

## **POTENTIAL USE OF ALKALI-ACTIVATED MATERIALS IN NATURALISTIC ENGINEERING**

GIGLIOLA D'ANGELO<sup>1</sup>, ILARIA CAPASSO<sup>2</sup>, ANTONIO SANTO<sup>3</sup>, BARBARA LIGUORI<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Università degli Studi di Napoli Federico II – Dip. di Ingegneria Civile Edile e Ambientale - [gigliola.dangelo@unina.it](mailto:gigliola.dangelo@unina.it)  
Universidad Politécnica de Madrid - Escuela Técnica Superior de Edificación - [gigliola.dangelo@alumnos.upm.it](mailto:gigliola.dangelo@alumnos.upm.it)

<sup>2</sup>Università degli Studi "G. d'Annunzio" Chieti-Pescara – Dip. di Ingegneria e Geologia - [ilaria.capasso@unich.it](mailto:ilaria.capasso@unich.it)

<sup>3</sup>Università degli Studi di Napoli Federico II – Dip. di Ingegneria Civile Edile e Ambientale - [antonio.santo@unina.it](mailto:antonio.santo@unina.it)

<sup>4</sup>Università degli Studi di Napoli Federico II - Dip. di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale  
[barbara.liguori@unina.it](mailto:barbara.liguori@unina.it)

### **Abstract**

The Amalfi Coast terraces, declared as a cultural landscape in 1997, are representative of the local culture, tradition and technique. The particular construction characteristics and morphological peculiarities of the territory, together with the phenomena of hydrogeological instability, have raised the alarm about how to approach their maintenance, which cannot and must not follow the paths of ordinary constructions.

The present work proposes itself as a declaration of intent to investigate the techniques and the potentialities of the use of volcanic materials with pozzolanic activity characterizing the territory of the Amalfi Coast, as raw material for the production of mixtures of alkali activated materials finalized to the recovery and maintenance of dry-stone walls. This kind of proposal allows us to keep close to traditional techniques, while using an innovative and eco-compatible approach.

**Parole chiave:** material recycling, sustainable materials, terraces, durece, costa d'amalfi

### **Introduction**

The Amalfi Coast is recognised worldwide for its geomorphologic conformation, characterised by steep rocky slopes dropping sheer into the sea, and for the peculiar succession of terraces which mark out the territory in many ways: landscape, nature, tourism, culture and society. The horizontal scanning that the terraces create on the rocky slopes adapts to the steepness and morphology of the land and is achieved through the use of the same rocks present on the sites. This particular system has ensured since the past, and still does, the conditions for promoting otherwise impracticable crops, mainly lemon trees and vineyards. However, special attention needs to be paid to the maintenance and upgrading of individual areas. The construction of the terraces using the specific technique of the art of dry stone walls, in fact,

has modified the hydrological and morphological structure of the slope that characterised the original natural equilibrium; for this reason, in addition to all the observations relating to the inestimable cultural heritage that these systems represent, it is essential to constantly take care of the maintenance of the walls in order to avoid a reconfiguration of the natural morphology and possible situations of instability caused by the progressive abandonment of the terraces. "In this context, knowledge coming from intangible heritage (know-how, traditional knowledge, skills, festivals, etc.) plays a central role in the definition of risk mitigation actions" but, starting from traditional techniques, it is of fundamental importance to define "a new 'suitability' based on the assessment and modelling of land degradation and associated hazard" [1].

### Regional geomaterial

Rainfall, which has become increasingly intense in recent years, is one of the various natural phenomena which affect and cause damage and inconvenience and which cause flooding and landslides on the slopes [2]. The entire ridge of the Lattari Mountains has been covered over the last few millennia by pyroclastic deposits from the Somma-Vesuvius, which, when saturated by periods of intense and prolonged precipitation, generate fast-flowing landslides with high speed and magnitude and capable of causing extensive damage to structures. In the past, especially during the eruption of 79 a.C., the succession of sedimentation processes of these materials, together with their remobilisation following flow phenomena, led to the formation of reworked volcanoclastic deposits that appear as residual outcrops of several metres thickness and with stone facies, along the narrow river valleys [3 and 5]. These deeply incised deposits are called Durece by the local peasants, whose probable Latin origin is *durescere*, i.e. harden, and consist of pumice and ash with a thickness varying from 2 to 10 meters, up to 18 meters in the Positano area and 40 meters in the Valle del Canneto area [3]. Because of its characteristics, the Durece is of great value from a sedimentological, geomorphological, hydrogeological and volcanological point of view and is thus classified as a cultural asset of a geological nature [4].

In addition to the 'durece' and local outcrops of ancient volcanites of Phlegraean origin on the slopes of the study area, pyroclastic products from the fall of the eruption of 79 A.D. are widespread. These have a thickness varying from a few decimetres to 2 meters and are essentially composed of a first layer of 20-40 centimetres of soil of pyroclastic origin, followed by 40-80 centimetres of yellowish cinerites containing small pumices which, only locally, rest on beds of pumices 20-30 cm thick. Finally, a layer of a few decimetres of argillified cinerites covering the fractured and karstified dolomitic limestone substrate is found at depth (Fig. 4) [6].



Fig. 1 – Typical landslide involving dry-stone walls on the Amalfi Coast

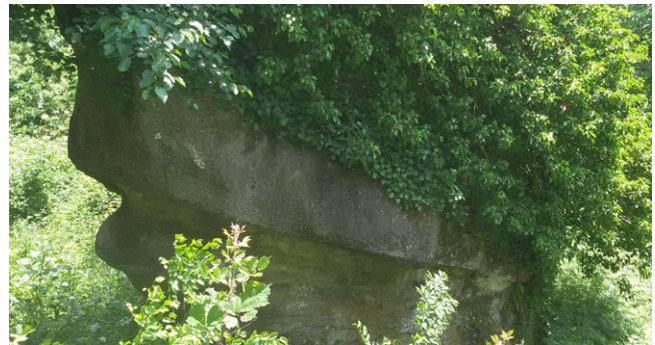


Fig. 2 – Outcrop of "Durece" in the Monti Lattari

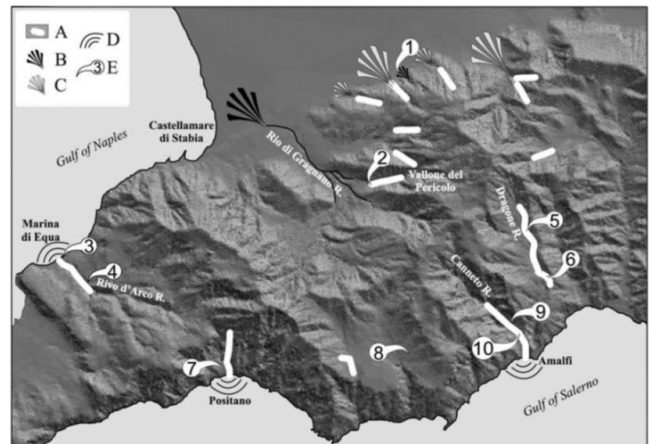


Fig. 3 - Durece outcrop area (white) in the main valleys of the Monti Lattari [5]

### Topic 3 NEW TECHNICAL SOLUTIONS BETWEEN TRADITION AND INNOVATION - PROJECT

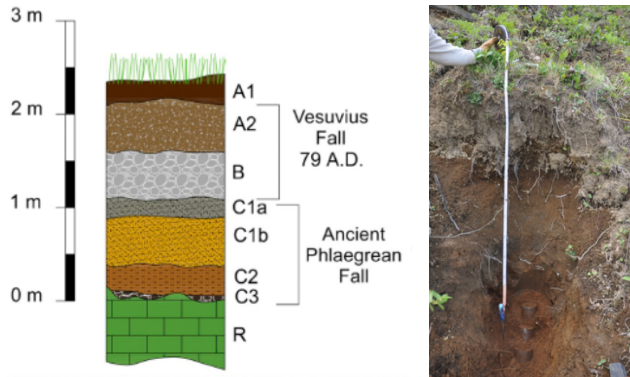


Fig. 4 - Stratigraphic column of pyroclastic deposits of the Monti Lattari (6) on the left; cineritic levels A1, A2 and C sampled on site (right)

The presence of loose volcanoclastic deposits covering the Lattari Mountains at a distance of 20 km from the crater is explained by the action of the strong winds that dispersed the materials during the Plinian eruption that destroyed Pompeii. In detail, the cinerites and pumices are of a silicate nature with "very light trachytic and tephritic pumice fragments

(predominantly 1-2.5 centimetres in diameter, but with some up to 5 centimetres) with a very subordinate component of scoriaceous and lithic fragments (normally 1 millimetres to a few millimetres in diameter, but sometimes up to 3 centimetres)" [5]. The volcanic eruptions and the consequent fall of the pyroclastic deposits actually allowed the growth of vegetation and the slow formation of soil on the slopes. These slopes can be summarised in three typical aspects, which in turn have conditioned the type of construction of drystone walls. The most widespread type is found in the lower-middle sectors of the dolomitic limestone slopes with slopes between 28 and 35°. In these contexts, dry-stone walls have risen of approximately 2 metres and treads of 3-4 metres. On the other hand, in the foothills of the mountains with a gentle slope (10-25°), pyroclastic deposits are thicker (3-5 metres) and cover ancient bodies of conoids or slope breccias. In these contexts, closer to population centres, the steps between the various terraces can be up to 10 metres long.



Fig. 5 - Natural materials collected in the coastal area and object of the research activity

Finally, in the mountainous sectors, with greater inclination or along valley incisions, the pyroclastic deposits have been more easily eroded over time. In these contexts, therefore, the rubble is very local and discontinuous, while outcropping fractured limestone abounds, used as small borrow pits for the production of the blocks of rock that form the main structure of the dry-stone walls.

### Potential applications

The use of local volcanic and sedimentary materials in construction has been observed since Roman times when, mixed with lime, they were used as aggregates. Samples taken by Rispoli Concetta in 2016 [7], reveal the presence of materials belonging to the eruptive products of Somma-Vesuvius, including Durece, while in 2019 the use of aggregates and reactive aggregates in a calcitic binder, which were in use until the end of the 19th century when Portland cement appeared, was confirmed in ancient mortars [8]. Moreover, as the researcher recalls, the treatise "De Architectura" by Marcus Vitruvius Pollio (80-15 b.C.), dedicated to the emperor Augustus, described the combination of lime with volcanic deposits to confer hydraulic properties and improve mechanical resistance, without forgetting the reuse of residual

materials from construction that today we would identify with construction and demolition waste, such as ceramics, bricks, blocks and *cocciopesto* [7].

This practice, combined with the technical knowledge of the art of dry stone walling, could lead to an innovative answer to the problem of maintenance and consolidation of the walls through injections based on environmentally friendly materials, moving away from the use of materials that are completely foreign to the nature of the terraces.

The materials used in the first phase of the campaign were collected for the construction of the various samples: grey tuff, pozzolan, lapilli, yellow tuff and fire sand (Fig. 5).

### Geo-mineralogical characterisation

To study the mineralogical composition of crystalline solids, one of the most widely used techniques is X-ray diffraction (XRD). This technique is based on the interaction between matter and electromagnetic radiation of wavelength ( $\lambda$ ) in the range 10-2-102 Å. Powder diffraction enables the quantification of the various components that make up a solid sample, through the recognition and semi-quantitative study of the phases, and also allows information to be obtained on the crystal structure and mineralogical

Mineralogical phase	Materials					
	Grey tuff	Pozzolana	Lapillus	Grey tuff powder	Fire sand	Yellow tuff
Sanidino	x	x		x		
Albite	x				x	
Hematite				x	x	
K-Feldspar				x		
Calcite		x	X			x
Chabazite		x				x
Orthoclase			X			x
Quartz		x			x	x
Leucite					x	
Analcime		x	X		x	
Anorthite			X			
Diopside			X			

Table 1. Mineralogical composition of the volcanic materials under investigation

composition. The materials in this study were analysed using a Panalytical X'Pert Pro diffractometer, equipped with a PixCel 1D detector, using the K $\alpha$  radiation of Cu (40 kV, 40 mA) by continuously scanning the diffraction angle  $2\theta$  in a range from 5 to 80° (step size 0.0131° 2, 40 s per step). From the analysis of the spectra obtained, it is possible to deduce the predominantly silico-aluminatic nature of the local materials, which suggests their possible use as raw materials for the production of alkali-activated materials and whose mineralogical composition is shown in Table 1.

### Alkali-activated materials

Alkali-activated materials (geopolymers) are inorganic materials resulting from polycondensation processes of silica-aluminate sources in strongly alkaline environments. Consolidation results in products consisting of a three-dimensional Si-Al lattice of SiO<sub>4</sub> and AlO<sub>4</sub> tetrahedra that alternately share oxygen. The empirical formula is:



where m is equal to 1, 2 or 3, M is a z-valent cation, e.g. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup>, and n is the degree of polycondensation.

The Si/Al ratio in the lattice is the key parameter for defining the structure and thus the properties and applications of alkaline-activated materials. The success of alkaline activated materials also derives from their versatility, due to the possibility of obtaining different products for different applications, simply by modulating the starting system and some process parameters. They also represent a sustainable alternative to the use of traditional binders. The low environmental impact derives from various factors such as:

- easy availability of raw materials, which can be natural or waste from other industrial processes [9, 10, 11, 12];
- simple and energy-sustainable production processes;
- physical-mechanical performance (volumetric stability, mechanical strength, durability, fire

resistance and thermal conductivity) superior to traditional building materials (e.g. cements, ceramics, refractories).

Literature shows that a wide range of silica-aluminate minerals can be considered as potential precursors of geopolymeric materials and in particular excellent results are obtained from minerals with a three-dimensional structure, such as zeolites [9]. In addition, any material with pozzolanic activity or a source of reactive silica and alumina, and therefore capable of dissolving easily in alkaline solutions, can act as a geopolymer precursor in a geopolymerisation reaction. These considerations, together with the excellent results obtained from the use of natural and synthetic zeolites as materials with pozzolanic activity [13, 14, 15], lead to foresee interesting potentialities of the materials characterising the territory of the Coast, as alkali activated materials, in the form of mixtures aimed at the recovery and maintenance of dry-stone walls.

The research activity consists of a first phase of characterisation of the raw materials, which includes the evaluation of their reactivity in an alkaline environment, through experimental tests, and the determination of their chemical-mineralogical composition. In particular, the tests for the evaluation of reactivity involve the static and dynamic contact of the powders of the materials analysed with alkaline solutions based on NaOH at different molarities and for different time intervals with the subsequent chemical analysis of the eluate at pre-established times [9]. From the amount of Si and Al released from the powders following exposure to the alkaline environment, it is possible to estimate the reactivity of the raw materials. To support these investigations, the chemical composition of the raw materials is evaluated according to the following procedure: the powders are first calcined at 550°C for 2 h, then a weighed quantity of the dry samples is subjected to digestion, through microwave-induced heating, in a standard solution prepared by mixing 1 ml of HCl (37%, w/w), 1 ml of HNO<sub>3</sub> (65%, w/w) and 4 ml of HF (39.5%, w/w). After the addition of 24 ml of 8 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> solution to achieve fluorine complexation, the resulting solution is analysed by plasma emission spectroscopy

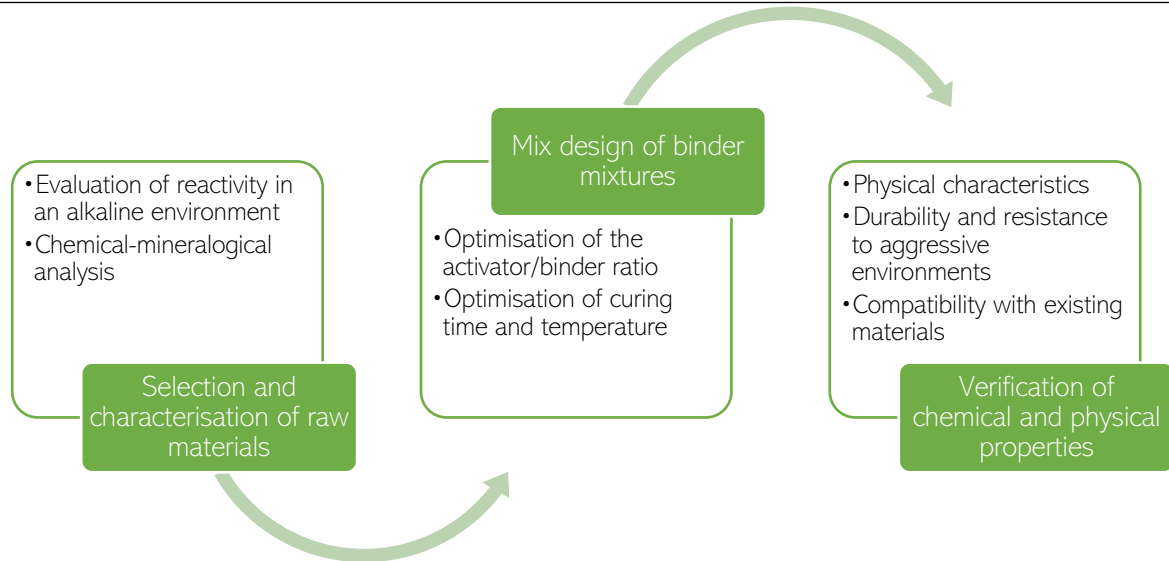


Figure 6. Graphical representation and summary of the planned research activities

(ICP-OES). Next step is to optimise the mix design and the process parameters to be selected appropriately for the preparation of the binder mixtures to be used in the dry walls; particular attention should be paid to the evaluation of the activator/binder ratio, the alkalinity of the activator solution, the curing time and temperature. The final phase of the experiment involves characterising the chemical-physical and mechanical properties, durability and resistance to aggressive environments of the binder mixtures produced. After verifying the actual presence of geopolymer phases by means of infrared spectroscopy (FT-IR) analysis, the actual density, apparent density and porosity of the various mixtures are evaluated by means of water absorption tests. In particular, these tests involve a preliminary phase of drying the samples at 60°C until they reach a constant mass, i.e. until the difference between two successive masses, at an interval of 24 hours, is less than or equal to 0.1% of the mass of the sample. Once the constant mass regime has been reached, the samples are placed, until they return to room temperature, in a silica gel desiccator, which prevents the samples from absorbing moisture again. Once the dry weight of the samples has been assessed ( $M_1$ ), they are placed in a further glass chamber in which

the pressure is gradually reduced to a value close to 2,667 Pa and maintained at this level for 24 hours, to eliminate the air in the pores of the samples.

Then, again under vacuum, water is introduced into the glass chamber and the samples remain immersed for another 24 hours. Finally, the samples remain immersed in water at atmospheric pressure for another 24 hours. After these operations, the samples are weighed with a hydrostatic balance ( $M_2$ ) and, dried quickly with a damp cloth in order to remove only the surface water, are weighed saturated with water ( $M_3$ ). By processing the three weights  $M_1$ ,  $M_2$  and  $M_3$ , it is possible to calculate the porosity accessible to water, the apparent density, the real density and the water absorption. Subsequently, the mechanical characterisation involves the fabrication of standard prismatic specimens (40x40x160 mm<sup>3</sup>) for the determination of flexural and compressive strengths. Durability and resistance to aggressive environments is determined by prolonged exposure of the binder mixtures produced to highly aggressive and highly concentrated chemical solutions (mainly chlorides, sulphates and acids of various kinds) and subsequent evaluation of their behaviour by comparing them both with the untreated binder mixtures and with standard samples of Portland

cement to be used as reference. Finally, particular attention will have to be paid to the detailed study of the compatibility of these alkali-activated mixtures with pre-existing materials in order to assess the feasibility of their use and the effectiveness of any restoration work. A summary of the planned research activities is schematically shown in Figure 6.

#### Conclusion

The cultural and technological value is determined also and especially by the interaction that man's works have with the landscape and the natural environment in which they are located and of which they are part. Such an exceptional example of traditional building typology and technique as that of the terraces of the Amalfi coast cannot disregard the use of local resources. The contribution that this line of research wants to give, in response to the hydrogeological risk and to the growing interest for these artefacts, also underlined by the recent PNRR of the government, is mainly operative for the safeguarding and maintenance activities of the macere. This first phase of the research work has seen the selection and analysis of local loose materials, from which good values of reactivity in an alkaline environment have emerged. These results lead us to consider the production of alkali-activated binder mixtures to be used, by virtue of their high eco-compatibility, in place of other materials, such as concrete, which is poorly suited to the peculiarities of the sites, for the production of reinforcing mortars, injections and for the restoration or construction of new macere.

#### REFERENCES

- [1] Violante C. et al. (2009) *The consequences of hydrological events on steep coastal watersheds: the Costa d'Amalfi, eastern Tyrrhenian Sea. The Role of Hydrology in Water Resources Management* (Proceedings of a symposium held on the island of Capri, Italy, October 2008). IAHS Publ. 327
- [2] Violante C. et al. (2015) *The 9 September 2010 torrential rain and flash flood in the Dragone catchment*. Nat. Hazards Earth Syst. Sci. Discuss., 3, 4715–4751
- [3] Cinque, A. and Robustelli, G. (2009) *Effetti catastrofici distali della eruzione del Vesuvio nel 79 d.C.: evidenze sedimentarie e geo-archeologiche in penisola sorrentina*. Méditerranée 112: 95–100
- [4] Violante C. (2013) *Beni culturali a carattere geologico. Individuazione di possibili geositi nel sito UNESCO "Costiera Amalfitana"- Piano di gestione del sito UNESCO "Costiera Amalfitana"*. CNR – Istituto per l'Ambiente Marino Costiero, Napoli
- [5] Cinque, A. and Robustelli, G. (2009) *Alluvial and coastal hazards caused by long-range effects of Plinian eruptions: the case of the Lattari Mts. After the AD 79 eruption of Vesuvius*. Geological Society, London, Special Publications, 322, 155-171
- [6] Forte, G., Pirone, M., Santo, A., Nicotera, M. V., & Urciuoli, G. (2019). *Triggering and predisposing factors for flow-like landslides in pyroclastic soils: the case study of the Lattari Mts. (southern Italy)*. Engineering Geology, 257, 105137.
- [7] Rispoli C. et al. (2016) *Characterization of ancient mortars: preliminary results from Villa del Pezzolo, Sorrento Peninsula, Italy*. IMEKO International Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage, Torino, Italy, October 19-21, 2016
- [8] Rispoli C. et al. (2019) *New Insights of Historical Mortars Beyond Pompei: The Example of Villa del Pezzolo, Sorrento Peninsula, Minerals, MDPI*
- [9] Liguori, B., Capasso, I., De Pertis, M., Ferone, C., Cioffi, R. (2017). *Geopolymerization ability of natural and secondary raw materials by solubility test in alkaline media*. Environments, 4(3), 56.
- [10] Capasso, I., Liguori, B., Ferone, C., Caputo, D., Cioffi, R. (2020). *Strategies for the valorization of soil waste by geopolymer production: an overview*. Journal of Cleaner Production, 125646.
- [11] D'Angelo, G., Fumo, M., Merino, M. D. R., Capasso, I., Campanile, A., Iucolano, F., Caputo, D., Liguori, B. (2021). *Crushed Bricks: Demolition Waste as a Sustainable Raw Material for Geopolymers*. Sustainability, 13(14), 7572.
- [12] Ferone, C., Capasso, I., Bonati, A., Roviello, G., Montagnaro, F., Santoro, L., Turco, R., Cioffi, R. (2019). *Sustainable management of water potabilization sludge by means of geopolymers production*. Journal of Cleaner Production, 229, 1-9.
- [13] Liguori, B., Aprea, P., Gennaro, B. D., Iucolano, F., Colella, A., Caputo, D. (2019). *Pozzolan activity of zeolites: the role of Si/Al ratio*. Materials, 12(24), 4231.
- [14] Liguori, B., Iucolano, F., De Gennaro, B., Marroccoli, M., & Caputo, D. (2015). *Zeolitized tuff in environmental friendly production of cementitious material: Chemical and mechanical characterization*. Construction and building Materials, 99, 272-278.
- [15] Caputo, D., Liguori, B., Colella, C. (2008). *Some advances in understanding the pozzolan activity of zeolites: The effect of zeolite structure*. Cement and Concrete Composites, 30(5), 455-462

## POTENZIALITÀ DI IMPIEGO DEI MATERIALI ALCALI ATTIVATI NELL'INGEGNERIA NATURALISTICA

GIGLIOLA D'ANGELO<sup>1</sup>, ILARIA CAPASSO<sup>2</sup>, ANTONIO SANTO<sup>3</sup>, BARBARA LIGUORI<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Università degli Studi di Napoli Federico II – Dip. di Ingegneria Civile Edile e Ambientale - [gigliola.dangelo@unina.it](mailto:gigliola.dangelo@unina.it)  
Universidad Politécnica de Madrid - Escuela Técnica Superior de Edificación - [gigliola.dangelo@alumnos.upm.it](mailto:gigliola.dangelo@alumnos.upm.it)

<sup>2</sup>Università degli Studi “G. d’Annunzio” Chieti-Pescara – Dip. di Ingegneria e Geologia - [ilaria.capasso@unich.it](mailto:ilaria.capasso@unich.it)

<sup>3</sup>Università degli Studi di Napoli Federico II – Dip. di Ingegneria Civile Edile e Ambientale - [antonio.santo@unina.it](mailto:antonio.santo@unina.it)

<sup>4</sup>Università degli Studi di Napoli Federico II - Dip. di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale  
[barbara.liguori@unina.it](mailto:barbara.liguori@unina.it)

### Sommario

I terrazzamenti della Costa d’Amalfi, dichiarati paesaggio culturale nel 1997, sono l’emblema della cultura, della tradizione e della tecnica. Le particolari caratteristiche costruttive e le peculiarità morfologiche del territorio, insieme ai fenomeni di dissesto idrogeologico, hanno acceso un campanello d’allarme nei confronti delle modalità di approccio alla loro manutenzione che non può e non deve seguire i percorsi degli ordinari manufatti. Il presente lavoro si propone come dichiarazione d’intenti nell’indagare le tecniche e le potenzialità dell’utilizzo dei materiali vulcanici ad attività pozzolanica caratterizzanti il territorio della Costiera, come materia prima per la produzione di miscele di materiali alcali attivati finalizzate al recupero ed alla manutenzione dei muretti a secco. Questo tipo di proposta consente di non distaccarsi troppo dalle tecniche tradizionali, utilizzando allo stesso tempo un approccio innovativo ed ecocompatibile.

**Parole chiave:** recupero dei materiali, materiali ecocompatibili, terrazzamenti, duréce, costa d’Amalfi

### Introduzione

La Costiera Amalfitana si caratterizza, ed è universalmente conosciuta, per la sua conformazione geomorfologica caratterizzata da ripidi versanti rocciosi a picco sul mare, e per il peculiare susseguirsi dei terrazzamenti che scandiscono il territorio sotto molteplici aspetti: paesaggistico, naturalistico, turistico, culturale e sociale. La scansione orizzontale che le terrazze realizzano sul versante roccioso si adatta alla ripidezza e alla morfologia del territorio ed è realizzata attraverso l’uso delle stesse rocce presenti sui luoghi. Questo particolare sistema ha garantito fin dal passato, e continua a farlo, le condizioni per promuovere coltivazioni altrimenti impraticabili, principalmente destinate ad alberi di limoni e vigneti. C’è bisogno però di fare particolare attenzione alle azioni di

manutenzione e di riqualificazione delle singole zone. La realizzazione delle terrazze attraverso la specifica tecnica dell’arte dei muretti a secco, infatti, ha provveduto a modificare l’assetto idrico e morfologico del versante che caratterizzava l’originale equilibrio naturale; per questo motivo, oltre a tutte le osservazioni relative all’inestimabile patrimonio culturale che questi sistemi rappresentano, è fondamentale occuparsi in modo costante della manutenzione dei muretti per scongiurare una riconfigurazione della morfologia naturale ed eventuali situazioni di instabilità causate dal progressivo abbandono dei terrazzamenti. “In questo contesto la conoscenza proveniente dal patrimonio immateriale (know-how, conoscenze tradizionali, abilità, feste, ecc.) gioca un ruolo centrale nella definizione delle azioni di mitigazione dei rischi” ma, a partire dalle



tecniche tradizionali, è di fondamentale importanza definire “una nuova “idoneità” basata sulla valutazione e la modellizzazione del degrado del territorio e del pericolo associato” [1].

### Geomateriali locali

Tra i vari fenomeni naturali che incidono e comportano ammaloramenti e disagi, si annoverano gli eventi piovosi, sempre più intensi negli ultimi anni, che generano alluvioni e frane sui versanti [2]. L’intera dorsale dei Monti Lattari, infatti, è stata ricoperta negli ultimi millenni da depositi piroclastici da caduta del Somma-Vesuvio, i quali, quando si saturano per periodi di piogge intense e prolungate, generano frane da scorrimento-colata rapida dotate di alta velocità e magnitudo e capaci di apportare ingenti danni alle strutture. In passato, soprattutto durante l’eruzione del 79 d.C. la successione dei processi di sedimentazione di questi materiali, unita alla rimobilizzazione degli stessi in seguito a fenomeni da flusso, ha portato alla formazione di depositi vulcanoclastici rimaneggiati che si presentano come affioramenti residui dello spessore di alcuni metri e con facies lapidee, lungo le strette valli fluviali [3 e 5]. Tali depositi profondamente incisi, vengono chiamati dai contadini locali, Durece, la cui probabile origine latina è *durescere*, cioè indurire, e sono costituiti da pomici e ceneri con uno spessore che varia dai 2 ai 10 metri, sino a raggiungere i 18 metri nella zona di Positano e i 40 metri nell’area della Valle del Canneto [3]. Il Durece, per le sue caratteristiche, assume una grande valenza da un punto di vista sedimentologico, geomorfologico, idrogeologico e vulcanologico e viene così classificato come bene culturale a carattere geologico [4].

Oltre al “durece” e a locali affioramenti di vulcaniti antiche di origine flegrea sui versanti dell’area di studio affiorano diffusamente i prodotti piroclastici da caduta dell’eruzione del 79 d.C. Questi hanno uno spessore variabile da pochi decimetri a 2 metri e sono costituiti essenzialmente da un primo strato di 20-40 centimetri di suolo di origine piroclastica, seguono 40-80 centimetri di cineriti giallastre contenenti piccole pomici che, solo localmente, poggiano su letti di pomici dello spessore di 20-30 centimetri. In profondità si ritrova, infine, uno strato di pochi

decimetri di cineriti argillificate che ricopre il substrato calcareo dolomitico fratturato e carsificato (Fig. 4) [6].



Fig. 1 – Tipica frana che ha coinvolto muri a secco sulla Costiera Amalfitana

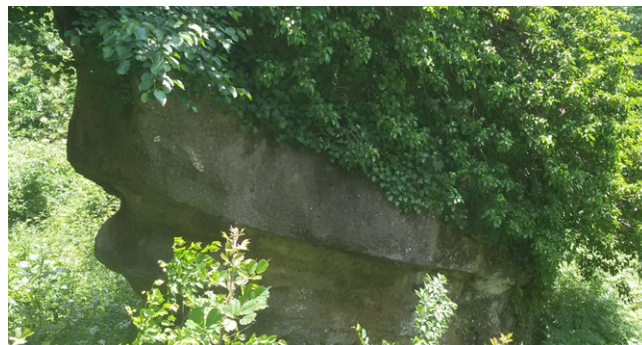


Fig. 2 – Affioramento di “Durece” sui Monti Lattari

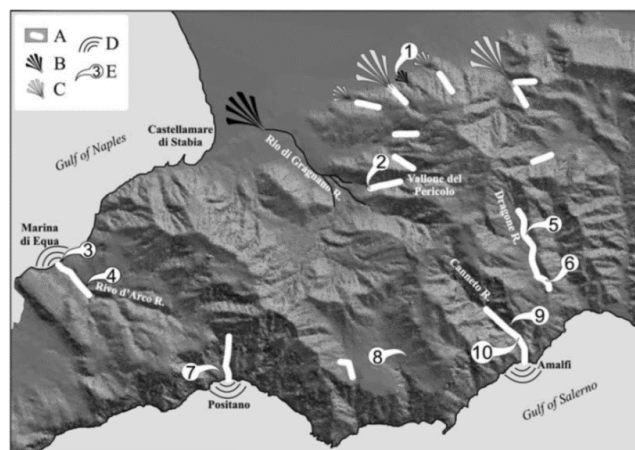


Fig. 3 - Aree di affioramento del Durece (bianco) nelle principali valli dei Monti Lattari (5)

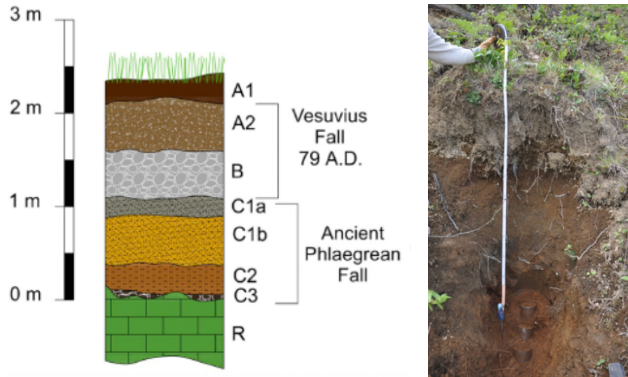


Fig. 4 - Colonna stratigrafica dei depositi piroclastici dei Monti Lattari (6) a sinistra; i livelli cineritici A1, A2 e C campionati in loco (a destra)

La presenza di depositi vulcanoclastici sciolti che ricopre i Monti Lattari ad una distanza di 20 km dal cratere, è spiegata dall'azione dei forti venti che dispersero i materiali durante l'eruzione pliniana che distrusse Pompei. Nel dettaglio, le cineriti e le pomice sono di natura silicatica con "frammenti di pomice

trachitiche e tefritiche molto leggere (prevalentemente 1-2,5 centimetri di diametro, ma con alcuni fino a 5 centimetri) con una componente molto subordinata di frammenti scoriacei e litici (normalmente da 1 millimetro a pochi millimetri di diametro, ma talvolta fino a 3 cm" [5].

Le eruzioni vulcaniche e la conseguente caduta dei depositi piroclastici hanno di fatto permesso la crescita della vegetazione e la lenta formazione di suolo sui versanti. Questi ultimi, molto sinteticamente, possono presentarsi con tre tipici aspetti che a loro volta hanno condizionato la tipologia costruttiva dei muri a secco. La tipologia più diffusa è quella dei settori medio-bassi dei versanti calcareo dolomitici con pendenze comprese tra 28 e 35°. In questi contesti i muri a secco hanno alzate di circa 2 metri e pedate di 3-4 metri. Viceversa nelle zone pedemontane a debole pendenza (10-25°), i depositi piroclastici hanno un maggiore spessore (3-5 metri) e ricoprono antichi corpi di conoidi o di brecce di versante. In questi contesti, più vicini ai centri abitati le pedate tra i vari terrazzamenti possono superare anche i 10 metri di lunghezza.



*Fig. 5 - Materiali naturali raccolti nell'area costiera ed oggetto dell'attività di ricerca*

In fine nei settori montani, a maggiore pendenza o lungo incisioni vallive, i depositi piroclastici sono stati più facilmente erosi nel tempo, in questi contesti, quindi, le macere sono molto locali e discontinue mentre abbondano calcari fratturati affioranti, utilizzati come piccole cave di prestito per la produzione dei blocchi di roccia che formano la struttura principale dei muri a secco.

### Potenzialità applicative

L'utilizzo nelle costruzioni, di materiali vulcanici e sedimentari del luogo è stato riscontrato già nell'epoca romana quando, mescolati con calce, venivano usati come aggregati. Da prelievi effettuati da Rispoli Concetta nel 2016 [7], emerge la presenza di materiali che appartengono ai prodotti eruttivi del Somma-Vesuvio, compreso il Durece, mentre nel 2019 veniva confermato l'utilizzo, nelle malte antiche, di inerti e aggregati reattivi in un legante calcitico, che erano in uso fino alla fine del XIX secolo quando apparve il cemento Portland [8]. D'altronde, come ricorda la stessa ricercatrice, il trattato "De Architectura" di Marco Vitruvio Pollio (80-15 a.C.), dedicato all'imperatore Augusto descriveva la combinazione della calce con depositi vulcanici per conferire proprietà idrauliche e migliorare la resistenza

meccanica, senza dimenticare il riutilizzo dei materiali residui dalle costruzioni che oggi identificherebbero con i rifiuti da costruzione e demolizione, quali ceramiche, mattoni, blocchi e cocciopesto [7].

Questa pratica, unita alla sapienza tecnica dell'arte dei muretti a secco, potrebbe portare ad una risposta innovativa al problema della manutenzione e al consolidamento dei muretti attraverso iniezioni a base di materiali ecocompatibili, allontanandosi dall'utilizzo di materiali del tutto estranei alla natura dei terrazzamenti. Da una prima fase di campagna sono stati raccolti i materiali utilizzati per la realizzazione dei diversi campioni: tufo grigio, pozzolana, lapillo, tufo giallo e sabbia di fuoco (Fig. 5).

### Caratterizzazione geo-mineralogica

Per lo studio della composizione mineralogica dei solidi cristallini, una delle tecniche più utilizzate è la diffrazione dei raggi X (XRD). Tale tecnica si basa sull'interazione tra materia e radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) compresa nel range  $10^{-2}$ - $10^2$  Å. La diffrazione su polveri consente la quantificazione delle varie componenti che costituiscono un campione solido, attraverso il riconoscimento e lo studio semiquantitativo delle fasi ed inoltre permette di ricavare informazioni sulla

### Fasi mineralogiche

### Materiali

	Tufo Grigio	Pozzolana	Lapillo	Tufo Grigio polvere	Sabbia di fuoco	Tufo Giallo
Sanidino	x	x		x		
Albite	x				x	
Ematite				x	x	
K-Feldspato				x		
Calcite		x	X			x
Cabasite		x				x
Ortoclasio			X			x
Quarzo		x			x	x
Leucite					x	
Analcime		x	X		x	
Anortite			X			
Diopside			X			

*Tabella 1. Composizione mineralogica dei materiali vulcanici oggetto della ricerca*

struttura cristallina e sulla composizione mineralogica. I materiali oggetto di questo studio sono stati analizzati utilizzando un diffrattometro Panalytical X'Pert Pro, equipaggiato con un detector PixCel 1D, adoperando la radiazione  $K\alpha$  del Cu (40 kV, 40 mA) mediante scansione continua dell'angolo di diffrazione  $2\theta$  in un range da 5 a  $80^\circ$  (step size  $0.0131^\circ 2\theta$ , 40 s per step). Dall'analisi degli spettri ottenuti, è possibile dedurre la natura prevalentemente silico-alluminatica dei materiali locali, che ne suggerisce il possibile utilizzo come materie prime per la produzione di materiali alcali-attivati e la cui composizione mineralogica è riportata in Tabella 1.

### Materiali alcali-attivati

I materiali alcali-attivati (geopolimeri) sono materiali inorganici derivanti da processi di policondensazione di sorgenti silicoalluminatiche in ambienti fortemente alcalini. Il consolidamento porta a prodotti costituiti da un reticolo tridimensionale Si-Al di tetraedri  $SiO_4$  e  $AlO_4$  che condividono alternativamente l'ossigeno. La formula empirica è:



dove  $m$  è uguale a 1, 2 o 3,  $M$  è un catione a valenza  $z$ , ad esempio  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Ca^{2+}$ , e  $n$  è il grado di policondensazione.

Il rapporto Si/Al nel reticolo è il parametro chiave per definire la struttura e, quindi, le proprietà e le applicazioni dei materiali ad attivazione alcalina. Il successo di questi materiali deriva anche dalla loro versatilità, dovuta alla possibilità di ottenere prodotti diversi per diverse applicazioni, semplicemente modulando il sistema di partenza e alcuni parametri del processo.

Essi, inoltre rappresentano un'alternativa sostenibile all'impiego dei leganti tradizionali. Il basso impatto ambientale deriva da vari fattori quali:

- facile reperibilità delle materie prime, che possono essere naturali o provenienti da scarti di altri processi produttivi [9, 10, 11, 12];
- processi produttivi semplici e energeticamente sostenibili;
- prestazioni fisico-meccaniche (stabilità volumetrica, resistenza meccanica, durabilità, resistenza al fuoco e conducibilità termica) superiori

rispetto ai tradizionali materiali per l'edilizia (e.g. cementi, ceramici, refrattari).

Dalla letteratura si evince che un'ampia gamma di minerali silico-alluminatici possono essere considerati potenziali precursori di materiali geopolimerici e in particolare ottimi risultati si hanno da minerali con struttura tridimensionale, come le zeoliti [9]. Inoltre, ogni materiale ad attività pozzolanica o sorgente di silice e allumina reattive, capace dunque di sciogliersi facilmente in soluzioni alcaline, può agire da precursore geopolimerico in una reazione di geopolimerizzazione. Tali considerazioni, unite agli ottimi risultati ottenuti dall'uso di zeoliti naturali e sintetiche come materiali ad attività pozzolanica [13, 14, 15], portano a prevedere interessanti potenzialità dei materiali caratterizzanti il territorio della Costiera, come materiali alcali attivati, sotto forma di miscele finalizzate al recupero ed alla manutenzione dei muretti a secco. L'attività di ricerca prevede una prima fase di caratterizzazione delle materie prime, che comprende la valutazione della reattività in ambiente alcalino, attraverso test sperimentali, e la determinazione della loro composizione chimico-mineralogica. In particolare, i test per la valutazione della reattività prevedono il contatto, statico e dinamico, delle polveri dei materiali analizzati con soluzioni alcaline a base di NaOH a diverse molarità e per differenti intervalli di tempo con la successiva analisi chimica dell'eluato a tempi prestabiliti (9). Dalla quantità di Si e Al rilasciati dalle polveri in seguito all'esposizione all'ambiente alcalino, è possibile stimare la reattività delle materie prime. A supporto di tali indagini viene valutata la composizione chimica delle materie prime secondo la seguente procedura: le polveri vengono prima calcinate a  $550^\circ C$  per 2 h, quindi una quantità pesata dei campioni secchi viene sottoposta a digestione, attraverso riscaldamento indotto da microonde, in una soluzione standard preparata miscelando 1 ml di HCl (37%, p/p), 1 ml di  $HNO_3$  (65%, p/p) e 4 ml di HF (39,5%, p/p). Dopo l'aggiunta di 24 ml di soluzione 8 M  $H_3BO_3$  per ottenere la complessazione del fluoro, la soluzione risultante viene analizzata mediante spettroscopia di emissione al plasma (ICP-OES).

La fase successiva consiste nell'ottimizzazione del mix design e dei parametri di processo da selezionare

opportunamente per la preparazione delle miscele leganti da utilizzare nei muretti a secco; particolare attenzione va riservata alla valutazione del rapporto attivatore/legante, dell'alcalinità della soluzione attivante, del tempo e della temperatura di curing.

La fase finale della sperimentazione prevede la caratterizzazione in termini di proprietà chimico-fisiche, meccaniche, durabilità e resistenza agli ambienti aggressivi delle miscele leganti prodotte. Dopo aver verificato l'effettiva presenza di fasi geopolimeriche mediante analisi in spettroscopia all'infrarosso (FT-IR), si valutano la densità reale, apparente e di porosità delle diverse miscele mediante la realizzazione di prove di assorbimento d'acqua. In particolare, tali prove prevedono una fase preliminare di essiccazione dei campioni a 60°C fino a massa costante, cioè fino a quando la differenza fra due pesate successive, a un intervallo di 24 ore, è inferiore o uguale allo 0,1% della massa del provino. Raggiunto il regime di massa costante, i campioni vengono depositati, sino a ritornare a temperatura ambiente, all'interno di un essiccatore corredato di gel di silice; quest'ultimo ha lo scopo di evitare che i campioni assorbano nuovamente umidità. Una volta valutato il peso secco dei provini ( $M_1$ ), questi sono posti in un'ulteriore camera di vetro in cui la pressione si riduce gradualmente fino a un valore prossimo a 2.667 Pa ed è mantenuta a questo livello per 24 ore,

per eliminare l'aria nei pori dei campioni. Successivamente, sempre sottovuoto, viene immessa dell'acqua nella camera di vetro ed i campioni restano immersi per altre 24 ore. Infine, i campioni permangono immersi in acqua a pressione atmosferica ancora per 24 ore. Dopo tali operazioni, i campioni sono pesati con una bilancia idrostatica ( $M_2$ ) e, asciugati rapidamente con un panno umido al fine di eliminare la sola acqua di superficie, vengono pesati saturi di acqua ( $M_3$ ). Elaborando le tre pesate  $M_1$ ,  $M_2$  e  $M_3$  è possibile calcolare la porosità accessibile all'acqua, la densità apparente, la densità reale e l'assorbimento d'acqua. In seguito, la caratterizzazione meccanica prevede la realizzazione di provini prismatici standard (40x40x160 mm<sup>3</sup>) per la determinazione della resistenza a flessione e di quella a compressione. La durabilità e resistenza agli ambienti aggressivi, viene determinata tramite esposizione prolungata delle miscele leganti prodotte a soluzioni chimiche fortemente aggressive ed altamente concentrate (cloruri, solfati ed acidi di svariata natura principalmente) e la successiva valutazione del loro comportamento attraverso il confronto sia con le miscele leganti non sottoposte al trattamento, sia con campioni standard di cemento Portland da utilizzare come riferimento. Infine, particolare attenzione dovrà essere rivolta allo studio dettagliato della compatibilità di tali miscele alcali-

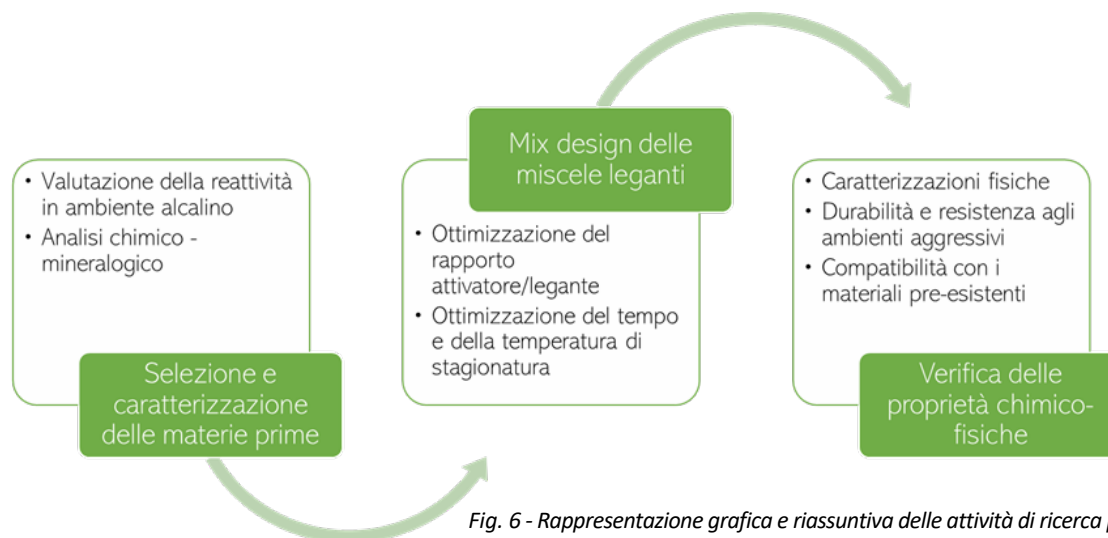


Fig. 6 - Rappresentazione grafica e riassuntiva delle attività di ricerca previste

attivate con i materiali pre-esistenti al fine di valutarne la fattibilità dell'impiego e l'efficacia dell'eventuale intervento di ripristino.

Un riassunto delle attività di ricerca previste è schematicamente riportato in Figura 6.

## Conclusioni

Il valore culturale e tecnologico è determinato anche e soprattutto dall'interazione che le opere dell'uomo hanno con il paesaggio e l'ambiente naturale nel quale sono inserite e del quale fanno parte. Un esempio tanto eccezionale di tipologia edilizia e tecnica tradizionale come quello dei terrazzamenti della costa d'Amalfi, non può prescindere dall'utilizzo delle risorse locali. Il contributo che questa linea di ricerca vuole dare, in risposta al rischio idrogeologico ed al crescente interesse per questi manufatti, sottolineato anche dal recente Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR) del governo, è di carattere principalmente operativo per le azioni di tutela e manutenzione delle macere. Questa prima fase del lavoro di ricerca ha visto la selezione e l'analisi dei materiali sciolti locali, dalla quale sono emersi buoni valori di reattività in ambiente alcalino; questi risultati ci portano a considerare la produzione di miscele leganti alcali-attivate da utilizzare, in virtù dell'elevata ecocompatibilità, in sostituzione di altri materiali, come il calcestruzzo che poco si adatta alla peculiarità dei luoghi, per la produzione di malte di rinforzo, iniezioni e per il ripristino o la realizzazione di nuove macere.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Violante C. et al. (2009) *The consequences of hydrological events on steep coastal watersheds: the Costa d'Amalfi, eastern Tyrrhenian Sea. The Role of Hydrology in Water Resources Management* (Proceedings of a symposium held on the island of Capri, Italy, October 2008). IAHS Publ. 327
- [2] Violante C. et al. (2015) *The 9 September 2010 torrential rain and flash flood in the Dragone catchment*. Nat. Hazards Earth Syst. Sci. Discuss., 3, 4715–4751
- [3] Cinque, A. and Robustelli, G. (2009) *Effetti catastrofici distali della eruzione del Vesuvio nel 79 d.C.: evidenze sedimentarie e geo-archeologiche in penisola sorrentina*. Méditerranée 112: 95–100

- [4] Violante C. (2013) *Beni culturali a carattere geologico. Individuazione di possibili geositi nel sito UNESCO "Costiera Amalfitana"- Piano di gestione del sito UNESCO "Costiera Amalfitana"*. CNR – Istituto per l'Ambiente Marino Costiero, Napoli
- [5] Cinque, A. and Robustelli, G. (2009) *Alluvial and coastal hazards caused by long-range effects of Plinian eruptions: the case of the Lattari Mts. After the AD 79 eruption of Vesuvius*. Geological Society, London, Special Publications, 322, 155-171
- [6] Forte, G., Pirone, M., Santo, A., Nicotera, M. V., & Urciuli, G. (2019). *Triggering and predisposing factors for flow-like landslides in pyroclastic soils: the case study of the Lattari Mts. (southern Italy)*. Engineering Geology, 257, 105137.
- [7] Rispoli C. et al. (2016) *Characterization of ancient mortars: preliminary results from Villa del Pezzolo, Sorrento Peninsula, Italy*. IMEKO International Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage, Torino, Italy, October 19-21, 2016
- [8] Rispoli C. et al. (2019) *New Insights of Historical Mortars Beyond Pompei: The Example of Villa del Pezzolo, Sorrento Peninsula, Minerals*, MDPI
- [9] Liguori, B., Capasso, I., De Pertis, M., Ferone, C., Cioffi, R. (2017). *Geopolymerization ability of natural and secondary raw materials by solubility test in alkaline media*. Environments, 4(3), 56.
- [10] Capasso, I., Liguori, B., Ferone, C., Caputo, D., Cioffi, R. (2020). *Strategies for the valorization of soil waste by geopolymer production: an overview*. Journal of Cleaner Production, 125646.
- [11] D'Angelo, G., Fumo, M., Merino, M. D. R., Capasso, I., Campanile, A., Iucolano, F., Caputo, D., Liguori, B. (2021). *Crushed Bricks: Demolition Waste as a Sustainable Raw Material for Geopolymers*. Sustainability, 13(14), 7572.
- [12] Ferone, C., Capasso, I., Bonati, A., Roviello, G., Montagnaro, F., Santoro, L., Turco, R., Cioffi, R. (2019). *Sustainable management of water potabilization sludge by means of geopolymers production*. Journal of Cleaner Production, 229, 1-9.
- [13] Liguori, B., Aprea, P., Gennaro, B. D., Iucolano, F., Colella, A., Caputo, D. (2019). *Pozzolan activity of zeolites: the role of Si/Al ratio*. Materials, 12(24), 4231.
- [14] Liguori, B., Iucolano, F., De Gennaro, B., Marroccoli, M., & Caputo, D. (2015). *Zeolitized tuff in environmental friendly production of cementitious material: Chemical and mechanical characterization*. Construction and building Materials, 99, 272-278.
- [15] Caputo, D., Liguori, B., Colella, C. (2008). *Some advances in understanding the pozzolan activity of zeolites: The effect of zeolite structure*. Cement and Concrete Composites, 30(5), 455-462.