

LA COMPONENTE INORGANICA NEL LEGNO DELLE NAVI ANTICHE DI PISA

Giachi Gianna¹, Pallecchi Pasquino¹, Albicocco Roberta²

¹ Soprintendenza per i Beni Archeologici della Toscana - Laboratorio di Analisi, Firenze

² I.M.T. (Istituzioni Mercati Tecnologie) - Istituto Alti Studi di Lucca, Scuola di Dottorato in Tecnologie e Gestione dei Beni Culturali, Lucca

Poster Introduzione

Nel quadro delle indagini utili alla conoscenza dello stato di conservazione del legno di interesse archeologico e quindi utili alla progettazione degli interventi conservativi sui reperti lignei, sono da contemplare quelle finalizzate alla determinazione della componente chimica inorganica.

Il legno da scavo archeologico mostra solitamente un contenuto in sali ed ossidi, da porre in relazione alle caratteristiche dell'ambiente di giacitura, sensibilmente superiore a quello del legno fresco¹. Nel legno archeologico elementi quali Na, K, e Mg, comunemente presenti nel legno fresco, sono quasi completamente portati in soluzione dalle acque permeanti il terreno durante il periodo di seppellimento. Rimangono spesso, perchè insolubili, alcuni composti di elementi quali Si, Ca, S, Fe e Cu. Questi vanno a costituire nei trattamenti conservativi per impregnazione, un ostacolo alla veicolazione delle sostanze nel legno, proprio perchè depositatisi all'interno delle cellule legnose.

Fra i composti insolubili a cui abbiamo accennato rivestono particolare importanza, dal punto di vista conservativo, proprio quelli a base di ferro e di zolfo². È noto, infatti, come il ciclo dei composti dello zolfo possa portare alla produzione in particolari condizioni termoigrometriche di acido solforico, estremamente nocivo per il legno in quanto causa della depolimerizzazione, per idrolisi acida, della componente polisaccaridica residua³. Le trasformazioni che lo zolfo può subire sia in ambiente aerobico sia anaerobico sono piuttosto complesse ed implicano il passaggio da composti prettamente di natura inorganica ad altri di natura organica attraverso l'attività di microrganismi e di organismi superiori⁴.

Tali trasformazioni coinvolgono anche il legno da scavo archeologico poiché, solitamente, le condizioni di anaerobiosi che consentono la conservazione dei reperti di natura organica sono quelle ideali, in seguito al metabolismo di alcuni batteri solfo-riduttori, per la deposizione nelle fibre legnose di solfuri di metalli pesanti. Dai solfuri, mediante una reazione inversa ad opera di batteri che inducono l'ossidazione dello zolfo, si innesca, una volta portato all'aria il legno, la produzione di composti ossidati di questo elemento fra cui, in particolari condizioni di umidità, l'acido solforico⁵.

Come appena ricordato è frequente, inoltre, nel legno da scavo archeologico, la presenza di ferro o di rame derivante dal degrado di reperti metallici, quali, nel caso di relitti, di chiodature di assemblaggio. Anche la presenza di ferro è particolarmente dannosa per la conservazione del legno, non solo perchè provoca la precipitazione di composti di varia natura –fra cui appunto i solfuri- ma anche perchè la coppia Fe^{2+}/Fe^{3+} , in presenza di ossigeno e di umidità, è in grado di catalizzare l'ossidazione dello stesso zolfo e della cellulosa e delle emicellulose provocando, come l'idrolisi acida, la formazione di unità polisaccaridiche più corte.

Nell'ambito del lavoro di progettazione del restauro delle navi antiche di Pisa è risultato pertanto necessario individuare se presente e di quale natura fosse la componente inorganica del legno costituente gli scafi.

Materiali e metodi

In quanto portato alla luce nel cantiere delle navi antiche di Pisa sono stati analizzati campioni di legno prelevati dagli scafi delle navi A, B, D, I e P (Figura 1). Su questi sono state effettuate indagini analitiche mediante microscopia ottica (OM) ed elettronica (SEM), microanalisi a

dispersione di energia (EDX), diffrazione a raggi X (XRD), spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR). I campioni di legno, 12 in totale, erano riconducibili a legno di quercia caducifolia, noce e cipresso (Tabella I). Sono stati confrontati i risultati raccolti dall'analisi dei campioni lignei essiccati a $103\pm 6^\circ\text{C}$, per l'eliminazione dell'acqua di imbibizione, e degli stessi dopo calcinazione a $525\pm 25^\circ\text{C}$, per l'eliminazione della sostanza organica (ceneri).

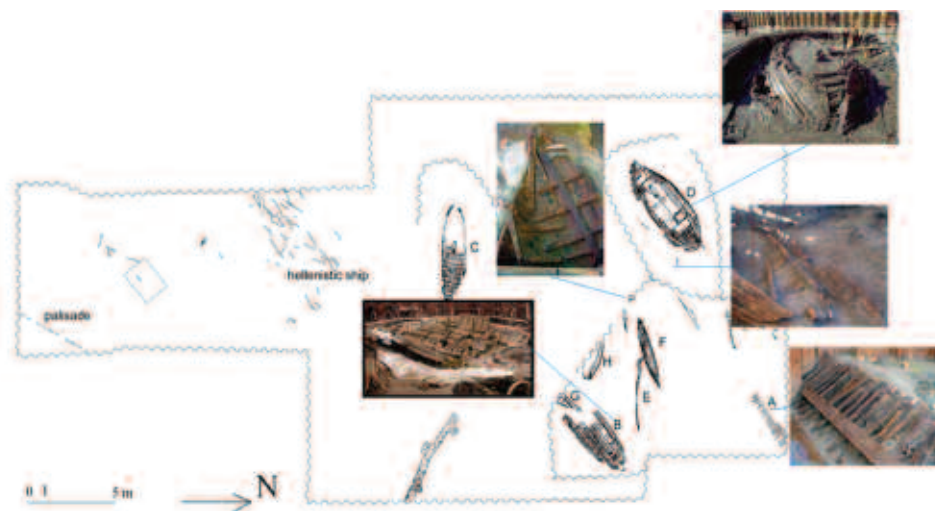


Figura 1. Pianta dello scavo e localizzazione delle navi campionate

campione	provenienza	taxon
A5	camp. 6: ordinata 43	Quercia caducifolia
A6	camp. 7: ordinata 3	Noce
B1	camp. A: ordinata lato NE, 1	Quercia cad.
B3	camp. B, ultimo corso di fasciame	Quercia cad.
D2	camp. b: cinta II sx bis sopra ordinata 20	Quercia cad.
D5	camp. e: lato sud	Cipresso
D7	camp. g: lato nord, ordinata	Cipresso
I2	camp. β	Quercia cad.
I3	camp. ?	Quercia cad.
I4	camp. δ	Quercia cad.
P1	camp. a: corso fasciame esterno	Quercia cad.
P5	camp. ? : estremità interna ord. P	Quercia cad.

Tabella I. Provenienza e taxon dei campioni analizzati

Risultati delle analisi

I risultati (Tabella II) delle analisi evidenziano differenze sensibili tra i campioni essiccati e quelli degli stessi calcinati. Tale differenza sembra riconducibile alla più facile rilevazione delle fasi inorganiche nei campioni una volta privati della componente predominante di natura organica per calcinazione ed, inoltre, ad una maggiore facilità a rendere omogeneo il campione calcinato rispetto a quello solo essiccato.

Le analisi mostrano la presenza in tutti i campioni di legno di Si e Al, insieme a K, Mg, Ti, e in parte di Ca, da ricondurre alla componente argillosa depositata nel legno ad opera dell'acqua circolante nell'ambiente di giacitura.

Oltre a questi elementi, si ritrovano come componenti maggiori Ca, Fe e S riconducibili alla presenza di calcite (CaCO_3 , trigonale), aragonite (CaCO_3 , rombico), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Figura 2), pirite (FeS_2) ed ossidi di ferro cristallini (Fe_2O_3) o amorfi. Nei campioni di legno calcinato la presenza di solfato di calcio anidro (anidride, CaSO_4), la diminuzione dello zolfo ed il conseguente aumento della quantità di ematite sono dovuti alle trasformazioni termiche.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y		
elemento	A5	A5	A6	A6	B1	B1	B3	B3	D3	D3	D5	D5	D5	D5	D5	D5	D5	D5	D5	D5	D5	D5	D5	D5	D5	
legno	ceste	legno	ceste	legno	ceste	legno	ceste	legno	ceste	legno	ceste	legno	ceste	legno	ceste	legno	ceste	legno	ceste	legno	ceste	legno	ceste	legno	ceste	
SODIO	2,62	1,66	5,51	1,04	8,32	1,78	4,34	2,31	8,20	2,15	3,31	2,98	5,26	1,78	5,81	1,43	0,85	8,74	5,27	1,18	3,84	1,01	4,59	1,34	1,34	
MAGNESIO	1,82	4,2	6,21	1,36	11,93	4,57	7,46	3,86	8,76	2,96	5,96	6,28	6,13	2,24	8,39	3,69	1,63	8,86	4,82	2,56	4,13	1,12	3,6	1,48	1,48	
ALLUMINIO	1,47	2,03	10,02	2,03	7,47	1,27	2,18	1,68	12,46	7,03	4,81	1,74	12,77	2,09	9,28	3,11	5,25	2,43	8,82	2,07	5,49	2,89	6,85	1,08	1,08	
SILICIO	8,48	3,74	6,87	4,17	4,26	2,92	2,17	3,31	0,77	6,51	3,34	2,54	25,24	3,38	21,82	8,74	16,17	5,6	12,45	2,51	9,51	9,05	5,89	2,56	2,56	
FOSFORO	2,89	3,6	6,43	5	1,84	3,17	2,43	4,4	4,57	1,79	2,97	4,67	2,45	5,4	4,17	3,22	2,79	1,87	4,21	3,1	2,72	2,13	3,6	1,07	1,07	
ZOLFO	13,07	7,65	29,82	8,43	23,38	13,33	14,21	12,44	26,3	12,11	39,84	23,4	25,49	23,1	15,84	11,51	33,86	3,71	28,3	16,63	33,81	9,9	40,42	11,88	11,88	
CLORO	0,84	0,13	2,85	-	0,47	-	1,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
POTASSIO	0,48	0,82	0,35	0,20	1,31	0,88	1,15	1,21	-	0,88	1,14	1,62	1,83	1,22	1,23	1,02	1,22	0,44	1,08	0,88	0,85	0,29	2,29	0,98	0,98	
CALCIO	47,89	58,74	20,96	11,82	28,48	48,53	42,71	33,83	19,8	39,82	33,83	51,86	17,86	45,67	16,97	36,39	3,82	3,65	15,74	24,12	9,33	11,49	12,25	12,49	12,49	
TITANIO	-	-	-	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,61	-	0,3	-	0,12	-	-	-	-	-	-	-
MANGANESE	-	-	-	0,61	-	0,64	-	-	-	-	-	-	-	-	2,06	-	-	-	0,65	-	0,88	-	-	-	-	
FERRO	21,24	17,44	12,72	63,72	13,73	31,81	22,08	36,98	10,05	36,82	5,1	5,7	3,69	12,48	17,29	48,59	34,24	80,43	18,32	46,27	29,33	81,48	21,3	85,42	85,42	
fasi cristalline																										
Anidride	+++			+++		+++		+++				++++		+++		+++		+++		++++		+++		+++	+++	
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$	++		+++		+++					++																
Gesso	-					+		+				+					+		+							
Pirite				++								+		+						++		++				
Ematite	+	+		+	+	++	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	++++	+	++	+	+++		+++	+++	
Calcite	+++			+		+		+++		++		+++		++										++	++	
Aragonite																										
Quarzo	++			++		+		+				++	+++	+	+++	+++	+++	++		++	++	++		++	++	

Tabella II. Composizione chimica e mineralogica dei campioni analizzati

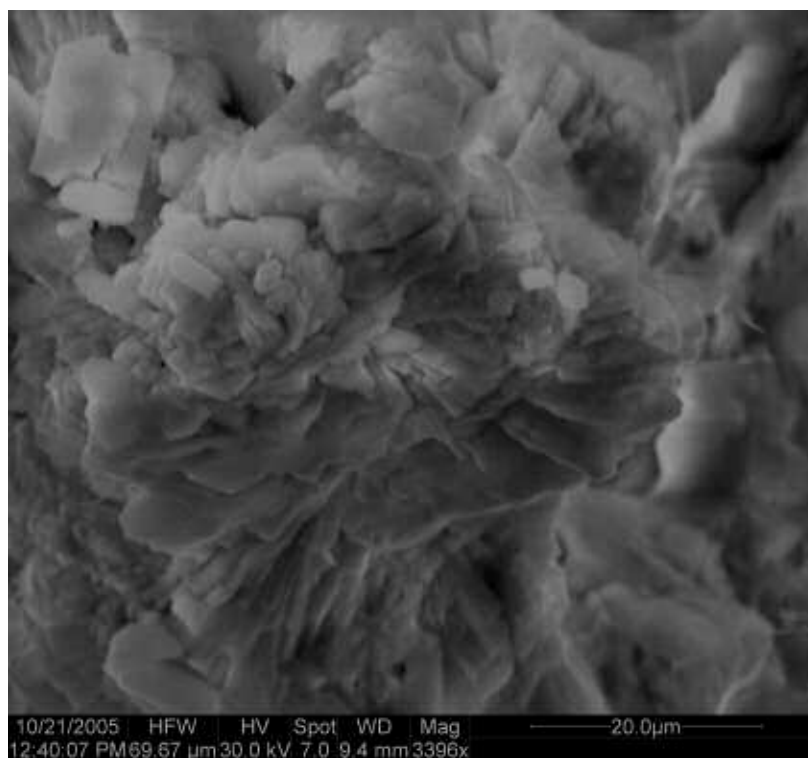


Figura 2. Cristallizzazioni di gesso nel campione P1 (nave P)

Nei diagrammi ternari $\text{CaO-SO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sono mostrati i rapporti desunti dalle analisi fra i tre componenti chimici maggiori, espressi come ossidi. Nel legno essiccato si osserva un elevato tenore di S, combinato con il Fe ed il Ca, in tutti i campioni ad esclusione di A5 e B3 caratterizzati, invece, da quantità elevate di Ca (Figura 3).

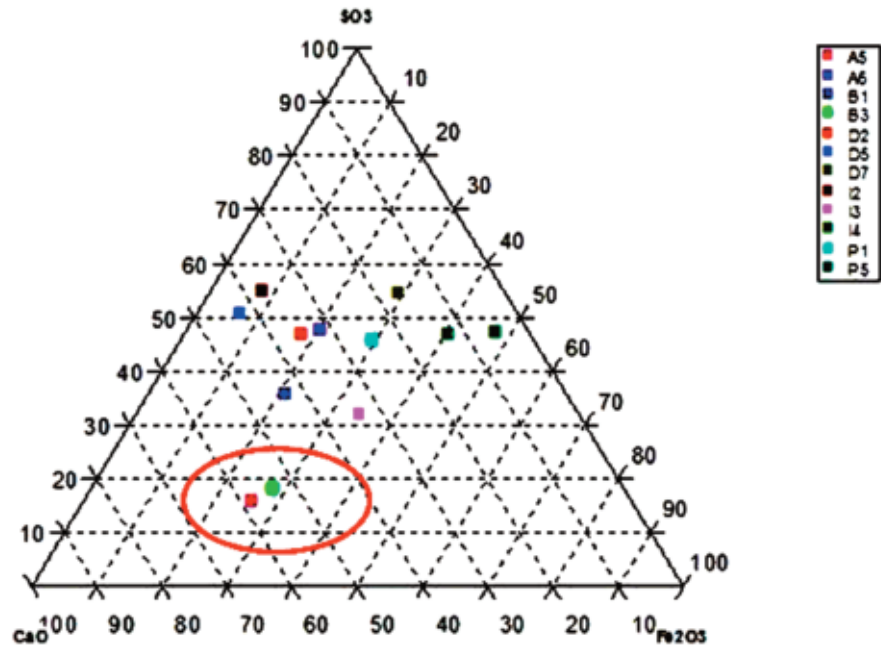


Figura 3. Diagrammi ternari $\text{CaO-SO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ relativi ai campioni essiccati.

Nel diagramma relativo al legno calcinato si osserva una netta diminuzione dello S (dovuto alla sola presenza di anidride): si evidenziano così i campioni con elevato tenore di Fe e quelli ad elevato tenore di Ca (Figura 4).

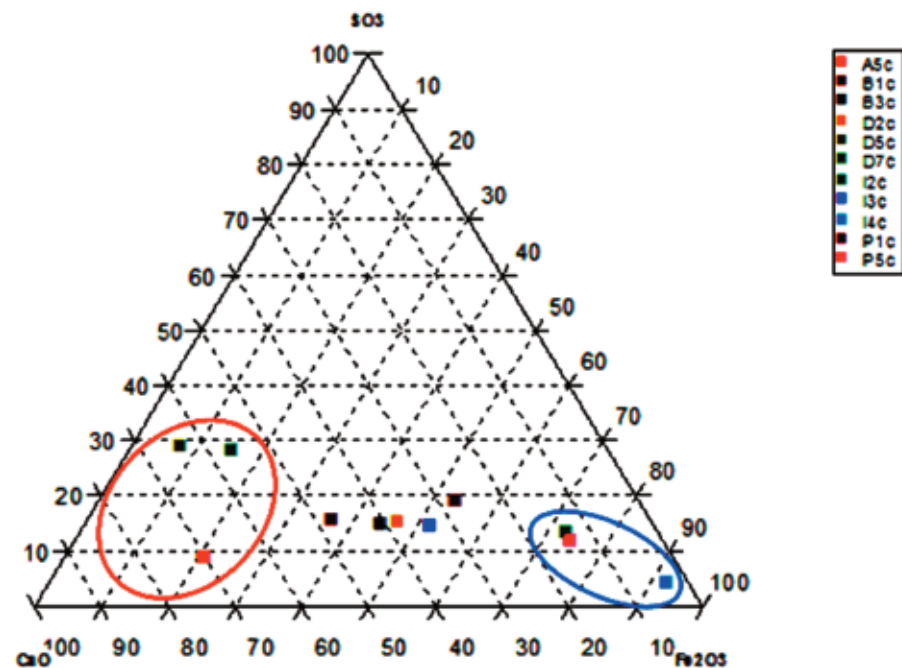


Figura 4. Diagrammi ternari $\text{CaO-SO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ relativi ai campioni calcinati.

Fra i composti di neoformazione la pirite è presente entro le cellule legnose in masse sferoidali costituite da aggregati microcristallini (Figura 4). E' da notare l'assenza di solfati di ferro che, insieme a quelli di calcio, dovrebbero essere testimonianza dell'ossidazione della pirite⁶.

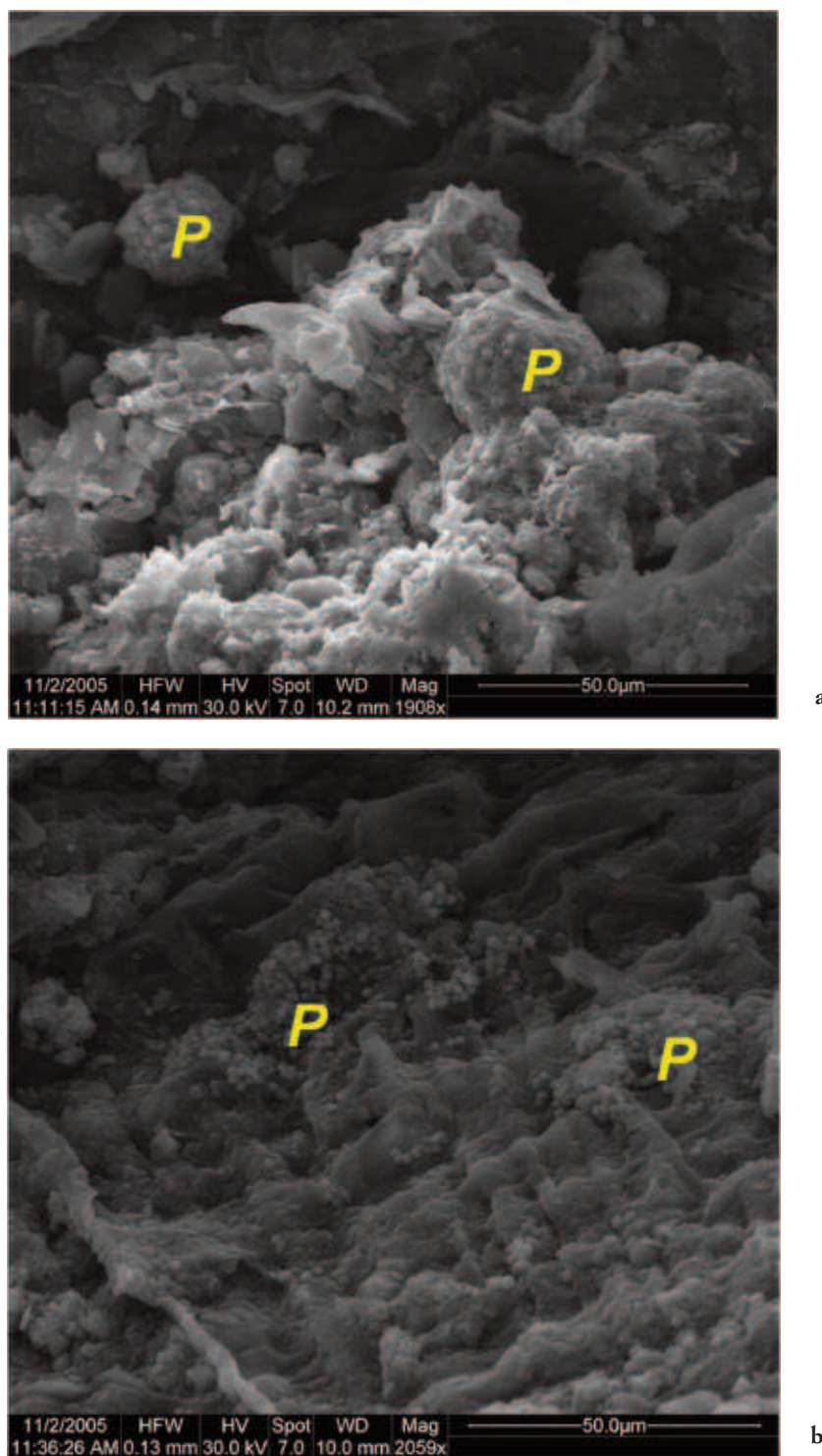


Figura 5. *a,b* - Immagini in microscopia elettronica del campione P1 (essiccato) in cui si osservano aggregati cristallini di pirite, P, entro le cellule legnose

Discussione dei risultati

I legni analizzati mostrano una componente inorganica riconducibile a due diversi gruppi di composti: quelli derivanti dai sedimenti inglobanti le navi, quali quelli silicatici e carbonatici e quelli di neoformazione costituiti da solfuri, solfati e ancora carbonati. La presenza o meno dei vari composti entro i campioni non appare in relazione né alle diverse navi, né ai diversi taxon presenti ed al loro degrado, ma piuttosto alle caratteristiche dell'ambiente di giacitura: è da notare l'elevato contenuto in silicati nei campioni della nave I inglobata in uno strato argilloso meno permeabile rispetto al terreno in cui sono racchiuse le altre navi qui esaminate.

Bibliografia

- CAVALLINI 1983: D. Cavallini, *Ciclo biologico dello zolfo*, in *Enciclopedia della Chimica X*, 1983, 646-648
- GIACHI et al. 2003: G. Giachi, F. Bettazzi, G. Staccioli, S. Chimichi, *Chemical Characterisation of Degraded Wood in Ships Discovered in a Recent Excavation of the Etruscan and Roman Harbour of Pisa*, in *Journal of Cultural Heritage* 4 (2), 2003, 75-83
- JANNASCH 1983: H.W. Jannasch, *Interactions between the carbon and sulphur cycles in the marine environment* in *SCOPE 21-The Major Biogeochemical Cycles and Their Interactions*, Wiley, U.K. cap. XIX; Cfr. <http://www.icsu-scope.org/downloadpubs/scope21/chapter19.html>
- SANDSTRÖM et al. 2003: M. Sandström, Y. Fors, F. Jalilehvand, E. Damian, U. Gelius, *Analyses of sulfur and iron in marine-archaeological wood* in AA.VV., *Proceeding of the 9th ICOM Group on Wet Organic Archaeological materials Conference*, Copenhagen, 2003, 181-202
- SANDSTRÖM, FORS, PERSSON 2003: M. Sandström, Y. Fors, I. Persson, *The Vasa's New Battle. Sulphur, Acid and Iron*, in *Vasa studies* 19, Stockholm 2003
- SUTTON 2004: D. D. Sutton, *Suppression of hydrogen sulphide production by bioaugmentation in wastewater treatment* in *Bio Energy News*, UNDP/GEF Assisted Project 8 (1), June 2004; Cfr. <http://www.undp.org.in/programme/GEF/june/page24-25.htm>

Note

- 1 GIACHI et al. 2003
- 2 SANDSTRÖM et al. 2003; SANDSTRÖM, FORS, PERSSON 2003
- 3 SANDSTRÖM et al. 2003; SANDSTRÖM, FORS, PERSSON 2003
- 4 CAVALLINI 1983, JANNASCH 1983, SUTTON 2004
- 5 SANDSTRÖM et al. 2003; SANDSTRÖM, FORS, PERSSON 2003
- 6 GIACHI et al. 2003