

# GEOCHIMICA ED ARCHEOLOGIA

## Lezione 14

Gianluca Sottili

AA 2021-22

## Effetti dell'ambiente di conservazione sulle caratteristiche chimico-fisiche delle ceramiche

Il processo di degrado di una ceramica archeologica dipende dalle **caratteristiche chimico-fisiche del materiale costitutivo** (composizione chimica e mineralogica del corpo ceramico, porosità, metodo e condizioni di cottura), dall'**uso del manufatto** e dall'**ambiente** di conservazione (suolo, depositi vulcanici, detriti antropogenici, cavità sotterranee, acqua marina, acqua dolce).

- Ambiente lacustre
- Ambiente marino
- Suolo
- Ambiente museale (!)

L'acqua è la maggior responsabile del processo di degrado fisico e chimico.

Processi fisici legati alla presenza di acqua:

**Abrasione e consumo** (nel caso di drenaggio veloce)

**Cavillatura**, ossia il reticolo di microfessurazioni che sono presenti nel rivestimento ceramico, in alcuni casi già presente nella fase di raffreddamento dopo la cottura, aumenta quando l'umidità determina l'espansione del corpo ceramico.

**Fratturazione crioclastica**, dovuta all'espansione dell'acqua liquida presente nei pori della ceramica per effetto delle gelate.

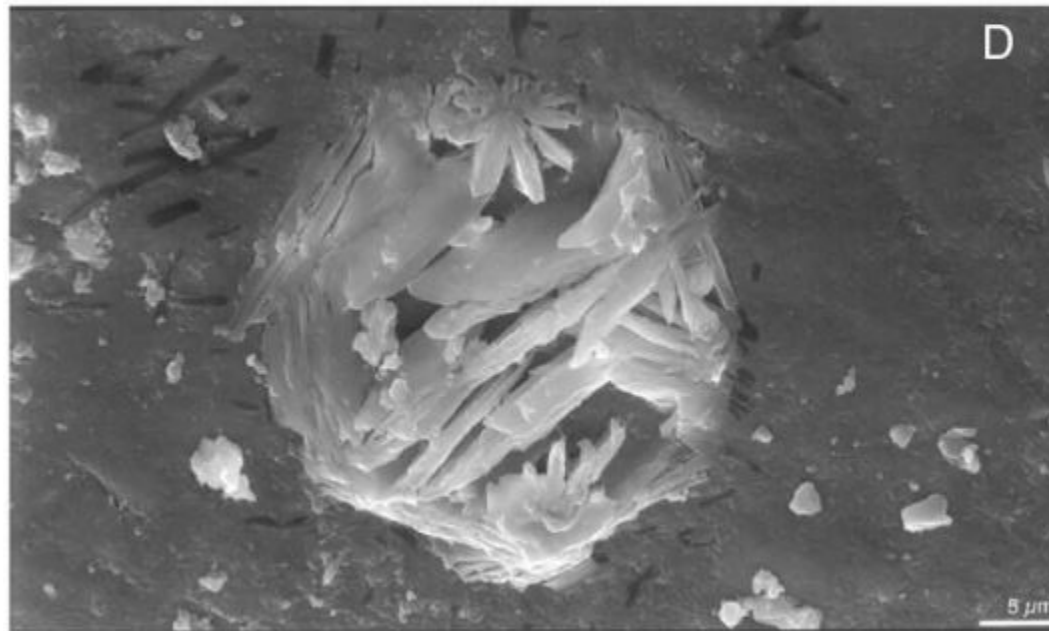
L'acqua è la maggior responsabile del processo di degrado fisico e chimico.

Processi chimici legati alla presenza di acqua:

**Riargillificazione** legata all'assorbimento di acqua (reidratazione) nelle frazioni meno resistenti (poco cotte) dei manufatti. Le ceramiche preistoriche, per la modalità di cottura che non determina una completa trasformazione chimica dell'argilla, sono le più suscettibili di riargillificazione.

**Dissoluzione** di sali presenti nella terracotta. Fenomeno che può avvenire in presenza di acqua acida circolante nel terreno, per dissoluzione e asportazione delle inclusioni calcaree. L'iridescenza negli smalti può derivare dalla dissoluzione degli elementi alcalini (sodio e potassio) dello smalto da parte dell'acqua.

**Precipitazione** di sali portati in soluzione dall'acqua nei pori delle terrecotte; la precipitazione e la cristallizzazione esercitano una pressione considerevole nei pori disgregando il materiale dalla superficie verso l'interno. Tra i sali solubili più comuni ci sono i cloruri, i solfati e i nitrati (cloruri spesso associati agli ambienti marini, i nitrati e i fosfati spesso derivanti dalla decomposizione di sostanze organiche). Negli ambienti ipogei si può avere la precipitazione di patine anche consistenti di carbonato di calcio. Incrostazioni brune o bruno rossastre di ferro o di manganese possono formarsi sulla superficie delle ceramiche.



**Salt efflorescence on pottery in the Athenian Agora: A closer look (Paterakis & Steiger, 2015)**

## Lo “stato di equilibrio” di un manufatto ceramico

In genere, dopo una fase di rapido degrado iniziale, raggiunge quello che viene definito uno **stato di equilibrio** con l’ambiente di rinvenimento.

Le **azioni di messa in luce e recupero** determinano una brusca variazione delle condizioni chimiche e fisiche in cui si trova l’oggetto determinando delle sollecitazioni che spesso ne compromettono l’integrità.

Inoltre, le possibili alterazioni chimiche e fisiche prodotte dalle operazioni di recupero possono **compromettere la possibilità di condurre alcune tipologie di ricerche archeometriche** (v. oltre).

È fondamentale che sin dall’atto del rinvenimento si operi seguendo alcune procedure (nella maggior parte dei casi anche piuttosto banali), per **impedire effetti negativi sui manufatti**.

Un **esame diagnostico preliminare** a campione aiuta a identificare il tipo di degrado presente, le sue cause e la sua estensione.

**ALTERATION PROCESSES OF POTTERY IN  
LAGOON-LIKE ENVIRONMENTS\***

M. SECCO,<sup>1</sup> L. MARITAN,<sup>1</sup> C. MAZZOLI,<sup>1,2</sup> G. I. LAMPRONTI,<sup>1,3</sup> F. ZORZI,<sup>1</sup>  
L. NODARI,<sup>4</sup> U. RUSSO<sup>4</sup> and S. P. MATTIOLI<sup>5</sup>

<sup>1</sup>*Department of Geosciences, University of Padova, Via Gradenigo 6, I-35131 Padova, Italy*

<sup>2</sup>*Institute of Geosciences and Georesources, CNR—Padova, Via Gradenigo 6, I-35131 Padova, Italy*

<sup>3</sup>*Department of Chemistry ‘G. Ciamician’, University of Bologna, Via Selmi 2, I-40126 Bologna, Italy*

<sup>4</sup>*Department of Chemical Sciences, University of Padova, Via Marzolo 1, I-35135 Padova, Italy*

<sup>5</sup>*Department of Archaeology, University of Padova, Piazza Capitaniato 7, I-35139 Padova, Italy*



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

**SciVerse ScienceDirect**

Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 2031–2042



[www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc](http://www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc)

## Archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments: Influence of firing temperature on salt crystallization decay

Paula López-Arce<sup>a,\*</sup>, Ainara Zornoza-Indart<sup>a</sup>, Luz Gomez-Villalba<sup>a</sup>,  
Elena Mercedes Pérez-Monserrat<sup>a</sup>, Mónica Alvarez de Buergo<sup>a</sup>,  
Gustavo Vivar<sup>b</sup>, Rafael Fort<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Instituto de Geociencias IGEO (CSIC,UCM), C/José Antonio Nováis 2, 28040 Madrid, Spain*

<sup>b</sup> *Centre d'Arqueologia Subaquàtica of Catalunya, Pedret, 95, 17007 Girona, Spain*

Received 13 January 2013; received in revised form 11 March 2013; accepted 12 March 2013

Available online 30 March 2013





Contents lists available at [ScienceDirect](#)

## Corrosion Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/corsci](http://www.elsevier.com/locate/corsci)



### Research into water-soluble salts in efflorescent pottery during long-term storage in a museum



Pujun Jin<sup>a,\*</sup>, Weiqiang Zhang<sup>a,\*</sup>, Quanjun Wang<sup>b</sup>, Xiaogang Yang<sup>c</sup>, Sheng Sun<sup>d</sup>, Xiaopan Fan<sup>e</sup>, Bin Li<sup>f</sup>

<sup>a</sup> School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710069, PR China

<sup>b</sup> Longxian County Museum, Baoji 721200, PR China

<sup>c</sup> Chongqing Cultural Heritage Research Institute, Chongqing 410015, PR China

<sup>d</sup> Anhui Architecture University, Hefei 230022, PR China

<sup>e</sup> China Three Gorges Museum in Chongqing, Chongqing 400015, PR China

<sup>f</sup> Emperor Qin's Terra-Cotta Warriors & Horses Museum, Xi'an 710600, PR China

# **The development of dairying in Europe: potential evidence from food residues on ceramics**

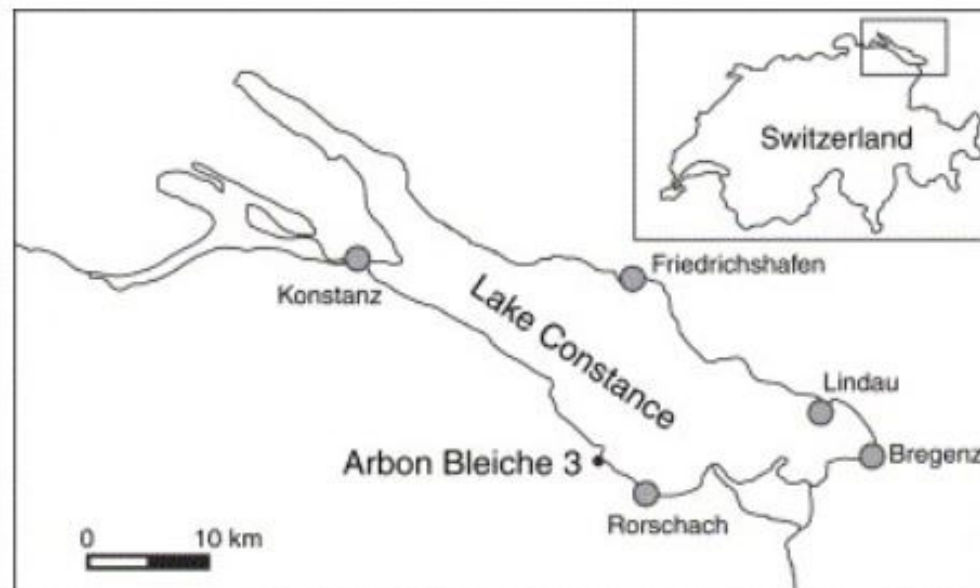
**Oliver E. Craig**

Institute of Fossil Fuels and Environmental Geochemistry, Newcastle University, UK  
o.e.craig@ncl.ac.uk



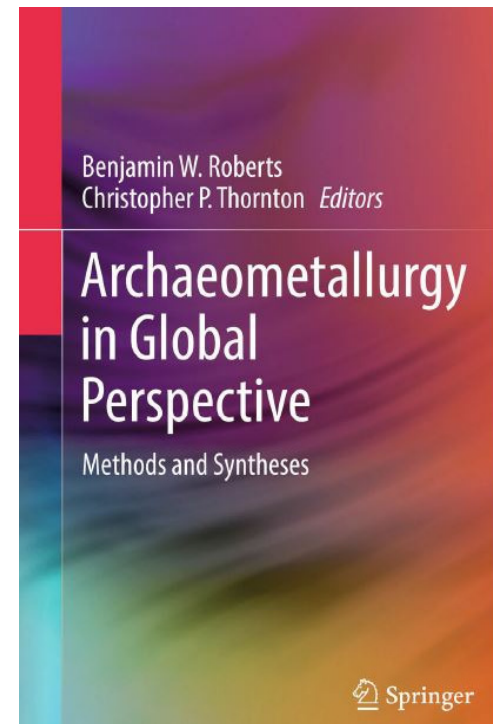
## Chemical analyses of organic residues in archaeological pottery from Arbon Bleiche 3, Switzerland – evidence for dairying in the late Neolithic

Jorge E. Spangenberg <sup>a</sup>  , Stefanie Jacomet <sup>b</sup>, Jörg Schibler <sup>b</sup>



## Chapter 6 Technical Ceramics

Marcos Martín-Torres and Thilo Rehren



## ANALISI DELLE CERAMICHE TECNICHE

- Descrizione e analisi macroscopica
- Analisi chimiche 'bulk'
- Microscopia e microanalisi
- Analisi dei residui metallurgici su ceramica

## Descrizione e analisi macroscopica delle fornaci in terracotta

Il modello e la geometria delle fornaci (profilo, dimensioni, sistemi di alimentazione dell'aria -forzata vs. naturale- e modalità di rimozione delle scorie) può fornire gli elementi preliminari per comprendere la scala di produzione, la tecnologica e le tradizioni tecnologiche di un determinato contesto.



Fornaci per la fusione del ferro in Zimbabwe.

## Descrizione e analisi macroscopica dei crogioli in terracotta

Il design dei crogioli è stato spesso fortemente limitato dall'uso previsto. Così, la tipologia dei crogioli riflette la loro funzione pur essendo influenzata dalle tradizioni culturali.

Esistono due tipi fondamentali di crogioli in base alla tecnica di riscaldamento.

Fino alla tarda Età del Ferro in Eurasia, i crogioli furono quasi esclusivamente riscaldati dall'interno.



Vista dall'alto e in sezione di un crogiolo per la fusione del rame (Qantir - Egitto, Età del Bronzo)

I crogioli, in seguito, venivano spesso riscaldati dall'esterno o collocati direttamente in un letto di carbone o riscaldati indirettamente attraverso irraggiamento e aria calda. La loro forma tipica è quella di vasi profondi con un'apertura relativamente stretta, spesso accentuata da un beccuccio

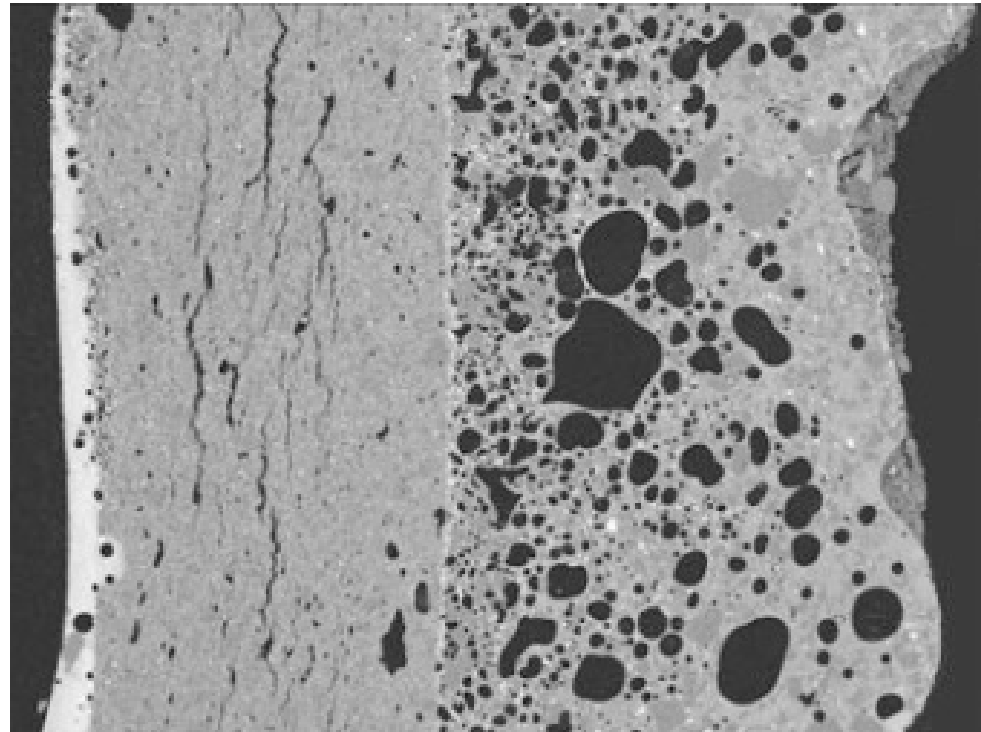


Crogiolo medievale (Inghilterra)



I crogioli con profili o coperchi chiusi sono indicativi di reazioni che richiedono atmosfere riducenti o la lavorazione di metalli volatili come lo zinco o l'ottone (dove la forma chiusa aiuta a ridurre al minimo le perdite di metallo attraverso l'evaporazione). I crogioli con profili aperti e poco profondi sono caratteristici dei processi di cospellazione per la separazione di argento dal piombo.

Immagine al SEM di una sezione sottile di un crogiolo di epoca Romana (Xanten, Germania) che mostra uno strato ricco di piombo che aderisce alla superficie interna, uno strato centrale fatto di ceramica relativamente refrattaria e uno strato esterno di argilla meno refrattaria fortemente vetrificato e vescicolato.



## Analisi chimiche 'bulk'

Stabilire "un'impronta" chimica che consenta di collegare l'oggetto alla tecnica metallurgica utilizzata o all'origine geologica dei materiali.

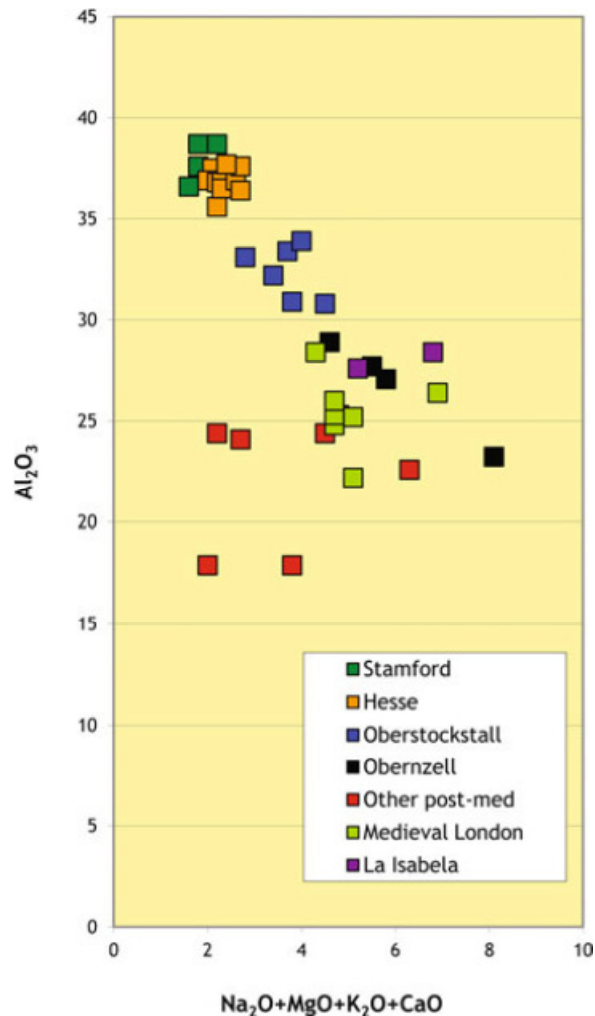
- Spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente - Inductively coupled plasma spectrometry (ICP)
- Analisi per attivazione neutronica Neutron activation analysis (NAA)
- Fluorescenza ai raggi X - X-ray fluorescence (XRF)

Questi metodi analitici forniscono informazioni sull'idoneità o meno dell'argilla (e della ceramica che ne deriva) per la funzione richiesta, poiché **la refrattarietà è una conseguenza diretta della composizione chimica e mineralogica dell'impasto.**

Informazioni preziose sul **grado di standardizzazione** nella scelta o nella fornitura di ceramiche tecniche hanno messo in evidenza dal tardo Medioevo - primo Rinascimento centri altamente specializzati per la produzione di ceramica tecnica.

La **refrattarietà** delle ceramiche mediante **analisi chimica 'bulk'**:

le ceramiche con livelli di allumina più elevati sono più resistenti al calore, mentre alti livelli di altri ossidi come calce (CaO), soda (Na<sub>2</sub>O) o potassa (K<sub>2</sub>O) riducono la refrattarietà della ceramica.



Refrattarietà di diversi gruppi di crogioli dalla loro analisi chimica.

Ceramiche con un maggiore contenuto di allumina e minore contenuto di alcali sono più resistenti al calore.

## MICROSCOPIA E MICROANALISI

L'esame della ceramica tecnica mediante microscopia ottica ed elettronica è estremamente utile e fornisce dati indispensabili per le successive analisi microanalitiche.

La microscopia ottica (a luce riflessa o trasmessa) è utile per determinare la natura, l'abbondanza, le dimensioni e la distribuzione di eventuali inclusioni naturali o artificiali presente nell'impasto della ceramica tecnica.

Tra le inclusioni che migliorano notevolmente la resistenza agli shock termici e la tenacità del vasi (tempere) vi è il quarzo (spesso nella forma di sabbia), che, come minerale altamente refrattario, migliora anche la stabilità termica delle ceramiche.

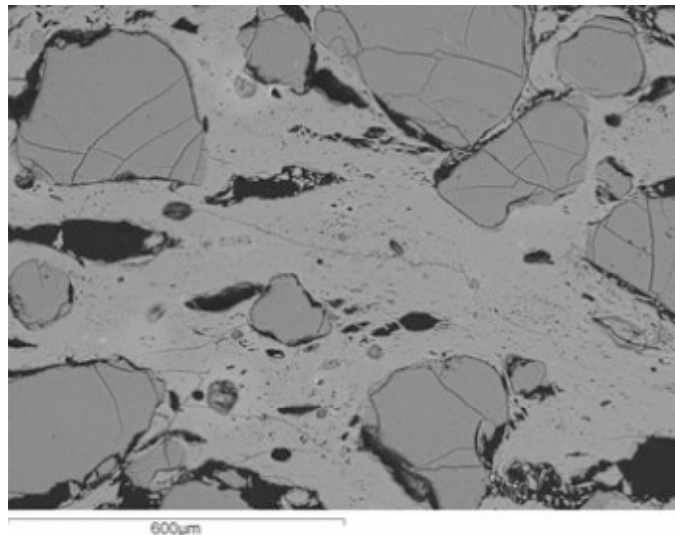
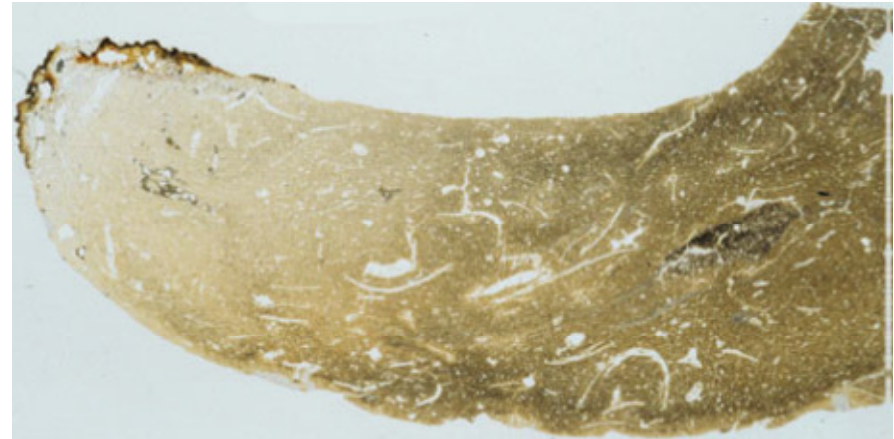


Immagine SEM di una sezione sottile di un crogiolo in ceramica con inclusioni di quarzo.

Sezione sottile di un frammento di crogiolo preistorico (Stäfa-Uerikon, Svizzera): i vuoti allungati derivano dalla combustione di materiale vegetale.



Sezione sottile di un crogiolo post-medievale con abbondanti inclusioni di grafite.



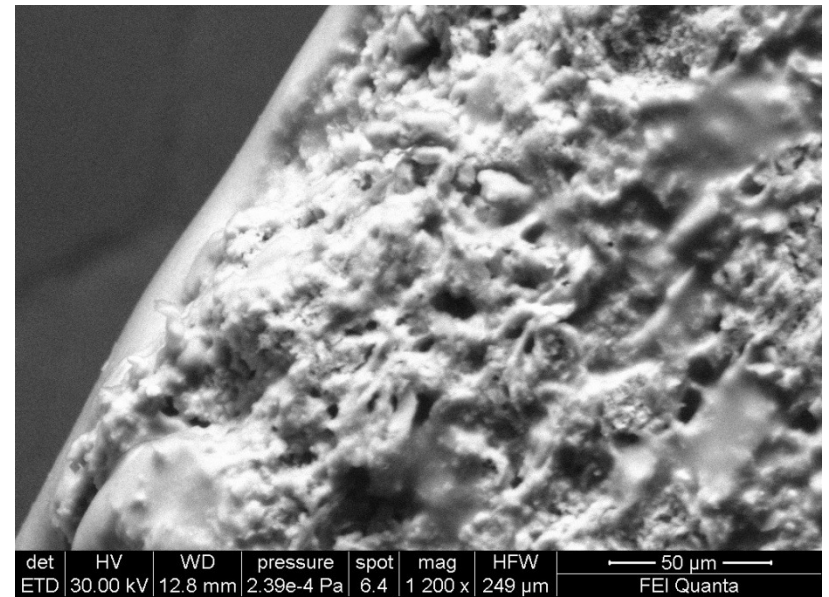
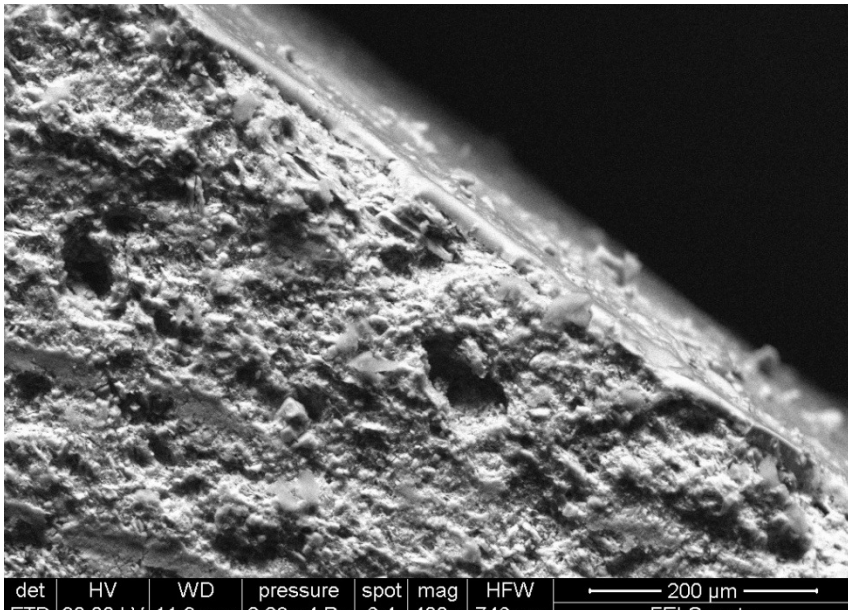
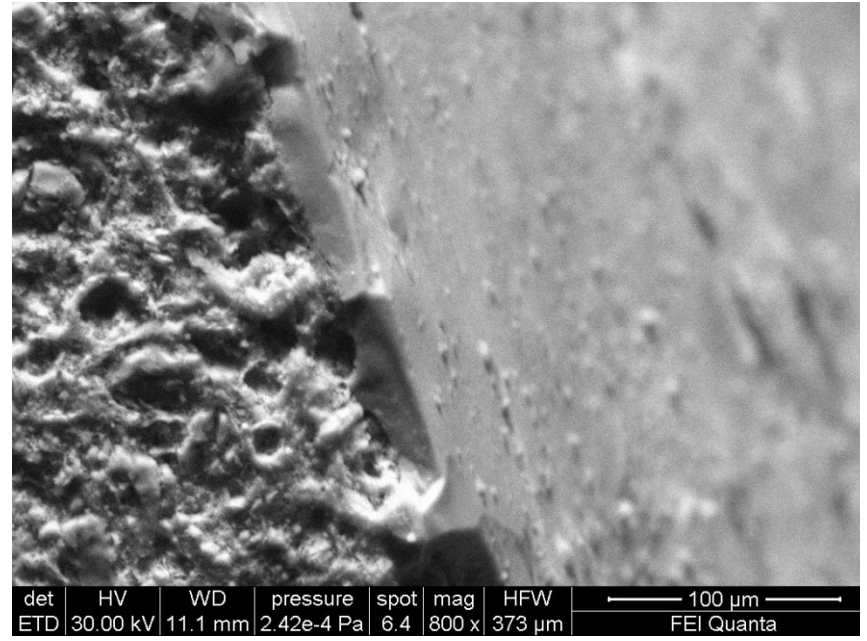
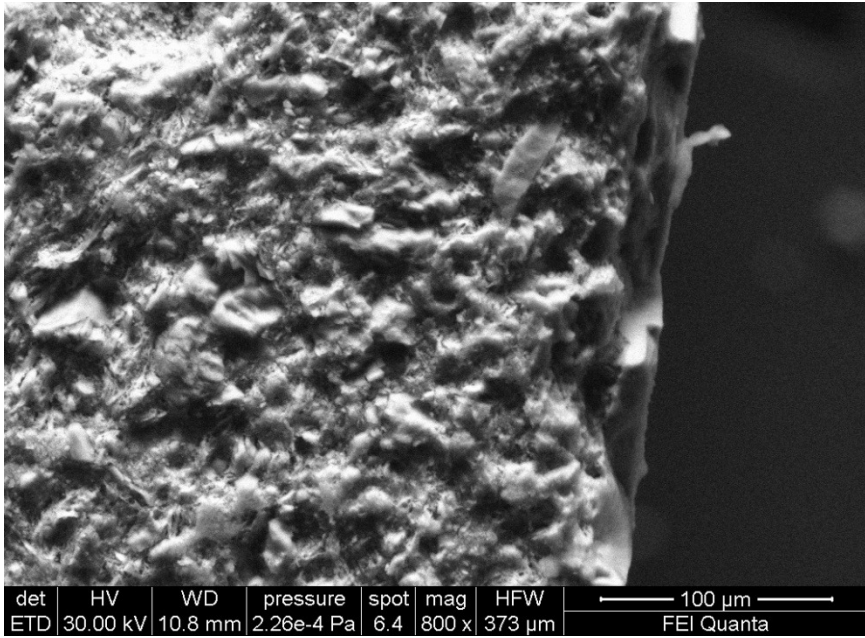
## Gli esperimenti di *re-firing*

Sequenza di campioni soggetti ad esperimenti di *re-firing* per valutare la refrattarietà di alcuni crogioli dell'età del bronzo.



Le immagini topografiche ad alto ingrandimento sono utili per determinare la vetrificazione delle diverse fasi presenti nella matrice delle ceramiche tecniche.

Confrontando le fasi di vetrificazione della ceramica tecnica con quelle di campioni di controllo portati a temperature note, è possibile stimare le temperature a cui sono stati esposti i campioni archeologici.



## Analisi mediante XRF

Senza alcuna preparazione preliminare del campione, la scansione diretta di una superficie ceramica mediante XRF può consentire l'identificazione di tracce di metalli in modo rapido e relativamente economico.

Le tracce di metalli nei crogioli possono quindi essere correlate alla tipologia di metalli o leghe metalliche lavorate.

Limitazioni delle analisi XRF:

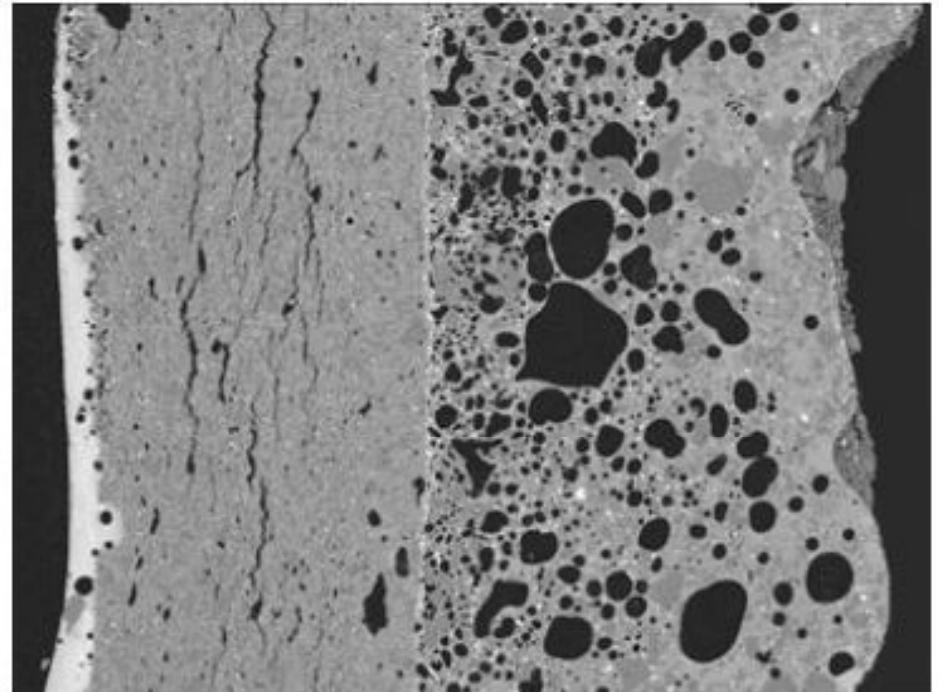
Questo tipo di analisi chimica non discriminerà tra contaminazioni derivanti da eventi d'uso separati. Se un crogiolo veniva usato una volta per fondere il rame, e più tardi per fondere lo stagno, l'XRF rileverà semplicemente le tracce di entrambi.

Inoltre le proporzioni relative di metalli diversi rilevati in un crogiolo o in uno stampo possono differire notevolmente da quelle dell'originale fusione.

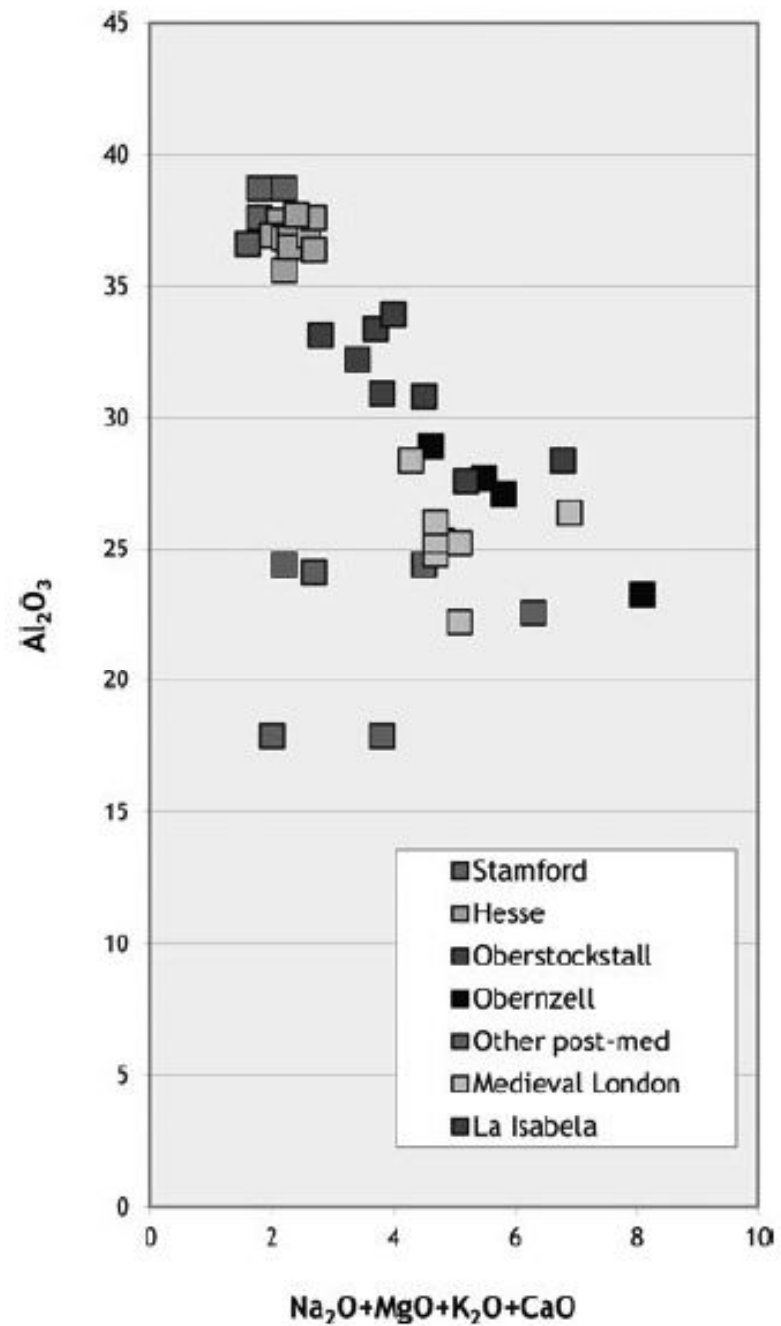
Recenti esperimenti con stampi di fusione utilizzati per leghe di rame hanno dimostrato che la contaminazione da zinco è sempre fortemente sovrastimata (anche se presente solo nel lega originale in piccole concentrazioni), mentre si verifica l'opposto per lo stagno.



**Fig. 6.12** SEM image of a polished cross section of a Roman crucible from Xanten, Germany, showing, from *left* to *right*: a thin, bright layer of lead-rich slag adhering to the inner surface; the main crucible body, made of relatively refractory ceramic; and an outer layer made of less refractory clay that appears heavily vitrified and bloated. Image width is ca. 2 cm. (Photo: Thilo Rehren)



**Fig. 6.15** Scatter plot comparing the refractoriness of several groups of crucibles by plotting selected oxides from their chemical analysis. Those ceramics with higher alumina and lower alkali levels are more resistant to heat. (Image: Marcos Martínón-Torres)



## **ESERCITAZIONE:**

**ELABORAZIONE DI FOGLI DI CALCOLO, GRAFICI E DIAGRAMMI DI VARIAZIONE APPLICATI ALLO STUDIO ARCHEOMETRICO DELLE ROCCE, DEI MATERIALI CERAMICI E METALLICI**

- A cosa serve e come si gestisce un foglio di calcolo**
- Operazioni e funzioni base con fogli di calcolo**
- Uso dei grafici**
- Esercizi**