



Minghetti, Giovanni; Mura, Anna; Pittui, Giovanni (1988) *Analisi chimiche. Antichità sarde*, Vol. 1, p. 53-67.

<http://eprints.uniss.it/5896/>

Università degli Studi di Sassari
Istituto di Antichità, Arte e Discipline Etnodemologiche

G.Tanda - G.Minghetti - A.Mura - G. Pittui - G.Oggiano -
S.Meloni - M.Oddone

Sull'origine della cultura Ozieri:
*contributo di indagini
chimico-fisiche*

ANTICHITA' SARDE
Studi e Ricerche

n. 1

SASSARI 1988

5. Analisi chimiche (G.Minghetti, A.Mura, G.Pittui)

Le indagini chimiche eseguite presso il Centro di Spettroscopia (SS) tendevano (innanzitutto) ad accertare la provenienza e il tipo d'impasto argilloso utilizzato per la loro fabbricazione.

A tal fine sono stati prelevati dalle ceramiche alcuni frammenti che, finemente macinati e omogeneizzati, sono stati confrontati con:

- n.5 campioni di argilla tal quali, prelevati a una distanza di circa 5 Km dal sito archeologico (fig. 1);

- due serie d'impasti per ogni tipo d'argilla, cotte a 580 e 750 °C;

- una miscela meccanica di Ca - bentonite - calcite (rapporto 3:1);

- due impasti di tale miscela cotti, l'uno a 580 C e l'altro a 750 C .

Le temperature 580 e 750 C sono rispettivamente le temperature di cottura minima e massima delle ceramiche, determinate secondo il metodo Fabre, a Montpellier ⁽³⁵⁾.

I campioni di ceramica (C1 -C52) e di argilla (A1 -A5) sono stati finemente macinati e omogeneizzati in mortaio.

Come standard di confronto è stata utilizzata la miscela meccanica Ca - bentonite - calcite.

Per ogni tipo d'argilla e per lo standard sono state preparate due serie d'impasti, miscelando l'argilla con acqua. Questi impasti sono stati lasciati, quindi, essiccare a temperatura ambiente, per un tempo di 48 ore e poi cotti, rispettivamente, il primo alla temperatura di 580 °C ed il secondo a quella di 750 °C . La cottura è stata fatta in un forno elettrico, mantenendo la temperatura costante, sia a 580 che a 750 C, per un tempo di 4 ore.

In questo modo si è tentato di simulare la preparazione e la cottura delle ceramiche.

Dopo queste operazioni preliminari, per la definizione dei problemi più sopra indicati, tutti i campioni presi in esame sono stati analizzati con diverse tecniche strumentali quali: analisi spettrografica, analisi termogravimetrica e spettroscopia infrarosso.

5.1. Analisi spettrografiche

Le analisi spettrografiche mostrano che per gli elementi maggiori sia le ceramiche che le argille hanno la stessa composizione qualitativa.

Nella tabella 2 sono riportate le analisi eseguite sui campioni di ceramica; nella tabella 3 quelle fatte sui campioni di argilla.

Tab. 2. Analisi spettrografica qualitativa dei campioni di ceramiche

Elementi Analizzati												
Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Hg	Mn	Pb	Si	Na	Ti	Ag	As
++	++	+-	++	++	—	+-	—	++	+-	+-	—	—

Tab. 3. Analisi spettrografica qualitativa dei campioni di argilla

Elementi Analizzati												
Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Hg	Mn	Pb	Si	Na	Ti	Ag	As
++	++	+-	++	++	—	+-	—	++	+-	+-	—	—

Presenze = ++

Assenze = —

Tracce = +-

5.2. Analisi termogravimetriche

Tab. 4. Analisi termogravimetrica dei campioni ceramici

	Perdita in peso a 150 °C (%H ₂ O)	Perdita in peso totale a 850 °C(%)	Differenza %
C 9	1	2	1
13	1	3,5	2,5
16	1	3	2
17	1	5	4
33	1	3,5	2,5
37	1	2,5	1,5
C 8	1,5	4,5	3
10	1,5	4,5	3
14	1,5	6	4,5
18	1,5	5,5	4
20	1,5	6,5	5
21	1,5	5	3,5
22	1,5	3	1,5
28	1,5	4	2,5
38	1,5	5,5	4
C 12	2	4	2
52	2	6	4
40	2	5	3
43	2	4,5	3,5
7	2	6,5	4,5
15	2	5,5	3,5
26	2	11	9
29	2	5,5	3,5
C 4	2,5	6	3,5
24	2,5	6,5	4
38	2,5	6	3,5
35	2,5	6	3,5
36	2,5	6	3,5
39	2,5	6	3,5
41	2,5	5,5	3
46	2,5	5,5	3
47	2,5	6,5	4
42	2,5	5,5	3

segue Tab. 4

	Perdita in peso a 150 °C (% H ₂ O)	Perdita in peso totale a 850 °C (%)	Differenza %
C 1	3	7,5	4,5
2	3	8	5
3	3	8,5	5,5
5	3	9	6
6	3	8,5	5,5
11	3	7,5	4,5
23	3	6,5	3,5
34	3	7,5	4,5
51	3	8	5
44	3	7,5	4
C 19	3,5	9	5,5
27	3,5	8	4,5
45	3,5	7,5	4
48	3,5	8,5	5
49	3,5	7	3,5
50	3,5	8	4,5
C 25	4	9	5
30	4	8,5	4,5
31	4	7,5	3,5

Le analisi termogravimetriche mostrano per tutti i campioni ceramici una perdita in peso iniziale che dà luogo a un flesso a circa 150 °C, seguita da una perdita continua in peso, con una pendenza costante da 150 a 850 °C.

Fa eccezione il campione C26, il quale mostra un secondo flesso nell'intervallo di temperatura fra 600 - 725 °C.

La perdita in peso a 150 °C, riscontrata in tutti i campioni, attribuibile alla somma dell'acqua adsorbita e di quella presente nell'interlayer, varia in percentuale dall' 1% al 4%.

La perdita totale in peso a 850 °C varia, invece, da un minimo del 2% ad un massimo del 9%.

Si diversifica da tutti il campione C26 che, pur avendo una bassa perdita in peso a 150 °C (2%), mostra un'elevata perdita totale a 850 °C (11%), risultante dalla perdita netta riscontrata nell'intervallo di temperatura 600 - 725 °C. Questo fatto potrebbe far pensare alla presenza di carbonati.

Le diverse perdite in peso a 150 °C, come si nota nella Tab. 4, permettono di suddividere le ceramiche in gruppi, i quali mostrano, al proprio interno, anche una certa

uniformità nella perdita in peso totale, misurata a 850 °C.

Non si esclude che a tali gruppi corrispondano uguali coefficienti di durezza c/o porosità d'impasto. Su questo problema, però, s'interverrà successivamente.

Tab. 5. Analisi termogravimetriche dei campioni di argille tal quali

	Perdita in peso a 150 °C (% H ₂ O)	Perdita in peso totale a 850 °C (%)	Differenza %	Perdita in peso netta alla temp. (°C)	IR Carbonato
A 1	2,5	6	3,5	475 - 700	—
A 2	7,2	16,5	9,3	625 - 710	++
A 3	7,8	11,5	3,7	600 - 710	++
A 4	1,5	22	20,5	600 - 775	++
A 5	6,2	12	5,8	400 - 525	++

Le analisi mostrano, oltre alla perdita dovuta all'acqua a circa 150 °C, anche delle perdite in peso nette per l'argilla A 1 fra 475 - 700 °C, per A 2 fra 625 - 710 °C, per A 3 fra 600 - 710 °C, per A 4 fra 600 - 775 °C e per A 5 fra 400 - 525 °C.

Tab. 6. Analisi termogravimetriche dei campioni di argille cotte a 580 °C.

	Perdita in peso a 150 °C (% H ₂ O)	Perdita in peso totale a 850 °C (%)	Differenza %	Perdita in peso netta alla temp. (°C)	IR Carbonato
A 1	1,2	4	2,8	-	—
A 2	1,5	8	6,5	600 - 725	++
A 3	3	6,5	3,5	-	—
A 4	0,5	18	17,5	600 - 775	++
A 5	2,5	5	2,5	-	—

Le analisi, oltre alla perdita dovuta all'acqua a 150 °C, mostrano da 150 a 850 °C una perdita in peso continua con pendenza costante per i campioni A 1, A 3 ed A 5, mentre si ha una perdita in peso netta a 600 - 725 °C per il campione A 2 e a 600 - 775 °C per A 4.

Tab. 7. Analisi termogravimetriche dei campioni di argille cotti a 750 °C.

	Perdita in peso a 150 °C (%H ₂ O)	Perdita in peso totale a 850 °C (%)	Differenza %	Perdita in peso netta alla temp. (°C)	IR Carbonato
A 1	0,2	1,5	1,3	-	—
A 2	0,5	2	1,5	-	—
A 3	2,5	4,5	2	-	—
A 4	0,5	12,5	12	400 - 450 600 - 760	—
A 5	1,5	3	1,5	-	—

Le analisi, oltre alla perdita dovuta all'acqua a 150 C, rivelano per tutti i campioni una perdita in peso continua con pendenza costante da 150 a 850 C, ad eccezione dell'argilla A 4 che presenta perdite nette negli intervalli 400 - 450 C e 600 - 760 C.

Tab. 8. Analisi termogravimetrica dello standard cotto a 580 e 750 °C.

Standard cotto a 580 °C

Perdita in peso a 150 °C (% H ₂ O)	Perdita in peso totale a 850 °C (%)	Differenza %	Perdita in peso netta alla temp. (°C)	IR Carbonato
2,5	7	4,5	600 - 775	—

L'analisi mostra, oltre alla perdita a circa 150 C dovuta all'acqua, anche una perdita in peso netta nell'intervallo 600 - 775 C, attribuibile, forse, alla presenza di calcite non decomposta .

Standard cotto a 750 °C

Perdita in peso a 150 °C (% H ₂ O)	Perdita in peso totale a 850 °C (%)	Differenza %	Perdita in peso netta alla temp. (°C)	IR Carbonato
2	3,5	1,5	-	—

L'analisi, oltre alla perdita a 150 C dovuta all'acqua, mostra da 150 a 850 C una

perdita in peso continua con pendenza costante. Ciò porterebbe a pensare ad una completa decomposizione della calcite presente nello standard preparato meccanicamente.

5.3. Spettroscopia infrarosso

Per tutte le ceramiche gli spettri IR, nell'intervallo osservato, 4000 - 400 cm^{-1} , sono simili (fig. 7).

Le specie osservate risultano parzialmente deidrossilate e non si nota la presenza di carbonati. Fa eccezione il campione UTM 26 (C 26) per cui si osservano le bande caratteristiche a 1425 e 876 cm^{-1} . La presenza di carbonati può giustificare la perdita netta in peso rilevata nell'analisi termogravimetrica fra 600 - 725 °C (cfr. Tab. 4).

Viene confrontato in fig. 8 lo spettro di una miscela meccanica Ca - bentonite-calcite con gli spettri delle 5 argille tal quali prese in esame.

I campioni 2, 3, 4 e 5 mostrano, nella zona 4000-3000 cm^{-1} , una banda intorno ai 3630 cm^{-1} , dovuta agli stiramenti degli O-H reticolari, e una larga, centrata a circa 3420 cm^{-1} , dovuta agli stiramenti O-H dell'acqua, simili a quelle di una Ca - bentonite. Le bande osservate nell'argilla 1 nella zona 4000 - 3000 cm^{-1} sono simili, invece, a quelle di una caolinite.

Assorbimenti correlabili alla presenza di carbonati sono osservati nelle argille 2, 3, 4, 5.

Gli assorbimenti osservati nello spettro della miscela meccanica Ca - bentonite-calcite, a 1425 e 876 cm^{-1} , sono tipici della calcite e sono simili a quelli osservati negli spettri delle argille 2, 3, 4, 5.

Si può pertanto ritenere che il carbonato presente nelle argille sia sotto forma di calcite.

Tutti i campioni di argille cotti a 580 e 750 °C hanno spettri IR, molto simili, ed evidenziano una situazione di parziale deidrossilazione (figg. 9 - 10).

Nelle argille 2 e 4 cotte a 580 °C si notano ancora le bande a 1425 e 876 cm^{-1} caratteristiche della calcite. Ciò potrebbe giustificare la perdita in peso netta riscontrata

nell'analisi termogravimetrica per il campione A 2 alla temperatura fra i 600 - 725 °C, e nel campione A 4 fra 600 - 775 °C. Nelle argille cotte a 750 °C, invece, tali bande sono assenti (cfr. Tabb. 6 - 7).

Confrontando gli spettri IR di alcune ceramiche con quelli delle argille (A 2 - A 3), cotte a 580 e 750 °C (figg. 11 - 12), si osserva che i campioni di ceramica mostrano spettri IR simili a quelli delle argille.

In particolare in fig. 11 risultano molto simili lo spettro della ceramica UTM 26 (C 26) e quello dell'argilla 2, cotta a 580 °C: entrambi presentano bande intorno a 1425 e 876 cm^{-1} caratteristiche del carbonato.

Assumendo quindi che il carbonato presente nell'argilla 2 sia sotto forma di calcite, si può affermare che quello presente nella ceramica UTM 26 sia sotto la stessa forma.

Dall'esame comparato degli spettri delle ceramiche con quelli delle argille cotte a 580 e 750 °C e dal confronto delle argille tal quali con la miscela meccanica Ca - bentonite - calcite, si può ritenere che le ceramiche siano state fatte con una argilla di tipo bentonitico.

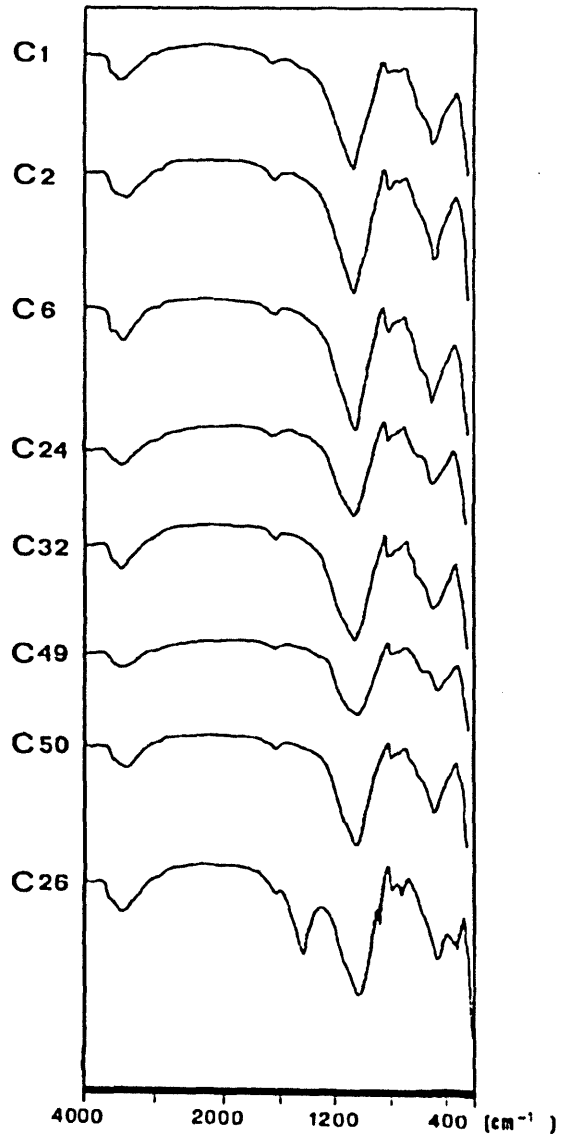


Fig. 7. Spettri IR di alcuni campioni ceramici

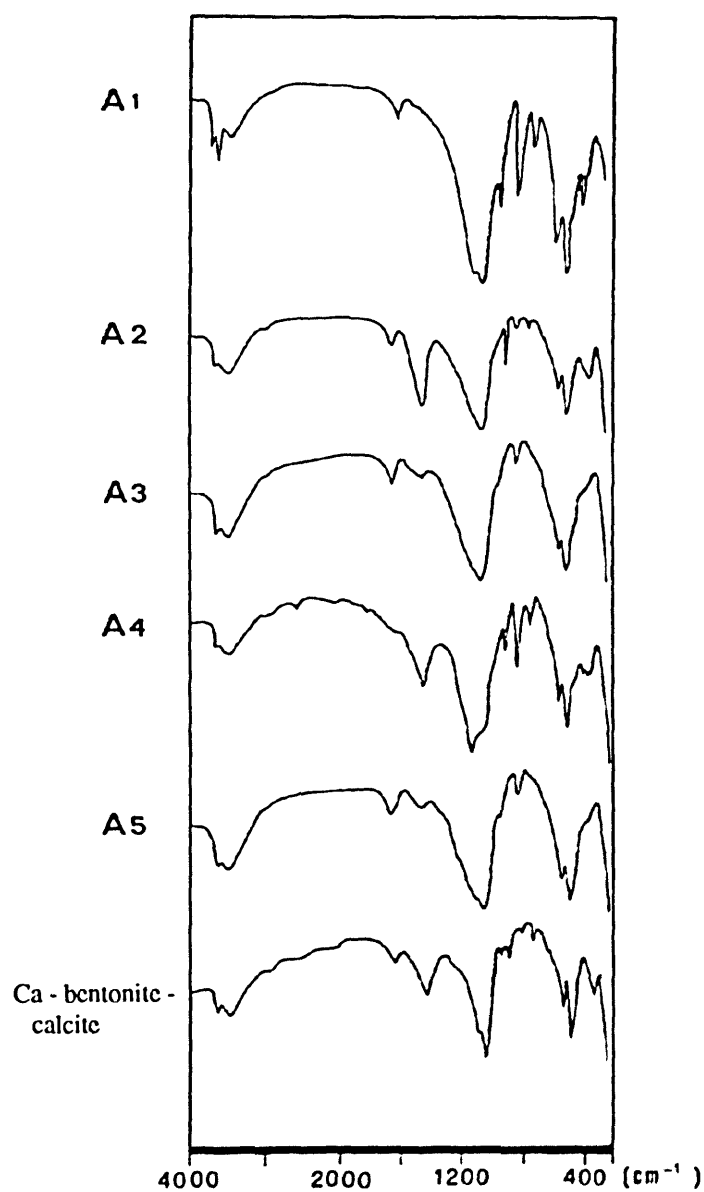


Fig. 8. Spettri IR delle argille tal quali confrontati con lo spettro di una miscela meccanica di Ca - bentonite - calcite.

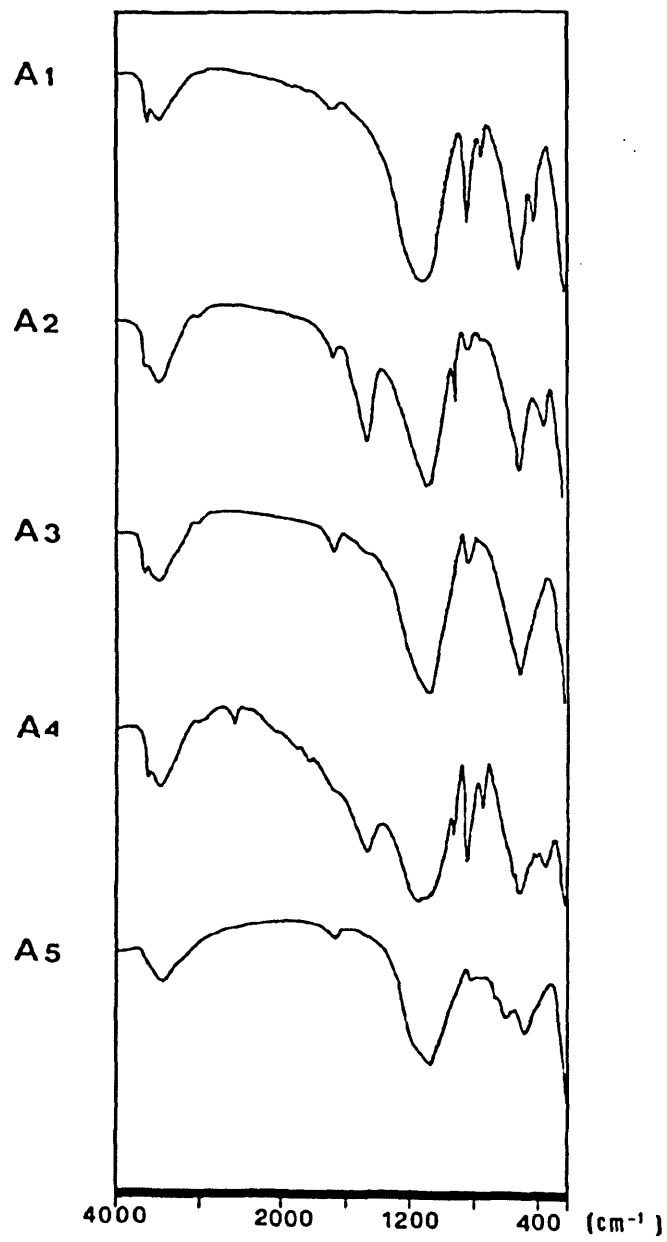


Fig. 9. Spettri IR delle argille cotte a 580 °C.

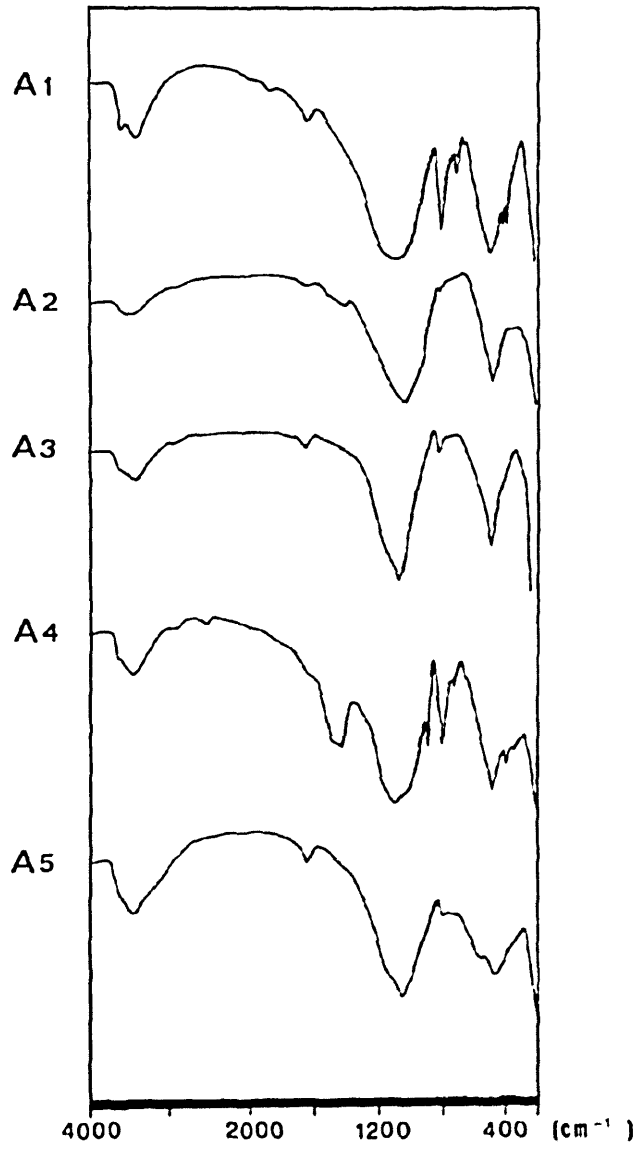


Fig. 10. Spettri IR delle argille cotte a 750 °C.

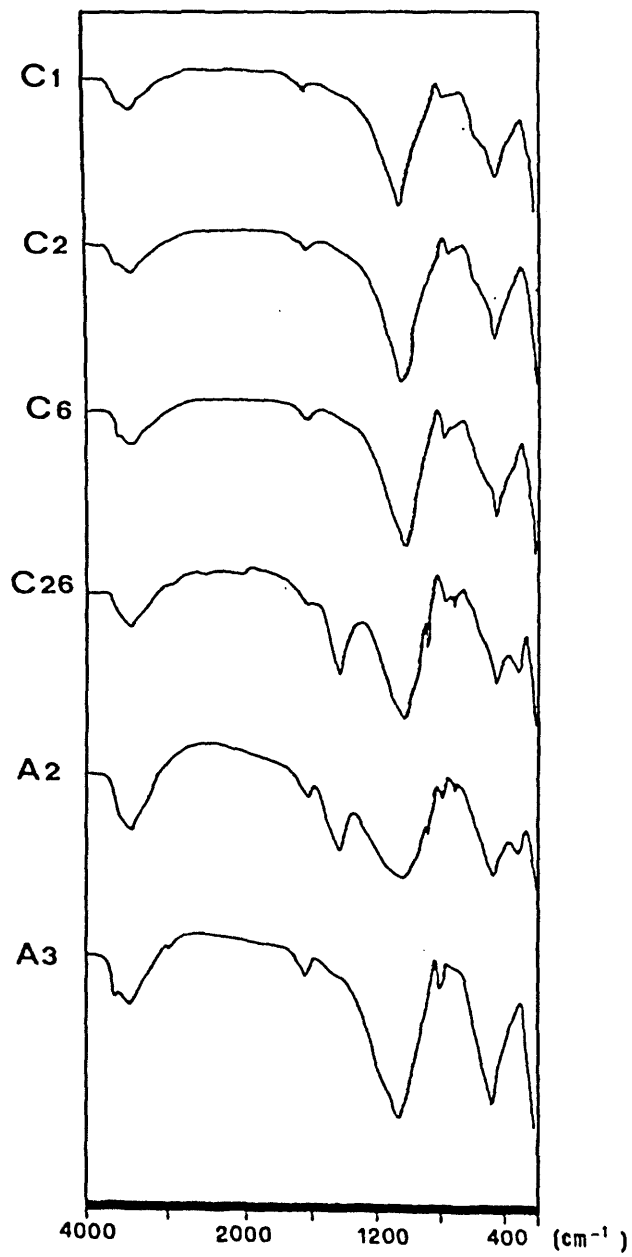


Fig. 11. Spettri IR di alcuni campioni ceramici (C1, C2, C6, C26) e delle argille A2 ed A3 cotte a 580 °C

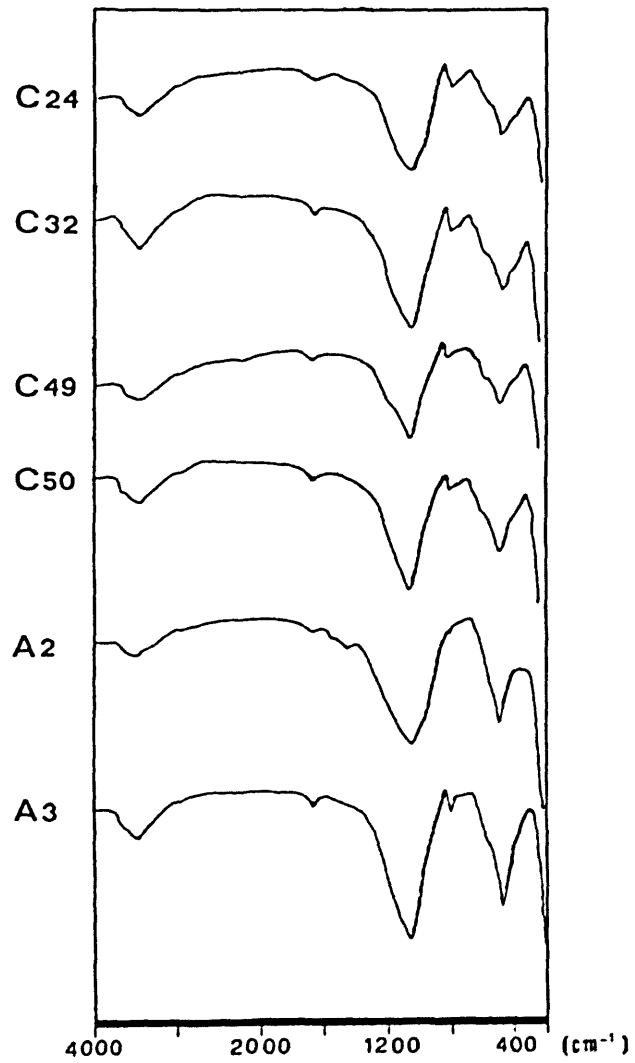


Fig. 12. Spettri IR di alcuni campioni ceramici (C24, C32, C49, C50) e delle argille A2 ed A3 cotte a 750 °C