

---

## CORRELAZIONI TRA LE VELOCITÀ ULTRASONICHE E LE CARATTERISTICHE PETROGRAFICHE IN CERAMICHE ARCHEOLOGICHE: UN PRIMO APPROCCIO METODOLOGICO.

G. BARONE<sup>1</sup>, P. CAPIZZI<sup>2</sup>, P. COSENTINO<sup>2</sup>, S. IMPOSA<sup>1</sup>, P. MAZZOLENI<sup>1</sup>, S. SCHIAVONE<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali - Sezione di Scienze della Terra, Università di Catania, Corso Italia 57, 95129 Catania.

<sup>2</sup>Dipartimento di Chimica e Fisica della Terra ed Applicazioni alle Georisorse e ai Rischi Naturali, Università degli Studi di Palermo Via Archirafi, 26 90123 Palermo.

### Riassunto

L'analisi delle velocità degli ultrasuoni permette di investigare i caratteri tessiturali e strutturali e di individuare la presenza di eventuali difetti localizzati all'interno del campione. La loro diffusione negli studi archeometrici è legata alla non distruttività e alla possibilità di fornire risultati accurati in tempo reale. In questo lavoro sono state effettuate numerose analisi petrografiche in sezione sottile e misure di velocità di propagazione degli ultrasuoni su reperti ceramici di interesse archeologico. In particolare sono stati selezionati ed analizzati ceramiche preistoriche ed anfore da trasporto del V-IV sec. a.C., caratterizzati da differente granulometria, composizione e struttura.

Da questo primo approccio è stato possibile evidenziare che il parametro petrografico che influenza maggiormente la velocità degli ultrasuoni è la forma e la disposizione spaziale dei pori, e la dimensione media degli inclusi, mentre correlazioni poco significative si ottengono prendendo in considerazione la percentuale e il tipo di inerte presente nell'impasto ceramico.

**Parole chiave:** ceramiche archeologiche, petrografia, velocità ultrasoniche.

### Abstract

The analysis of the velocity of ultrasound waves allows to investigate the structural and textural characteristics and the presence of defects located inside the sample. Ultrasonic techniques are a well established non destructive methodologies used for archaeometric studies thanks to the possibility to provide accurate results in real time.

In this work petrographic analysis and measurements of velocity of ultrasound were carried out on ceramic of archaeological interest. In particular, prehistoric pottery and Hellenistic (V-IV sec. B.C.) amphorae were selected and analyzed on the basis of different particle size, composition and structure were selected.

This first approach showed that ultrasound velocity is greatly influence by the shape and spatial arrangement of the pores, and the average size of the temper, while low correlations exist with the nature and percentage of inclusions.

**Keywords:** archeological ceramics, petrography, ultrasound waves.

## **Introduzione**

Le proprietà fisiche dei materiali lapidei sono state in molti casi correlate alle loro caratteristiche composizionali strutturali e tessiturali (Gambardella et al. 2008; Capizzi et al. 2009). Questo lavoro si propone di indagare tali correlazioni nelle ceramiche di interesse storico-archeologico mediante il confronto tra i risultati ottenuti con l'analisi petrografica in sezione sottile e le indagini ultrasoniche.

Le misure ultrasoniche sono già da tempo utilizzate per l'analisi e la caratterizzazione dei materiali ceramici e per la stima della loro porosità (Biagi et al. 1991; 1994). Bisogna tuttavia considerare che queste stime sono fortemente legate alla presenza di umidità e alla composizione mineralogica, che in alcuni casi risulta fortemente variabile. Tali indagini sfruttano i fenomeni della propagazione nei solidi, liquidi o gas, di fasci d'onde elastiche, cioè onde di compressione e decompressione della materia, con frequenza superiore a quella dei suoni udibili dall'orecchio umano. Il fascio d'onde ultrasonore, ovvero il segnale, è generato sfruttando le proprietà piezoelettriche di alcuni cristalli, cioè la loro capacità di contrarsi ed espandersi sotto l'azione d'un campo elettrico o d' un campo magnetico alternato. Le vibrazioni del cristallo producono onde elastiche di frequenza ultrasonora, purché il campo elettrico (o magnetico) alternato eccitante possieda l'adatta frequenza.

Gli ultrasuoni così generati sono trasferiti direttamente nel materiale oggetto di studio grazie al contatto, o più propriamente al semplice accostamento del generatore (trasduttore) alla superficie del campione, utilizzando un mezzo adeguato tra le due interfacce, capace di trasferire il suono senza eccessivo assorbimento (si usano frequentemente sospensioni o soluzioni acquose sature di colle cellulosiche). Il fascio d'onde ultrasonore si propaga nel materiale da esaminare, con la stessa frequenza del generatore, e con una velocità che dipende dalle caratteristiche elastiche del materiale attraversato. Quando il fascio incontrerà un ostacolo verrà riflesso, assorbito, deviato o diffratto, secondo le leggi comuni a tutti i fenomeni di propagazione delle onde. Le onde riflesse possiedono la stessa frequenza di quelle incidenti, ma sono sfasate rispetto ad esse, anche in funzione del cammino percorso, cioè della distanza del trasduttore dai vari punti della superficie dell'ostacolo.

Attualmente tutti gli strumenti rivelatori d'ultrasuoni si compongono di due parti, unite o distinte: il generatore del segnale, da inviare al campione da esaminare ed il rivelatore che riceve, amplifica, filtra e visualizza i segnali che ritornano alla sonda ricevente dopo la propagazione. Nella pratica corrente le prove con ultrasuoni si eseguono tarando lo strumento direttamente sul pezzo da esaminare, per cogliere l'eco di fondo e la sua scomparsa od attenuazione. Il metodo permette la localizzazione e l'identificazione di eventuali difetti interni che possano causare la riflessione, la deviazione o l'assorbimento del fascio di onde ultrasoniche.

Il controllo ad ultrasuoni per il rilievo delle discontinuità interne ai materiali, può essere eseguito con tecnica per trasparenza o con tecnica per riflessione (Green, 2004; Pascale 2008).

Nella tecnica per trasparenza con il metodo a trasmissione, impiegata in questo lavoro, un emettitore ed un ricevitore vengono posizionati sulle superfici opposte del mezzo da esaminare. I tempi di trasmissione misurati permettono di stabilire la velocità media dell'impulso, essendo misurabile la distanza tra sorgente e ricevitore.

A tale fine sono state selezionate due tipologie di ceramiche molto diverse tra loro per meglio mettere in luce quali dei parametri petrografici sono responsabili della variazione di velocità di propagazione delle onde ultrasoniche.

## **Materiali e metodi**

Per l'analisi comparativa proposta, sono stati presi in considerazione due set di campioni:

- a) campioni di ceramiche preistoriche dell'età del Bronzo Medio (XV-XIII secolo a.C.), rinvenute a Licodia Eubea (Catania), caratterizzati da impasti molto grossolani ed eterogenei;
- b) anfore da trasporto tipo Greco-Italiche del V – IV secolo a.C. di granulometria media e matrice omogenea, provenienti da scavi recentemente effettuati a Messina.

Le analisi petrografiche sono state effettuate mediante microscopio ottico a luce polarizzata Nikon Eclipse E400. Le sezioni sottili sono state eseguite su campioni precedentemente inglobati in resina al fine di evitare la formazione di microfratture durante il taglio. La classificazione petrografica è stata effettuata seguendo il metodo di Whitbread (1995) che tiene conto principalmente della microstruttura (morfologia dei vuoti, dimensione dei vuoti, distribuzione spaziale dei granuli ed orientazione preferenziale), della pasta di fondo (omogeneità, grado di attività ottico, fabric dei domini otticamente attivi, colore) e degli inclusi (composizione, dimensione, morfologia, frequenza e rapporto matrice/inclusi).

I dati relativi alla dimensione dei vuoti e degli inclusi sono stati determinati in sezione sottile. La percentuale degli inclusi è stata stimata mediante le tavole comparative riportate in Mattew et al. 1997.

Sugli stessi campioni sono state eseguite indagini non distruttive utilizzando la tecnica ad ultrasuoni. Per l'acquisizione dei segnali ultrasonici è stata utilizzata la strumentazione TDAS 16 (Boviar) multicanale (16 canali), che consente di acquisire, tramite switch elettronico, quattro canali alla volta con una frequenza di campionamento massima di 1.25 MHz. Le sonde riceventi e trasmettenti utilizzate hanno una frequenza centrale di 55 kHz. Le sonde sono state dotate di appositi supporti di alluminio a forma di cono che consentono il posizionamento puntuale del sensore su manufatti di piccole dimensioni. I ricevitori accelerometrici utilizzati sono di tipo piezoelettrico RSG-55, con elevata sensibilità in un range di frequenza tra 1 kHz e 8 kHz, con picco a 6kHz, caratteristico per indagini su strutture costituite da materiali non particolarmente veloci (edifici storici, materiali rocciosi degradati e/o fratturati, ceramiche ecc.) e una buona sensibilità lineare per range di frequenza da 10 kHz a 70 kHz. Il trasmettitore piezoelettrico TSG-55, di tipo "sandwich" con ceramiche precaricate, permette di generare impulsi, con una elevata potenza, ad una frequenza centrata sui 55 kHz.

In particolare dopo aver misurato la distanze tra sorgente ricevitore, si sono eseguite una serie di 7 misure su ogni frammento per ottenere una stima delle velocità di propagazione del segnale ultrasonico media nel materiale ceramico.

## **Discussione dei risultati**

### *Analisi petrografiche*

In Tab. 1 è riportata per ciascun campione analizzato la fabric di appartenenza, la porosità, la morfologia dei vuoti, la percentuale, la dimensione media degli inerti e lo stato ottico. Quest'ultimo indica la presenza o meno di birifrangenza nella matrice e fornisce indicazioni sulla temperatura di cottura dei manufatti.

I campioni ceramici di Licodia Eubea sono stati distinti in diversi gruppi petrografici sulla base degli inclusi prevalenti: il campione LE1B è caratterizzato dalla presenza di rocce carbonatiche, LE1A da vetro vulcanico, LE1C vetro vulcanico e quarzo, LE1D, LE2D, LE3B1 LE2A1, LE2C, LE3A2 da vetro vulcanico, inclusi vulcanici e coccio pesto, quest'ultimo assente in LE2A1, LE2C, LE3A2 (Tab.1).

Campione	Fabric	Porosità	Morfologia dei vuoti	% inerte	Dimensione media inerte	Stato ottico	Vel. Media (m/s)
LE3A2	Vetro ed inclusi vulcanici matrice fossilifera	15	Vescicole e vuoti lineari	28	1,60	non attivo	1209
LE3B1	Vetro, inclusi vulcanici e cocciopesto matrice fossilifera	20	vuoti lineari longitudinali e radiali	20	1,20	leggermente attivo	703
LE2A1	Vetro, inclusi vulcanici matrice fossilifera	20	Vescicole e vuoti lineari	9	0,70	non attivo	1363
LE2B	Rari frammenti di rocce carbonatiche	30	Vescicole e vuoti lineari	15	0,16	non attivo	1429
LE2C	Vetro, inclusi vulcanici matrice fossilifera	18	Vescicole e vuoti lineari	18	1,12	non attivo	1310
LE2D	Vetro, inclusi vulcanici e cocciopesto matrice fossilifera	7	Vescicole e vuoti lineari	9	1,60	non attivo	1101
LE1A	Vetro vulcanico Poco fossilifera	25	Vescicole e vuoti lineari	28	0,16	non attivo	1428
LE1B	Rocce carbonatiche che matrice Riccamente fossilifera	5	vescicole	15	0,48	attivo	1472
LE1C	Vetro vulcanico e quarzo non fossilifera	5	vescicole	20	0,24	non attivo	1683
LE1D	Vetro, inclusi vulcanici e cocciopesto matrice fossilifera	10	Vescicole e vuoti lineari	20	0,80	non attivo	1207
MEFO12	Quarzo e frammenti di rocce metamorfiche	15	vuoti lineari e vescicole generalmente orientate	25	0,24	Leggermente attivo	1120
MEFO16	Quarzo e frammenti di rocce vulcaniche	3,5	rare vescicole	25	0,24	Leggermente attivo	1801
MEFO19	Quarzo e frammenti di rocce metamorfiche	7	vuoti lineari e vescicole generalmente orientate	28	0,48	Leggermente attivo	1221
MEFO33	Quarzo e frammenti di rocce vulcaniche	10	Vescicole e vuoti lineari	20	0,16	Leggermente attivo	2010
MEFO29	Vulcaniti e pirosseni verdi	10	Vescicole e vuoti lineari	18	0,32	Leggermente attivo	1321
MEFO30	Vulcaniti e pirosseni verdi	5	rare vescicole	25	0,4	Leggermente attivo	1928
MEFO31	Quarzo e frammenti di rocce vulcaniche	10	Vescicole e vuoti lineari	20	0,32	non attivo	1912

Tab. 1: Risultati analisi petrografica in sezione sottile e valori medi della velocità degli ultrasuoni per i campioni analizzati.

La matrice varia da non fossilifera (LE1C) a poco fossilifera (LE1A), fossilifera (LE1D, LE2D e LE3B1, LE2A1, LE2C, LE3A2) a riccamente fossilifera (LE1B).

La porosità varia dal 5 al 30%; i vuoti mostrano diversa morfologia, sono prevalenti le vescicole in LE1B ed LE1C, vuoti lineari longitudinali e radiali a formare una sorta di fitta “rete” nel campione LE3B1, i rimanenti campioni presentano vuoti lineari non continui, talvolta iso-orientati, e vescicole (Tab.1, Fig. 1).

Lo stato ottico è attivo in LE1B, indicando temperature di cottura <800°C, leggermente attivo in LE3B, non attivo in LE1A, LE1C, LE1D, LE2D e LE2A1, LE2C, LE3A2, indicando temperature > 900°C.

I campioni ceramici rinvenuti a Messina sono caratterizzati da prevalente quarzo e frammenti di rocce metamorfiche (MEFO 12, MEFO19) o da prevalenti frammenti di vulcaniti + pirosseni  $\pm$  quarzo (MEFO29, MEFO30, MEFO16, MEFO31, MEFO33). La frazione granulometrica piú abbondante è quella medio-fine in MEFO29, MEFO30 e medio grossolana nei rimanenti campioni. Lo stato ottico è leggermente attivo ad eccezione di MEFO31 in cui non è attivo ( $T > 900^{\circ}\text{C}$ ).

La porosità varia dal 3 al 15 %. Nel MEFO12 e MEFO19 sono presenti vuoti lineari non continui e vescicole generalmente orientate parallelamente al lato piú lungo della sezione, mentre MEFO30 e MEFO16 presentano solo rare vescicole (Fig. 1).

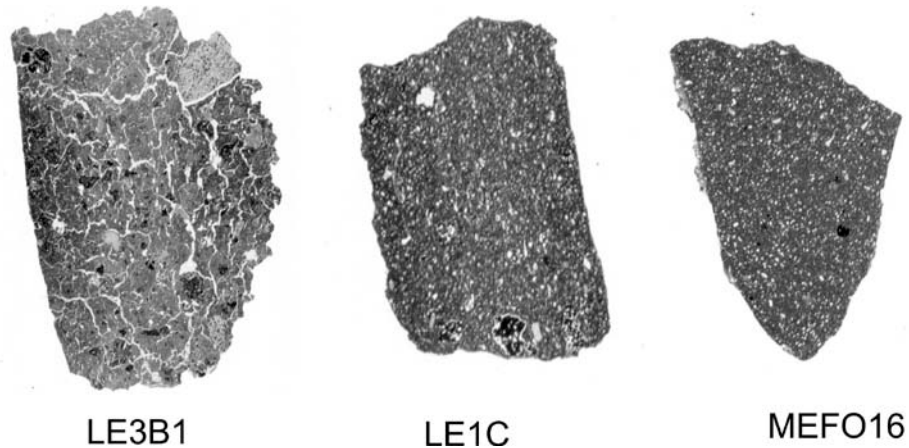


Fig. 1: Scansione della sezione sottile a) campione LE3B1; b) LE1C; c) MEFO16

#### *Analisi velocità ultrasuoni*

Su ciascun campione ceramico sono state effettuate numerose misure (mediamente 7); le medie delle velocità di propagazione degli ultrasuoni sono riportate in Tab. 1. Nel diagramma distanza vs tempo di arrivo (Fig. 2) i dati relativi ai campioni di Licodia si dispongono su un allineamento corrispondente alla velocità media di 1370 m/s, ad esclusione del campione 3B1 che mostra velocità notevolmente piú basse, mentre, i valori dei campioni di Messina si allineano lungo la retta corrispondente alla velocità media di 1690 m/s.

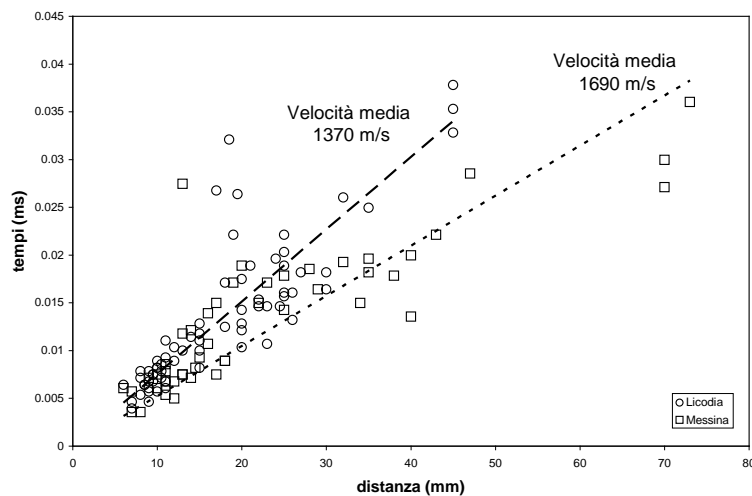


Fig. 2: Valori di velocità di propagazione delle onde ultrasoniche nei campioni analizzati.

## Conclusioni

Le velocità degli ultrasuoni nei campioni studiati presentano una elevata variabilità. Mediamente i campioni di ceramiche preistoriche di Licodia Eubea hanno velocità più basse ( $V_p = 1370$  m/s) rispetto ai campioni di anfore ellenistiche rinvenute a Messina ( $V_p = 1690$  m/s). Nell'insieme è quindi evidente la correlazione tra questo parametro e la qualità dei prodotti ceramici legata alle tecniche di preparazione che risultano essere chiaramente migliori per le anfore di V-IV sec. a.C..

Per meglio mettere in luce quali parametri petrografici influenzano le velocità degli ultrasuoni sono state evidenziate le eventuali correlazioni con: i) dimensione, disposizione spaziale e forma dei vuoti; ii) dimensione, forma, tipologia e distribuzione spaziale degli inclusi; iii) temperature di cottura.

Il carattere strutturale che sembra influenzare maggiormente la velocità degli ultrasuoni è la presenza di vuoti. In particolare la forma e la disposizione spaziale dei pori permette di distinguere tre casi con diverse risposte alla propagazione delle onde: a) i pori sono di piccole dimensioni (vescicole) disposti in maniera omogenea nel corpo ceramico senza evidenti orientazioni preferenziali (MEFO 16, MEFO30, MEFO31, MEFO3 e LE1C); b) i pori sono rappresentati sia da vescicole isodiametriche sia da pori planari non continui, iso-orientati e di piccole dimensioni (minore di 1/10 dello spessore delle ceramiche); c) i pori planari sono predominanti e formano un network ben sviluppato e ramificato (LE3B1).

Nei campioni con porosità del tipo (a) la velocità degli ultrasuoni è la più alta registrata ( $V_p = 1600 - 2000$  m/s) mentre per le ceramiche con porosità di tipo (b) la velocità è compresa tra 1000 - 1500 m/s; infine nell'unico campione appartenente al gruppo (c) si osserva la minore velocità ( $V_p = 700$  m/s). All'interno dei singoli gruppi è inoltre possibile osservare delle buone correlazioni tra la percentuale dei pori e la velocità degli ultrasuoni (Fig. 4).

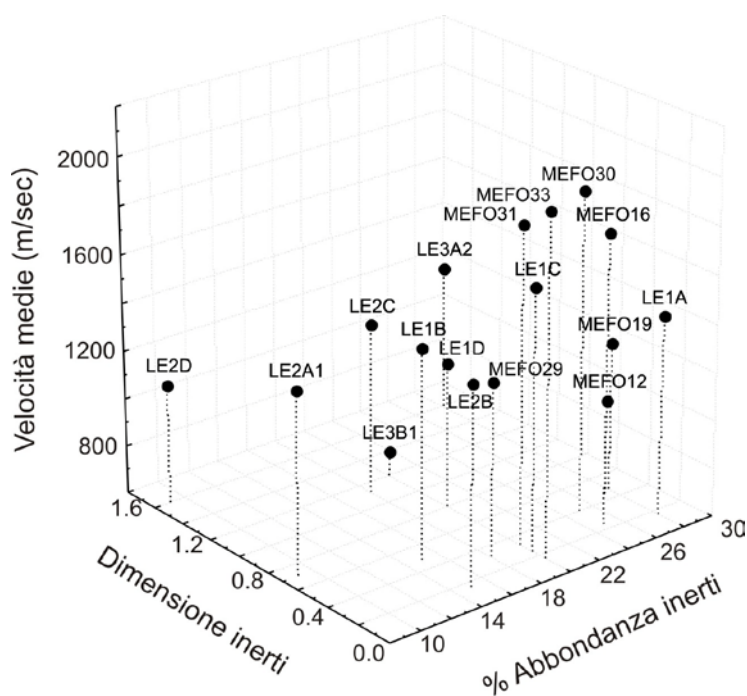


Fig.4: Velocità media (m/s), dimensione degli inclusi in mm, porosità dell'impasto ceramico stimata in sezione sottile.

Gli inerti, in particolare la loro natura (rocce metamorfiche, carbonatiche, vulcaniche), sembrano influire in maniera assai poco importante sulla propagazione degli ultrasuoni. Correlazioni poco significative si ottengono, invece, prendendo in considerazione la percentuale di inerte presente nell'impasto ceramico: ad esempio il MEFO30 con 25% di inerti ha una Vp maggiore rispetto al campione MEFO29 appartenente allo stesso gruppo petrografico ma con minore percentuale di inerti (18%).

In figura 4 viene presa in considerazione anche la dimensione media degli inerti. Si osserva che ad esempio i campioni MEFO 29 e MEFO33 pur essendo caratterizzati dalla stessa percentuale di porosità (10%) mostrano velocità medie molto diverse, rispettivamente 1321m/s e 2010 m/s probabilmente in funzione della diversa dimensione media degli inclusi (0.32 mm- 0.16 mm).

Infine, sono state messe a confronto le velocità degli ultrasuoni medie per ciascun campione con le temperature di cottura stimate mediante l'analisi dell'attività ottica della matrice. I campioni LE3A2, LE2A1, LE2B, LE2C, LE2D, LE1A, LE1C e MEFO31 le cui temperature stimate sono intorno ai 900°C (stato ottico non attivo) hanno velocità compresa tra 1200 e 1900 m/s, mentre il LE1B la cui temperatura è < 800°C (stato ottico attivo) ha una velocità media di 1400 m/s. Per i rimanenti campioni con stato ottico leggermente attivo la velocità varia da 700 m/s a 2000 m/s. Pertanto sembra che, per le ceramiche archeologiche in cui non si raggiunge normalmente la totale vetrificazione, la temperatura di cottura non abbia influenza sulle velocità degli ultrasuoni.

### Ringraziamenti

Questo lavoro è stato realizzato con il finanziamento MIUR PRIN 2007 per la ricerca dal titolo "Individuazione dei campi di applicazione delle metodologie innovative non-distruttive e microdistruttive nell'analisi dei reperti ceramici di interesse storico – archeologico attraverso il confronto sistematico con le metodologie tradizionali"

### Bibliografia

- BIAGI E., MASOTTI L., FASSINA P., POLI C., AND ROCCHI S., 1991, *Green ceramic material non destructive testing: porosity estimation by ultrasonic techniques.*, In Proc. of the 7th CIMTEC World Ceramics Congress, Elsevier Science Publisher B.V., 1885-1892.
- BIAGI E., FORT A., PONZIANI L., AND MASOTTI L., 1994, *Ultrasonic non destructive evaluation high resolution techniques for ceramic materials.* In Proc. of the 21st International Symposium Acoustical Imaging, vol. 21, New York: Kluwer Academic / Plenum Press, 1994, 667-674.
- CAPIZZI P., COSENTINO P.L., DANESI A., FIANDACA G., GAMBARDELLA S., 2009, *Indagini fisiche a supporto dell'intervento di restauro di una lastra marmorea del II-III d.C.*. Atti del VII Congresso Nazionale IGIIC – Lo Stato dell'Arte – Napoli, (in stampa).
- GAMBARDELLA S., DANESI A., COSENTINO P.L., CAPIZZI P., FIANDACA G., 2008, *L'indagine sonica ed ultrasonica come prassi necessaria alla conoscenza di strutture complesse. Il rimontaggio di una statua di epoca romana da Locri: un caso esemplare.* Atti del VI Congresso Nazionale IGIIC – Lo Stato dell'Arte – Spoleto, 2 - 4 Ottobre 2008, 689-694. ISBN 978-88-404-4171-9.
- GREEN JR., ROBERT E, 2004, *Non-contact ultrasonic techniques.* Ultrasonic, 42, 1-9.
- MATTEW A. J. , WOODS A. J. and OLIVER C., 1997, *Spot before the eyes: new comparison charts for visual percentage estimation in archaeological material.* British Museum, 81,

Recent developments in Ceramic petrology. Edited by Andrew Middleton and Ian Freestone, 211-264

PASCALE G., 2008, *Diagnostica a ultrasuoni per l'edilizia, Costruzioni civili - Beni culturali*. Flaccovio Editore.

WHITBREAD I. K., 1995, *Greek transport amphorae. A petrological and archeological Study*. Fitch Laboratory Occasional Paper 4, The British School at Athens, Athens.