111, Evanston, Illinois 60208

[§]The Getty Conservation Institute, 1200 Getty Center Drive, Suite 700, Los Angeles, California 90049

[†]The J. Paul Getty Museum, 1200 Getty Center Drive, Suite 1000V, Los Angeles, California 90049

^{||}The Aerospace Corporation, 2310 E. El Segundo Blvd., El Segundo, California 90249

^{††}SLAC National Accelerator Laboratory, 2575 Sand Hill Rd., Menlo Park, California 94025



In the late Bronze Age (~1200 B.C.), the ancient Greeks started painting ceramics with dilute **Fe-rich clay slips** that when fired created decorative glossy surfaces with a deep black color.

The art of vase painting reached its technical and aesthetic height during the archaic and classical periods (mid 6th–4th centuries B.C.) with vases produced in the black- and red - figure technique.



In the earlier black-figure technique (starting in the late 7th century B.C.), the figural shapes are blocked out as islands of slip into which decorative details are incised.

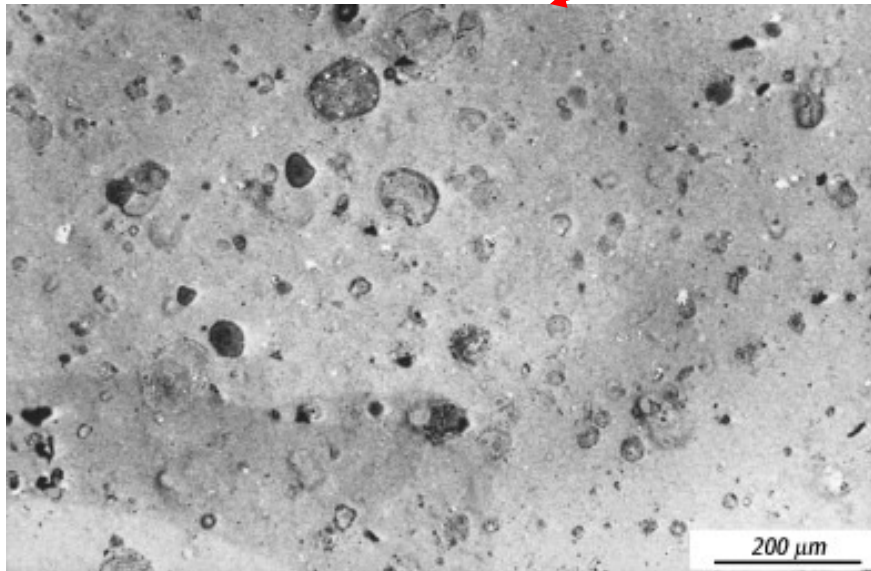


The later red-figure technique (late 6th century B.C.) is the opposite of black figure wherein the figural shapes are outlined by slip and painted lines delineate details.

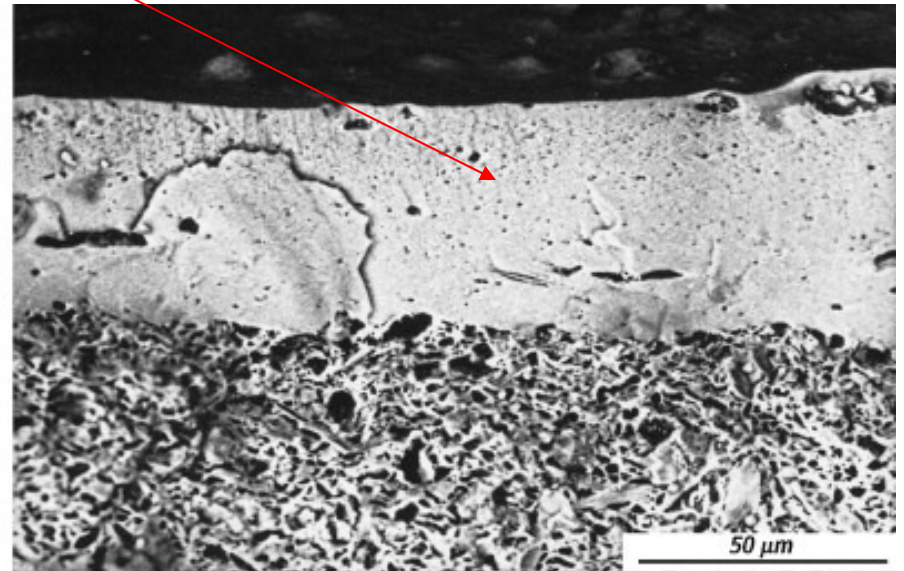


Both techniques involve painting areas with **Fe-rich illite clay** slips, often called glosses due to their final appearance, which turn black upon firing in a reducing atmosphere, while areas not painted remain a buff reddish-orange color

Black gloss

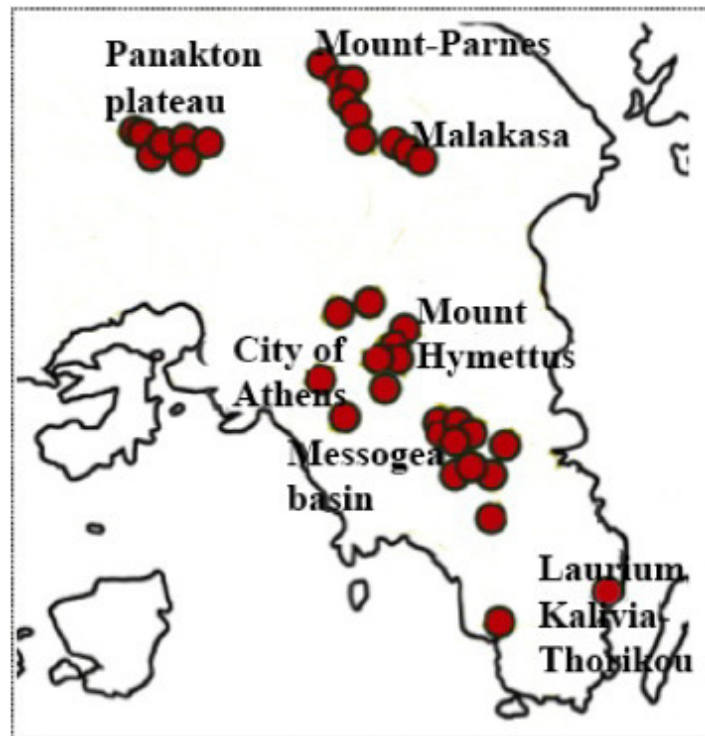


SURFACE



SECTION

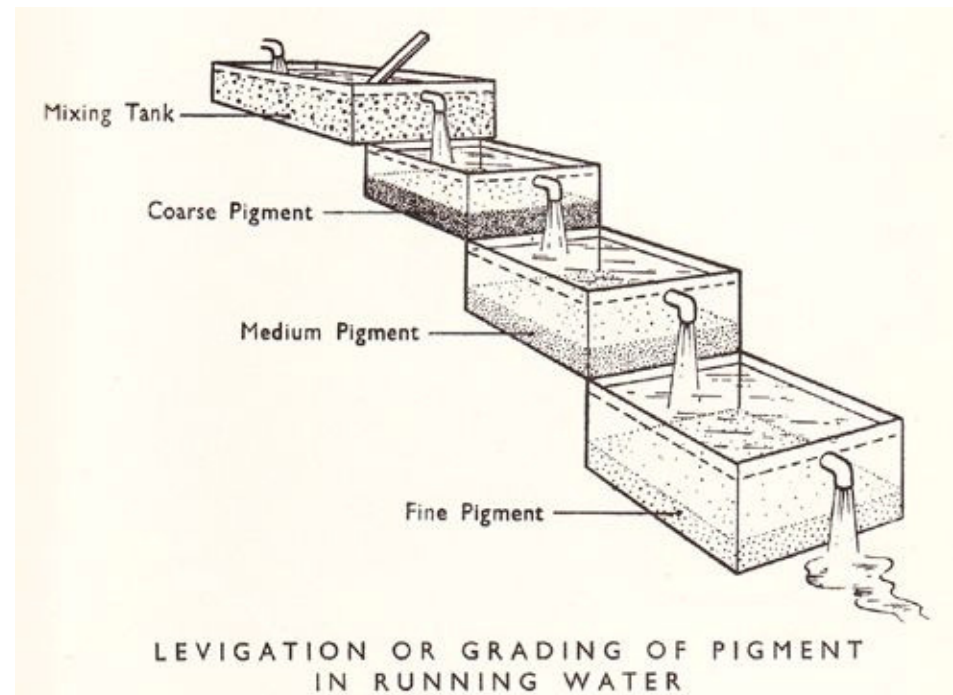
Previous compositional analyses of Athenian fine ware pottery have successfully determined the **geological provenance** of the clay source of the body ceramic to be linked to the Amarousi region just outside modern Athens.



Ferruginous, illitic clay-soils in Attica (da Chaviara & Aloupi-Siotis, 2016)

However, **similar compositional studies aimed at understanding the geological origin of the slip materials have not provided such clear results.**

The **refinement of a clay** into a suitable slip material through a process known as **levigation** likely involved dispersing the clay into large vats of water and allowing the coarse grains to settle to the bottom of the tank, leaving the fine grains suspended in the solution.



Kingery et al. demonstrated that a **black-colored slip could be made from a wide variety of illite clays with slightly different compositions**. Despite the relative ease with which a black gloss could be made, **the composition of Athenian black gloss was sufficiently different from the body that clay levigation alone could not account for the gloss composition**.

Other studies similarly showed that there appears to have been a **standard composition for the black slip material**.

Two possibilities have been posited on how black gloss was produced:

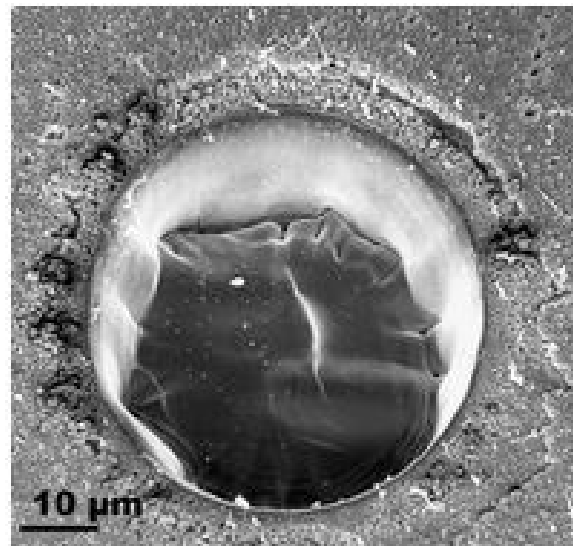
1. **The gloss is derived from the same clay as the body but has been chemically altered during levigation, or**
2. **A special glaze clay which had a unique composition was mined.**

This study was designed to test these two different scenarios.

J. Paul Getty museum accession number	Description	Painter/potter	Approximate date (BC)
76.Ae.104.1.6	Attic Red-figure Oinochoe	Mannheim	Mid 5th Century
85.Ae.470	Attic Red-Figure Cup	Marlay	Mid 5th Century
83.Ae.434.25.3	Falsican (Italian) red figure krater	Del Chiaro	4th Century
86.Ae.54.7	Attic Red-Figure	Kleophrades	Early 5th Century
86.Ae.224.3	Attic Red-figure Skyphos	Kleophrades	Early 5th Century
95.Ae.31.2	Attic Red-Figure Skyphos	Kleophrades	Early 5th Century
87.Ae.82.5	Attic Red-figure Kantharos	Brygos	Early 5th Century
83.Ae.286.22	Attic Red-figure Kylix	Makron	Early 5th Century
90.Ae.36.43	Attic Red-figure Zone Cup	Douris	Early 5th Century
79.Ae.17.6	Attic Red-Figure Kylix	Onesimos	Early 5th Century
83.Ae.430	Attic Red-Figure	Oltos	Late 6th Century
77.Ae.94.1	Attic Red-Figure Kylix	Oltos	Late 6th Century
86.Ae.306.1	Attic Red-Figure	Epiketos	Late 6th Century
77.Ae.7	Attic Red-Figure Mastoid Cup	Andokides	Mid 6th Century
82.Ae.40.52	Attic Black_figure	Unknown	Mid 6th Century
90.Ae.15.2	Attic Black-Figure	BMN	Mid 6th Century
76.ae.92C	Corinthian Black Figure krater	Tydeus	Early 6th Century
80.Ae.5.1.D	Attic Black-Figure Siana Cup	Unknown	Early 6th Century
81.Ae.211.A18	Attic Red-Figure Stamnos	Kleophrades	Early 5th Century

ICP-MS (spettrometria di massa)

Both major and trace element compositions of the slips were determined using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Only the broad washes of black slip material, known as background gloss, were analyzed **in situ** for this study.



If **calcite is present**, this mineral evolves CO₂ at high temperatures creating pore structures that would allow oxygen back into the gloss material, thus oxidizing the Fe color centers from Fe⁺² to Fe⁺³, thereby **producing a red instead of the desired black gloss**.

Levigation alone does not alter the relative amount of calcite in the increasingly finer fractions of clay collected and therefore no depletion in the elements/oxides associated with the calcite phases should be observed if levigation alone was used to produce both the body ceramic and gloss.

Our data, which show a distinct **depletion of calcite-related elements/oxides in the gloss with respect to the body clay**, instead suggests that the **Athenian black glosses were made either from clay specifically mined for its low calcite content or that the raw material was treated in some manner to preferentially remove the calcite phases**.

One possible way to remove calcite from clay is to **treat the material with a mild acid**.

The use of **acid in the fabrication of the glosses** is supported by our finding of elevated levels of Zn in the black gloss.

Plinio Il Vecchio - Naturalis Historia - Liber Xxxiv - 31

*Misy aliqui tradiderunt fieri exusto lapide in scrobibus, flore eius luteo miscente se ligni pineae favillae. Re vera autem e supra dicto fit lapide, concretum natura discretumque vi, optimum in Cypriorum officinis, cuius notae sunt friati aureae scintillae et, cum teratur, harenosa natura sine terra, **chalcitidi similis**. hoc admiscent qui aurum purgant.*

[121] Alcuni hanno tramandato formarsi il misy da un minerale bruciato nelle fosse, col sue fiore giallo mescolato alla cenere del legno di pino. In realtà poi si forma dal minerale sopra detto, rappreso per natura e frantumato con forza, ottimo nelle officine dei Cipriotti, di questo sminuzzato le caratteristiche sono le scintille dorate e, quando sia tritato, una natura sabbiosa senza la terra, simile alla calcite. Lo mescolano quelli che puliscono l'oro.

Mysi

il solfato di rame (idrato), CuSO_4 , è di colore azzurro intenso (*vetriolo azzurro o di Cipro o di Venere o copparosa azzurra*) mentre il solfato di ferro (idrato), FeSO_4 , è di colore verde azzurro (*vetriolo verde o romano o marziale o copparosa verde*).

Il vetriolo di rame che il vetriolo di ferro erano conosciuti ed utilizzati sin dal 2000 a.C., e poi dagli Egizi e dai Greci, anche se certamente non sotto questo nome. È nel I secolo dopo Cristo che Plinio il Vecchio, nella sua *Historia Naturalis*, menziona la sostanza *vetriolo* e ne descrive l' estrazione *dalle acque ramifere*: lavorando le acque meteoriche che attraversavano le mineralizzazioni a solfuri misti (*acque di lisciviazione naturale*), i Romani producevano un solfato di rame ricco di ferro da cui veniva ricavato un inchiostro che veniva chiamato **ATRAMENTUM** (per i greci, $\chi\alpha\lambda\kappa\alpha\nu\theta\omicron\nu$ > **chalcathon**).

La presenza di valori anomali di Zn nella vernice nera è legata agli ambienti di estrazione dei solfuri! Da questi minerali si otteneva una soluzione acida in grado di dissolvere il carbonato di calcio presente naturalmente nelle argille!

One explanation for the observed high levels of Zn is that the black gloss clay is derived from a single source located near a mine, such as Lavrion in Greece, where extractive metallurgy of silver from zinc sulfide deposits has contaminated the clay.

However, given that black gloss produced in workshops in Corinth and Ancient Italy also have this same trace element signature, a single unique source for the gloss material seems unlikely given the extreme expense and trade impediments to transport local Athenian clay long distances.

Instead, we hypothesize that ceramic workshops around the Mediterranean were sharing clay refinement methods that would imprint the gloss material with the observed trace element characteristics. The elevated Zn values are therefore attributed to the acid treatment of the clay with Pliny's vitriol, which would serve to induce flocculation and remove remaining CaCO_3 that, if present, would prevent the gloss from turning black in color during firing.

