

ASSESSMENT OF THE ENVIRONMENTAL IMPACT ON ARCHITECTURAL MATERIALS BY THERMAL ANALYSES.

B. Fabbri and S. Gualtieri

Research Institute for Ceramics Technology (IRTEC-CNR), Faenza (Italy)

Abstract

Terracotta and majolica samples from several Italian architectural structures (XV-XIX centuries) have been analysed in order to evaluate their thermal behaviour as well as mineralogical and chemical composition. All the ceramic samples, both located inside and outside, revealed a rehydration state of the clay relicts, without formation of any crystalline compound. Wairakite was revealed as an alteration product of gehlenite. Calcium-rich bodies always show the presence of calcite of four different origins. Depending on the firing temperature of the ceramic artefact: residual calcite and calcite from calcium oxide residue of the decomposition of primary calcite can be found. Depending on the environmental conditions: calcite precipitated from meteoric waters and calcite deriving from the alteration of gehlenite can be found.

Keywords: Thermal analyses; Architectural Ceramics; Environmental impact.

Introduzione

Lo studio dell'influenza dell'ambiente sui materiali ceramici antichi si inserisce nell'ambito delle ricerche finalizzate alla conservazione dei materiali stessi, ma deve essere tenuto in considerazione anche in riferimento alla determinazione della provenienza (Franklin e Vitali¹). Considerando, infatti, che la provenienza viene definita sulla base dei risultati di indagini mineralogiche e chimiche eseguite sui reperti, si deve tener conto delle modificazioni di questi parametri in funzione dello stato di conservazione.

Nel caso di strutture architettoniche è importante valutare l'influenza dell'ambiente di conservazione, in questo caso subaereo, sulle trasformazioni mineralogiche ed in minor misura chimico-fisiche, con particolare riguardo ai fenomeni della reidratazione e della ricarbonatazione, talora accompagnati da formazione di nuove fasi minerali. Questi fenomeni possono essere utilmente

studiati sulla base di indagini mediante tecniche di analisi termica, per cui il presente lavoro è basato principalmente su questo tipo di analisi. Infatti, le analisi TG e DTA forniscono buone informazioni sulle trasformazioni, con acquisizione di acqua o altri composti, legate all'ambiente subaereo.

Materiali e metodologie

Sono stati studiati 50 campioni appartenenti alle due diverse tipologie (terracotta e maiolica) che costituiscono praticamente la totalità dei materiali ceramici usati per la realizzazione di monumenti. I campioni provengono da una decina di edifici (XV-XIX sec. d.C.) di varie località italiane (tabella 1), per i quali sono disponibili studi specifici.

Alcune delle terrecotte analizzate provengono dalla facciata della Ca' Granda a Milano (Alessandrini et al.²) e di Casa Valenti a Faenza (Casadio et al.³); in un caso costituiscono la cinta muraria della cittadina di Terra del Sole presso Forlì (Dondi et al.⁴).

In due casi, invece, sono complessi scultorei all'interno di chiese: San Lorenzo Maggiore a Napoli (Amorelli e Fabbri⁵) e Sant'Eustorgio a Milano (Alessandrini et al.⁶).

Le maioliche sono tutte all'interno di edifici, dove costituiscono parte della pavimentazione, come nella Chiesa dei Piattelletti a Fano (Amadori et al.⁷) e di San Sebastiano a Venezia (Fabbri et al.⁸), oppure rappresentano delle sculture ceramiche come l'Altare di Santa Cristina a Bolsena (Fabbri⁹).

I campioni sono stati sottoposti ad analisi termiche, mineralogiche e chimiche.

Tabella 1. Tipologia e provenienza dei materiali studiati

ESPOSIZIONE	TERRECOTTE	MAIOLICHE
INTERNO	Polittico di San Rocco nella Chiesa di San Lorenzo Maggiore a Napoli (XV sec. d.C.).	Pavimento Lando nella Chiesa di San Sebastiano a Venezia (1510 d.C.).
	Tripudio Angelico nella Cappella Portinari in Sant'Eustorgio a Milano (XV sec. d.C.).	Altare di Santa Cristina a Bolsena (VT) (1497 d.C.). Pavimento nella Chiesa dei Piattelletti a Fano (PS) (XV sec. d.C.).
ESTERNO	Mura di Terra del Sole (FO) (XVI sec. d.C.).	
	Facciata di Casa Valenti a Faenza (1868 d.C.).	
	Facciata della Ca' Granda a Milano (XVII sec. d.C.).	

Le analisi termiche sono state eseguite, con due diverse apparecchiature (STA1500 della Redcroft e STA409 della Netzsch), su parti di campione polverizzato, dopo l'eliminazione delle eventuali incrostazioni e del rivestimento (per le maioliche), operando nell'intervallo di temperatura 20°-1000°C con gradiente termico di 10° al minuto, solitamente usato per i materiali ceramici.

La composizione chimica quantitativa è stata ottenuta analizzando in fluorescenza di raggi x (Philips PW1480) delle pasticche ottenute per pressatura di circa 0.5g di polvere su supporto di acido borico a circa 2000 kg/cm².

Sulle stesse pasticche sono state eseguite analisi in diffrazione x (Rigaku-Geigerflex) per la determinazione mineralogica con 2θ compreso tra 4 e 64°.

Risultati

Analisi termiche

Una selezione delle analisi termiche rappresentativa dei materiali studiati è riportata in figura 1.

Le analisi termoponderali dei campioni analizzati possono essere suddivise in due intervalli di temperatura nettamente distinti, ciascuno caratterizzato da eventi differenti. Al di sotto di 550°C si concentrano le reazioni con sviluppo di acqua, per lo più con perdita di peso continua e graduale. Al di sopra dei 550°C, invece, si ha spesso una brusca perdita di peso caratteristica della decomposizione dei carbonati. Questa reazione è molto rapida ed è pertanto evidenziata da un picco endotermico molto accentuato.

L'entità della perdita di peso, sopra e sotto i 550°C, nei vari materiali studiati è riepilogata in tabella 2.

Terrecotte in esterni. Per queste terrecotte sono state riscontrate situazioni molto differenziate soprattutto in relazione al contenuto in carbonati. Nelle terrecotte ricche in carbonati, come Terra del Sole (fig.1a) e Casa Valenti (fig.1b), i più alti valori di perdita di peso sono proprio attribuibili alla decarbonatazione. I campioni di Casa Valenti sono molto diversi e mostrano anche, a poco più di 100°C, il picco endotermico della disidratazione del gesso. Sono abbastanza omogenei, con differenze massime del 2% circa, i mattoni di Terra del Sole. In questi ultimi si può riconoscere una doppia terminazione del picco endotermico dei carbonati come risultato di un probabile sdoppiamento della reazione di decomposizione.

Una situazione totalmente diversa, soprattutto per l'assenza di carbonati, caratterizza i mattoni della Ca' Granda (fig.1c). Le perdite di peso sono infatti concentrate al di sotto dei 550°C con valori oscillanti tra 0.3 e 4.5% circa. Nei campioni con le più alte perdite, queste avvengono in due fasi nettamente distinte, la prima intorno ai 200°C e la seconda verso i 450-500°C (fig.1c). Infine, è sempre riconoscibile la trasformazione α/β del quarzo a circa 573°C.

Terrecotte in interni. La terracotta di San Lorenzo Maggiore presenta elevate perdite di peso sia al di sotto dei 550°C, mediamente del 5-6%, sia al di sopra, sempre oltre il 10% (fig.1d).

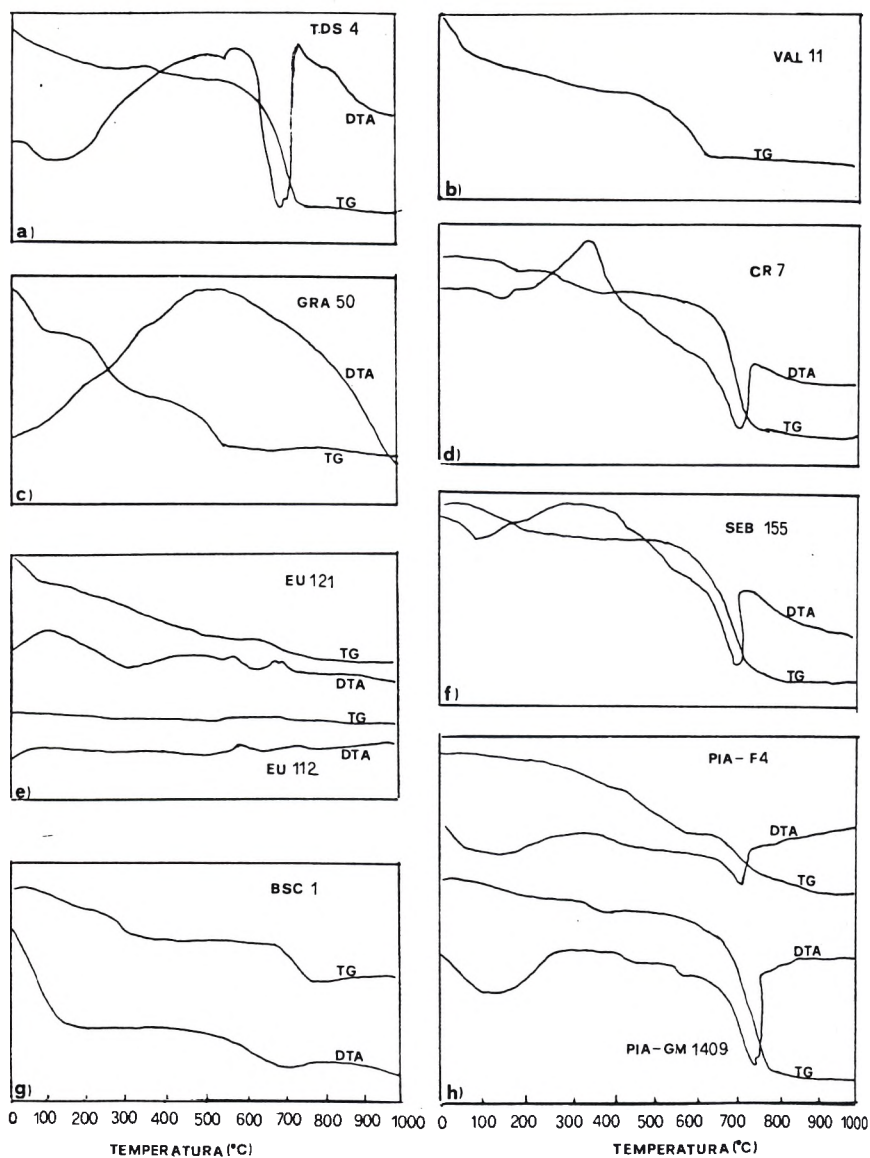


Figura 1 - Selezione di curve TG e DTA rappresentative dei vari campioni esaminati: a) Terra del Sole, b) Casa Valenti, c) Ca' Granda, d) San Lorenzo, e) Sant'Eustorgio, f) San Sebastiano, g) Santa Cristina, h) Chiesa dei Piattelletti.

Tabella 2. Valori minimi e massimi della perdita di peso

	CAMPIONE	N°	< 550°C	> 550°C
Terrecotte in esterno	Terra del Sole	6	0.0-1.7	4.1-5.5
	Casa Valenti	5	2.0-6.5	2.0-12.0
	Ca' Granda	6	0.3-4.5	-----
Terrecotte in interno	San Lorenzo	7	2.0-9.0	4.0-14.5
	Sant'Eustorgio	8	0.9-4.0	0-0.6
Maioliche	San Sebastiano	7	1.0-2.0	3.0-6.0
	Santa Cristina	6	3.3-7.2	1.4-5.0
	Piattelletti	6	1.6-4.3	1.2-7.0

La perdita di peso oltre i 100°C è attribuibile alla presenza di gesso, mentre quella intorno a 350°C, correlata ad un intenso picco esotermico, sembra dovuta alla presenza di sostanze organiche.

La situazione di Sant'Eustorgio (fig.1e) è completamente diversa poiché la perdita di peso dovuta ai carbonati è quasi assente e quella a temperature inferiori ai 550°C non supera mai il 4%. L'analisi termodifferenziale mette bene in risalto le reazioni endotermiche del gesso e del quarzo. Inoltre si apprezza piuttosto bene, nonostante la ridotta intensità, uno sdoppiamento del picco relativo ai carbonati (quando presenti), con una differenza di temperatura di circa 20°C fra i due massimi.

Maioliche. Tutte le analisi termiche di questi materiali risultano caratterizzate dalle due classiche reazioni di disidratazione e di decarbonatazione. Le perdite sono piuttosto omogenee per le mattonelle di San Sebastiano (fig.1f) e per le maioliche di Santa Cristina (fig.1g), anche se per queste ultime sono evidenti alcune eccezioni. Infatti, per temperature inferiori a 550°C i valori di perdita di peso si attestano generalmente attorno al 3.5%, con un massimo del 7.2%, mentre per temperature superiori, il valore medio è attorno al 4.5% con un minimo di 1.4%.

La maiolica della Chiesa dei Piattelletti è invece piuttosto variabile (fig.1h). Infatti le perdite di peso relative alla disidratazione vanno da un minimo di 1.5% ad un massimo di 4.5% circa. Questo può essere attribuito alla disidratazione della wairakite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) che avviene nell'intervallo di temperatura compreso tra i 200 e i 500°C e che è presente solo in alcuni campioni. Le perdite per decarbonatazione possono essere raggruppate attorno a due valori, 1% circa e 6.5% rispettivamente. Anche in uno di questi campioni viene evidenziato lo sdoppiamento della curva di decarbonatazione, con una differenza di 20° tra i due picchi.

Analisi chimiche

In tabella 3 sono riportati i valori medi, ricalcolati a cento escludendo le perdite al fuoco, e la relativa deviazione standard delle percentuali in peso degli ossidi principali di ogni campione. I tenori in calcio sono piuttosto variabili, da 0.9% di CaO per la Ca' Granda e Sant'Eustorgio a 30% in Santa Cristina, e influenzano di conseguenza le variazioni del contenuto in silice. Tutti gli altri elementi non presentano situazioni particolarmente rilevanti. In generale, comunque, le basse deviazioni standard denotano una notevole omogeneità in ciascun raggruppamento.

Analisi mineralogiche

La composizione mineralogica semiquantitativa di tutti i materiali è riportata nelle tabelle 4 e 5.

Terrecotte. Il contenuto di calcite, dolomite e smectite in questi materiali è molto variabile da un gruppo all'altro e per campioni del medesimo monumento, in particolare per Casa Valenti.

In relazione al contenuto in carbonati, si distinguono materiali molto ricchi in calcite, come le mura di Terra del Sole, Casa Valenti e San Lorenzo, ed altri in cui essa è praticamente assente (Ca' Granda e Sant'Eustorgio). Le stesse considerazioni possono farsi per smectite e illite, anche se in generale esse risultano caratterizzate da una minore variabilità. Gehlenite e diopside (o più genericamente melilite e pirosseno di neoformazione) sono praticamente assenti nei campioni della Ca' Granda e Sant'Eustorgio, in accordo con il loro basso tenore di calcio, e nei campioni di Casa Valenti nonostante l'elevato contenuto in calcio, mentre sono presenti nei cotti di Terra del Sole e San Lorenzo. La presenza di gesso è sporadica ed appare abbastanza casuale.

Maioliche. Per questi materiali oltre a calcite e illite, sempre piuttosto variabili, è da sottolineare la presenza di un altro prodotto di alterazione, la wairakite. Essa, che deriva dall'alterazione della gehlenite in condizioni ambientali spinte come il seppellimento (Leoni et al.¹⁰), è stata individuata solo nelle mattonelle della Chiesa dei Piattelletti, che a differenza di tutti gli altri materiali, sono rimaste sepolte per qualche tempo dopo il crollo dell'edificio per cause belliche. Gehlenite e diopside sono quasi sempre presenti in tutte le situazioni esaminate e spesso in quantità rilevanti, soprattutto il diopside.

Discussione

Prendendo in esame le perdite di peso (sopra e sotto i 550°C), le composizioni chimiche e mineralogiche di ogni complesso architettonico, si possono trarre opportune considerazioni riguardo l'origine primaria o secondaria dei minerali riscontrati e di conseguenza collegare le trasformazioni accertate con la natura e l'ubicazione dei materiali in esame.

Tabella 3. Composizione chimica media dei materiali studiati*

MATERIALE	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Terra del Sole n=6	59.92 ±0.79	13.09 ±0.41	0.67 ±0.02	5.14 ±0.14	2.72 ±0.09	14.04 ±0.61	1.54 ±0.08	2.68 ±0.10	0.20 ±0.01
Casa Valenti n=7	55.37 ±1.41	14.30 ±0.36	0.75 ±0.05	5.58 ±0.16	3.57 ±0.43	16.20 ±0.80	1.35 ±0.21	2.88 ±0.11	n.d.
Ca' Granda n=6	71.66 ±1.94	16.60 ±1.64	0.86 ±0.08	4.72 ±0.77	0.93 ±0.28	0.94 ±0.28	1.76 ±0.14	2.36 ±0.36	0.17 ±0.08
San Lorenzo n=7	50.48 ±0.71	13.89 ±0.33	0.55 ±0.03	4.94 ±0.24	3.05 ±0.13	22.85 ±0.98	1.18 ±0.08	2.73 ±0.08	0.22 ±0.01
Sant'Eustorgio n=8	71.77 ±2.32	14.50 ±0.98	0.78 ±0.08	4.84 ±0.39	1.36 ±0.49	1.97 ±0.54	2.24 ±0.22	2.33 ±0.24	0.16 ±0.03
San Sebastiano n=7	52.42 ±1.20	13.07 ±0.47	0.64 ±0.02	5.68 ±0.19	3.43 ±0.2	20.65 ±1.77	1.51 ±0.13	2.38 ±0.29	0.22 ±0.01
Santa Cristina n=6	48.22 ±0.57	12.23 ±0.27	0.66 ±0.03	4.45 ±0.05	2.06 ±0.03	29.73 ±0.92	0.77 ±0.07	1.85 ±0.19	n.d.
Piattelletti n=6	52.75 ±2.76	13.56 ±0.97	0.68 ±0.04	5.73 ±0.50	3.61 ±0.92	19.53 ±1.73	1.71 ±0.34	2.20 ±0.40	0.23 ±0.03

* I dati sono stati ricalcolati a 100 escludendo le perdite al fuoco.

Reidratazione

Considerando l'insieme dei risultati si può notare come la perdita di peso per temperature inferiori ai 550°C sia stata attribuita a quattro diverse reazioni:

- disidratazione di materiale "argilloso" amorfo; si tratta del caso più frequente e si verifica sia nelle terrecotte (in interno ed in esterno) sia nelle maioliche;
- disidratazione di wairakite, riscontrata esclusivamente nella maiolica del pavimento Piattelletti;
- disidratazione di gesso, la cui presenza è facilmente rilevata dal caratteristico picco endotermico a poco più di 100°C;
- combustione di sostanze organiche, rilevata solo nei materiali di San Lorenzo, la cui reazione esotermica non è sempre facilmente individuabile se non si opera nelle migliori condizioni di analisi.

L'entità della perdita di peso legata alla presenza di gesso è sempre modesta. Inoltre, il gesso è stato rilevato solo in complessi di terracotta e verosimilmente deriva dalle malte usate per la messa in posto delle strutture stesse, anche se non si può escludere l'alterazione della calcite operata da sostanze acide che si formano dalla reazione di inquinanti atmosferici (SO₂, CO₂, NO_x) con l'acqua.

In generale, quindi, la perdita di peso a temperature inferiori a 550°C è per la maggior parte legata alla disidratazione di materiale amorfo, la cui formazione è dovuta all'acquisizione di molecole d'acqua da parte dei relitti argillosi derivanti

Tabella 4. Composizione mineralogica delle terrecotte studiate*

	Campione**	QZ	FELD	DP	GH	CA	D	IL	G	SM
I N	TDS1	+++++	++	+	tr	+++	-	-	-	-
	TDS4	+++++	+	tr	+	+	-	tr	-	-
	TDS5	+++++	++	+	+	++	-	tr	-	-
	TDS6	+++++	+	-	+	++	-	+	-	-
	TDS9	+++++	+	tr	tr	+	-	tr	-	-
	TDS11	+++++	++	+	tr	++	-	-	-	-
E S T E R	VAL1	+++++	+	-	-	++++	tr	+	tr	tr
	VAL3	+++++	+	-	-	+++	tr	+	-	-
	VAL7	+++++	+	-	-	+++	+	+	-	-
	VAL11	+++++	+	-	-	+++	tr	tr	+	-
	VAL12	+++++	+	-	-	+++	+	+	+	tr
	N O	GRA4	+++++	++	-	-	-	-	tr	-
GRA39		+++++	++	-	-	-	-	tr	-	-
GRA50		+++++	++	-	-	-	-	+	-	-
GRA89		+++++	++	-	-	-	-	+	-	-
GRA25		+++++	++	-	-	-	-	++	+	-
GRA29		+++++	++	-	-	-	-	++	+	-
I N I N T E R N O	CR2	+++++	++	-	-	+++++	+	+++	++	-
	CR3	+++++	+	-	+	++++	+	+++	++	-
	CR4	+++++	+	-	++	+++	-	+++	-	-
	CR5	+++++	+	-	-	+++++	+	+++	+	-
	CR6	+++++	+	-	tr	+++	-	+++	-	-
	CR7	+++++	++	-	tr	+++++	+	++++	+	-
	CR8	+++++	++	-	tr	+++++	+	++++	-	-
	EU29	+++++	+	-	-	-	-	+	-	tr
	EU103	+++++	+++	tr	-	-	-	++	-	+
	EU106	+++++	++	-	-	-	-	-	-	+
	EU112	+++++	+	tr	-	-	-	-	-	+
	EU114	+++++	++	-	-	-	-	-	-	+
EU117	+++++	++	-	-	-	-	++	-	+	
EU118	+++++	++	-	-	-	-	-	-	+	
EU121	+++++	+++	-	-	-	-	++	-	+	

* Qz=quarzo; Feld=feldspati; Dp=diopside; Gh=gehlenite; Ca=calcite; D=dolomite; Il=illite; G=Gesso; Sm=smectite

** TDS - Terra del Sole; VAL - Casa Valenti; CR - San Lorenzo; EU - Sant'Eustorgio

Tabella 5. Composizione mineralogica delle maioliche studiate*

	Campione**	QZ	FELD	DP	GH	CA	IL	WA	
M A	SEB 61	+++++	++	+++	+	++	-	-	
	SEB 98	+++++	++	+++	++	+++	-	-	
	SEB 118	+++++	++	+++	+	+++	tr	-	
	SEB 155	+++++	++	++	+	+++	tr	-	
	SEB 160	+++++	++	+++	++	+++	tr	-	
	SEB 194	+++++	++	++	++	+++	+	-	
	SEB 242	+++++	++	++	++	+++	tr	-	
	I O L I C H E	BSC 1	+++++	+	+	++	+	-	-
		BSC 2	+++++	+	++	+++	tr	-	-
		BSC 3	+++++	+	++	++	+	-	-
BSC 4		+++++	+	+	++	++	-	-	
BSC 5		+++++	+	+	++	++	-	-	
BSC 6		+++++	+	+	++	++	-	-	
E	PIA F3	+++++	++	+++	-	+++	-	tr	
	PIA F4	+++++	+++	+++++	tr	-	-	+	
	PIA F5	+++++	++	+++	+	+++	-	tr	
	PIA F7	++++	+++	+++++	-	+++	tr	++	
	PIA F9	+++++	+++	++++	-	++	-	++	
	PIA GM1409	+++++	++	++	+	++++	-	tr	

*Qz=quarzo; Feld=feldspati; Dp=diopside; Gh=gehlenite; Ca=calcite; Il=illite; Wa=wairakite.

** SEB - San Sebastiano; BSC - Santa Cristina; PIA - Piattelletti.

dai processi di cottura ceramica. In alcuni casi, la reidratazione può favorire la riorganizzazione della struttura cristallina fino a consentire un largo riflesso basale intorno ai 14 Å, o meno, attribuibile ad una generica fase smectitica.

L'intensità del legame dell'acqua, nei materiali amorfi e in quelli scarsamente cristallini, è molto variabile e di conseguenza il processo di disidratazione avviene in un intervallo di temperatura ampio e mal definito. Soltanto nei campioni della Ca' Granda, infatti, è stato possibile individuare due fasi distinte e localizzate di perdita di peso, intorno ai 200°C e verso i 450-500°C, senza però riuscire ad attribuirle a composti ben definiti.

La presenza di fasi cristalline, tipo wairakite, è invece il risultato dell'alterazione di silicato calcico, tipo gehlenite, in un ambiente ricco di acqua e anidride carbonica, che consente la contemporanea formazione di calcite.

Nelle mattonelle di maiolica dei Piattelletti, infatti, la presenza di wairakite è associata a scarsa gehlenite ed a carbonati la cui decomposizione avviene in due momenti separati fra loro da una ventina di gradi soltanto. Durante la prima fase, con massimo sviluppo intorno ai 725°C, si ha la decomposizione prevalente del carbonato di calcio di neoformazione, cioè quello prodotto contemporaneamente alla wairakite; nella seconda fase (massimo sviluppo a circa 745°C) si ha la decomposizione della calcite preesistente alla formazione della wairakite.

La temperatura di cottura di queste maioliche può essere stimata attorno ai 950°C sulla base della presenza di abbondante diopside, minerale che si forma, per reazione tra gli ossidi derivanti dalla decomposizione dei carbonati e dei minerali argillosi originari, a partire da circa 900°C (Maggetti¹¹, Shoval¹²). In realtà si può osservare come le maioliche dell'altare di Bolsena abbiano una perdita, per temperature inferiori ai 550°C, mediamente superiore a quella delle altre maioliche. Ciò è giustificato dalla minore temperatura di cottura attribuibile alla maiolica di Bolsena, in relazione allo scarso contenuto in diopside. La stessa considerazione vale anche per le terrecotte; infatti i materiali di Casa Valenti e San Lorenzo sono maggiormente reidratati rispetto a tutti gli altri, perché sono cotti a più bassa temperatura, non contenendo diopside. Questo confronto non interessa i materiali della Ca' Granda e di Sant'Eustorgio, poiché prodotti con materie prime prive di carbonati e non in grado di sviluppare diopside durante la cottura.

L'ubicazione dei vari materiali, all'esterno o all'interno di edifici, non costituisce una variabile importante agli effetti della reidratazione. Tutti i materiali esaminati hanno avuto la possibilità di un prolungato contatto con l'acqua, seppure con modalità diverse in funzione dell'ubicazione. Tuttavia, nella maiolica dei Piattelletti il seppellimento ha probabilmente consentito la formazione di wairakite. Anche l'ubicazione geografica non fornisce criteri di differenziazione dei materiali.

In funzione della composizione chimica, gli impasti maggiormente reidratabili risultano quelli più poveri in carbonato di calcio nelle materie prime. Infatti, confrontando fra loro tutte le terrecotte che hanno subito un processo di cottura analogo (Terra del Sole, Ca' Granda e Sant'Eustorgio), si nota come i materiali di Terra del Sole, con un contenuto medio di CaO intorno al 14%,

abbiano una perdita sempre inferiore al 2%, mentre gli altri materiali, praticamente privi di CaO, abbiano perdite fino al 4%. Ciò può essere spiegato con la minore disponibilità di materiale amorfo, responsabile del processo di reidratazione, nei cotti ricchi di calcio, nei quali parte del materiale amorfo viene consumato nelle reazioni di formazione di fasi più stabili come diopside e gehlenite.

Ricarbonatazione

Alle temperature superiori a 550°C si ha soltanto la decomposizione dei carbonati e nei casi in cui il materiale è povero in calcio (Ca' Granda e Sant'Eustorgio) non si registra alcuna reazione.

Per i materiali in cui avviene la decomposizione dei carbonati si manifesta il problema di stabilire l'origine della calcite:

- calcite secondaria da ricarbonatazione del CaO residuo della decomposizione dei carbonati primari;
- calcite prodotta, insieme alla wairakite, dall'alterazione della gehlenite;
- calcite precipitata da acque ricche in bicarbonato di calcio:



La calcite di apporto esterno è riconoscibile soprattutto al microscopio da mineralogia in quanto occupa principalmente le fessure e i pori, oltre che depositarsi sulla superficie esterna. L'apporto di calcio dall'esterno modifica la composizione originaria in modo casuale, diverso da punto a punto, cosicché le concentrazioni di calcio avranno una maggiore dispersione dei valori.

Una tale situazione si può ipotizzare per le maioliche dei Piattelletti e di San Sebastiano, i cui dati di calcio hanno delle deviazioni standard relative comprese tra 8 e 9%; negli altri casi, invece, tali valori non superano mai il 5%, per cui si ritiene che non vi sia stata deposizione di calcite secondaria in quantità significative.

Calcite prodottasi insieme alla wairakite dall'alterazione di gehlenite è certamente presente nelle mattonelle dei Piattelletti, nei quali si può escludere un residuo di calcite primaria considerando la grana fine, l'abbondanza di diopside e l'assenza di illite, che indicano una temperatura di cottura intorno ai 950°C (Fabbri¹³). Nel campione PIA-GM1409, la curva DTA mostra una decomposizione dei carbonati in due fasi, denotando la presenza di due tipi di calcite. Verosimilmente accanto alla calcite di alterazione della gehlenite si ha anche calcite da ricarbonatazione di CaO residuo della cottura ceramica.

Quest'ultima situazione è favorita dall'umidità dell'ambiente di conservazione che consente l'idratazione dell'ossido di calcio, disponibile nell'impasto, e la sua successiva ricarbonatazione da parte della CO₂ presente nell'atmosfera.

Nella maiolica di Santa Cristina, gli elevati contenuti di gehlenite, la scarsa quantità di calcite e l'assenza di wairakite consentono di attribuire tutta la calcite presente alla ricarbonatazione dell'ossido di calcio residuo della cottura. Ciò è avvalorato dalla notevole quantità di calcio (circa il 30% di CaO) di questi materiali, che risulta in eccesso rispetto alla disponibilità degli elementi, in particolare alluminio, magnesio e ferro, che possono interagire con esso.

Anche per San Sebastiano, la maggior parte della calcite sembra riferibile alla ricarbonatazione di CaO, potendo escludere la calcite da gehlenite per assenza di wairakite, e la calcite primaria, per l'abbondanza di diopside e gehlenite, che indicano una temperatura di cottura di 900°C ed oltre.

Per le terrecotte ricche in calcio (Terra del Sole, Casa Valenti e San Lorenzo) si individuano due diverse situazioni. Le terrecotte di Terra del Sole sono tra i materiali più poveri in calcio (circa 14% di CaO), hanno un impasto relativamente grossolano, trattandosi di mattoni per muratura, e sono piuttosto ben cotti (circa 900°C) presentando discreti contenuti di diopside e gehlenite insieme a tracce di illite. In tal caso la calcite riscontrata nella terracotta dovrebbe essere prevalentemente dovuta a ricarbonatazione di CaO residuo della cottura, anche se la decomposizione in due tempi dei carbonati sulla curva DTA indica che parte della calcite possa essere primaria.

I materiali di Casa Valenti e San Lorenzo sono caratterizzati da abbondante calcite, evidente illite e dolomite e assenza di diopside e gehlenite (fatta eccezione per due campioni in San Lorenzo); ciò indica temperature di cottura molto basse, orientativamente 700-750°C per Casa Valenti e 700-850°C per San Lorenzo. In queste condizioni la calcite è presumibilmente in gran parte primaria (soprattutto per Casa Valenti) anche se non si esclude la calcite da ricarbonatazione di CaO.

Conclusioni

Tutti i materiali ceramici esaminati hanno subito la reidratazione dei relitti argillosi amorfi. Il fenomeno tende a diminuire di intensità all'aumentare della temperatura di cottura ed è meno sviluppato nei materiali ricchi di calcio.

Tale reidratazione si manifesta indipendentemente dall'esposizione del materiale ceramico all'interno o all'esterno degli edifici e non si rilevano differenze in funzione della diversa ubicazione geografica degli edifici stessi, neppure lo smalto delle maioliche costituisce una sufficiente difesa.

La reidratazione del materiale amorfo non produce composti cristallini. La presenza di wairakite, infatti, è stata rilevata soltanto in materiali sepolti e deriva dall'alterazione di gehlenite.

I materiali ceramici ricchi in calcio sono sempre caratterizzati dalla presenza di calcite, la cui genesi risulta diversa soprattutto in funzione della temperatura di cottura. Nelle terrecotte la calcite è prevalentemente primaria ed in minor misura secondaria. In quest'ultimo caso si tratta di calcite formatasi per ricarbonatazione di ossido di calcio residuo dopo la cottura. Questo tipo di calcite secondaria caratterizza le maioliche, in quanto la loro più alta temperatura di cottura e la finezza dell'impasto avevano favorito la completa distruzione della calcite primaria. In opportune condizioni, probabilmente connesse con un periodo di seppellimento, la calcite secondaria può derivare, insieme alla wairakite, dall'alterazione della gehlenite.

BIBLIOGRAFIA

1. U.M. Franklin, V. Vitali, The environmental stability of ancient ceramics. *Archaeometry*, 27 (1985) 3-15.

2. G. Alessandrini, A. M. Bocci, C. Colombo, R. Negrotti, G. Ercolani, B. Fabbri, S. Ponticelli, Composition and degradation of bricks and ornamental terracotta of Ca' Granda in Milan. Part 1: the 17th century facing. In "Proceeding of 4th E.Cer.S Meeting" vol.14, Faenza editrice, Faenza (1995) 339-350.
3. R. Casadio, B. Fabbri, G. Guarini, R. Maldera, P. Manara, The deterioration of "Terracotta" the case of Casa Valenti in Faenza. In Proceeding of the European Symposium "Science, Technology and European Cultural Heritage", Bologna 1989, (1991) 894-899.
4. M. Dondi, G. Ercolani, B. Fabbri, G. Guarini, M. Marsigli, S.Tarlazzi, I. Venturi, Indagini e analisi di laboratorio inerenti i lavori di restauro delle mura medicee di Terra del Sole (FO), Rapporto interno n. 8/95, IRTEC-CNR, Faenza.
5. P. Amorelli, B. Fabbri, Tecnologia di lavorazione e stato di conservazione del Polittico in terracotta policroma della Cappella San Rocco in San Lorenzo Maggiore (Napoli). In La Scultura in terracotta, a cura di Maria Grazia Vaccari, ed. Centro Di, Firenze (1996) 294-302
6. G.Alessandrini, A. Bocci, G. Ercolani, B. Fabbri, Decorative friezes in the Portinari chapel of St. Eustorgio's Church in Milan: composition and conservation of terracotta. In "Proceeding of 4th E.Cer.S Meeting", vol. 14, Faenza editrice, Faenza (1995) 351-362.
7. M.L. Amadori, B. Fabbri, S. Gualtieri, Indagini su frammenti di mattonelle in maiolica del Pavimento della Chiesa dei Piattelletti di Fano e di alcuni palazzi pesaresi coevi. In stampa.
8. B. Fabbri, V. Fassina, A. Rattazzi, D. Salvioni, The majolica flooring of San Sebastiano in Venice: An attempt at attribution by means of its composition and technology, in "Proceeding of 4th E.Cer.S Meeting", vol. 14, Faenza editrice, Faenza (1995) 385-392.
9. B. Fabbri, About the clay used for majolica Altar of S. Cristina church in Bolsena (Central Italy). *Miner. Petrogr. Acta*, vol. XXXV-A (1992) 161-170.
10. L. Leoni, M. Saitta, F. Sartori, E. Tongiorgi, Studio chimico e mineralogico di alcune ceramiche faentine. *Faenza*, anno LXVIII, n. 3-4 (1982) 149-154.
11. M. Maggetti, Mineralogical and petrographical methods for the study of ancient pottery. In *Atti del 1° Convegno Europeo di Archeometria della Ceramica*, Roma 1991, a cura di Burragato F., Grubessi O., Lazzarini L., Università "La Sapienza"; Roma, 1994, 23-35.
12. S. Shoval, Mineralogical changes upon heating calcitic and dolomitic marl rocks. *Thermochemica Acta*, 135 (1988) 243-252.
13. B. Fabbri, The problem of defining the firing temperature of ceramic artifacts. Communication presented at the XIII Congress U.I.S.P.P. Forlì (Italia), September, 1996.