Università degli Studi di Parma
Dipartimento di Ingegneria Civile, dell'Ambiente, del Territorio e dell'Architettura

Dottorato di Ricerca in Forme e Strutture dell'Architettura

(XXII ciclo)

ICAR 08 - ICAR 09 - ICAR 14 - ICAR17 - ICAR 18 - ICAR 19 - MAT05 – MAT02

Elisa Adorni

La caratterizzazione dei materiali tradizionali nella conservazione del patrimonio architettonico storico



Tutore: Prof. Carlo Blasi
Co-Tutore: Prof. Giampiero Venturelli
Coordinatore del Dottorato: Prof. Aldo De Poli



Università degli Studi di Parma
Dipartimento di Ingegneria Civile, dell'Ambiente, del Territorio e dell'Architettura

Dottorato di Ricerca in Forme e Strutture dell'Architettura (XXII ciclo)
(ICAR 08 - ICAR 09 - ICAR 14 - ICAR17 - ICAR 18 - ICAR 19 - MAT05 – MAT02)
Coordinatore: Prof. Aldo De Poli

Collegio docenti:
prof. Bruno Adorni,
prof. Carlo Blasi,
prof. Celestina Cotti,
prof. Eva Coisson,
prof. Paolo Giandebiaggi,
prof. Ivo Iori,
prof. Alberto Mambriani,
prof. Gianni Royer Carfagni,
prof. Michela Rossi,
prof. Chiara Vernizzi,
prof. Michele Zazzi,
prof. Andrea Zerbi.

Dottoranda:
Elisa Adorni

Titolo della tesi:
La caratterizzazione dei materiali tradizionali nella conservazione del patrimonio architettonico storico

Tutore: Prof. Carlo Blasi
Co-Tutore: Prof. Giampiero Venturelli

La caratterizzazione dei materiali tradizionali nella conservazione del patrimonio architettonico storico

INTRODUZIONE
1.1. *La conoscenza dei materiali per la conservazione e il consolidamento* p. 3
1.2. *Obiettivi della ricerca* p. 11

LA CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI
2.1. *La diagnostica finalizzata alla conservazione* p. 17
2.2. *I metodi di indagine scientifica generalmente impiegati per lo studio dei materiali* p. 25
2.2.1. *La diffrattometria a raggi X (XRD)* p. 31
2.2.2. *La microscopia ottica* p. 39
2.2.3. *La microscopia a scansione elettronica (SEM) e la microanalisi (EDS)* p. 45
2.2.4. *La Spettrofotometria Infrarossa (FT/IR)* p. 51
2.2.5. *La Spettrometria di Fluorescenza di raggi X (XRF)* p. 57
2.2.6. *La Spettrometria di massa con plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES)* p. 61
2.3. *Il campionamento. Criteri e finalità* p. 67

ESPERIENZE:

PERCORSI DI INDAGINE SUI MATERIALI
3.1. *Le metodiche di analisi impiegate* p. 77
3.1.1. *Analisi macroscopica* p. 81
3.1.2. *Indagini strumentali* p. 85

I RISULTATI DELLE OSSERVAZIONI MACRO-MICROSCOPICHE DI FABBRICATI STUDIATI
4.1. *Le malte del periodo ayyubide, mamelucco, ottomano e le pietre della Cittadella di Damasco in Siria* p. 95
4.2. *Uno studio sulle malte romane dell'epoca augustea* p. 135
4.3. *Lo studio delle malte carolinge a Roma nel titolo dei Santissimi Quattro e nella basilica di S. Francesca Romana* p. 155
4.4. *I laterizi e le malte farnesiane della fabbrica di S. Maria del Quartiere in Parma* p. 191
4.5. *Una lettura dei materiali raccolti in alcune località abruzzesi colpite dal terremoto del 6 aprile 2009* p. 205

CRITERI DI CATALOGAZIONE DEI MATERIALI TRADIZIONALI
5.1. *La divulgazione dei dati sui materiali. Modelli di archiviazione e consultazione* p. 263
5.2. *Stato dell'arte: sperimentazioni e modelli* p. 269
5.3. *Il progetto di un database per l'organizzazione e condivisione dei risultati* p. 275

CONCLUSIONI p. 285

BIBLIOGRAFIA p. 289

Introduzione

"Sognai un mondo di cristallo, a quei tempi non lo sognai, lo vidi, un'indistruttibile gelida primavera di quarzo. Crescevano poliedri alti come montagne, diafani [...] I cristalli dell'argento erano alberi filiformi, con ramificazioni ad angolo retto [...] Una vallata di berillo s'apriva allo scoperto, circondata da crinali di ogni colore, dall'acquamarina allo smeraldo. Io tenevo dietro a Vug con l'animo diviso tra felicità e timore: felicità a vedere come ogni sostanza che componeva il mondo trovasse una sua forma definitiva e salda, e un timore ancora indeterminato che questo trionfare dell'ordine in fogge tanto varie potesse riprodurre su un'altra scala il disordine che ci eravamo appena lasciati alle spalle"

I. Calvino, *Tutte le cosmicomiche*

1.1 *La conoscenza dei materiali per la conservazione e il consolidamento*

> *"Dal giorno in cui la statua è terminata, comincia, in un certo senso, la sua vita. E' superata la prima fase, che, per opera dello scultore, l'ha condotta dal blocco alla forma umana; ora una seconda fase, nel corso dei secoli, attraverso un alternarsi di adorazione, di ammirazione, di spregio o di indifferenza, per gradi successivi di erosione e di usura, la ricondurrà a poco a poco allo stato minerale informe a cui l'aveva sottratta lo scultore... Questi materiali duri modellati a imitazione delle forme della vita organica hanno subito, a loro modo, l'equivalente della fatica, dell'invecchiamento, della sventura. Sono mutati come il tempo li muta... Ogni sua ferita ci aiuta a ricostruire un crimine e a volte a risalire alle sue cause."*
>
> M. Yourcenar, *Il tempo, grande scultore*

Secondo uno dei principi fondamentali della conservazione e del restauro architettonico ogni intervento deve essere improntato al *minimo intervento*. Per rispettare tale principio è indispensabile acquisire il *massimo* livello di conoscenza possibile della fabbrica sulla quale si intende intervenire e quindi sui materiali con i quali è realizzata.

Ciò infatti permette di utilizzare *al massimo* le caratteristiche positive e di introdurre solo quelle modifiche *minime* necessarie per la conservazione.

La caratterizzazione dei materiali da costruzione risulta indispensabile in diversi settori della conservazione.

Da un punto di vista storico la conoscenza delle tecniche costruttive e dei materiali rappresenta il completamento di un'approfondita analisi storico-documentale del monumento che deve intrecciarsi e confrontarsi criticamente con i risultati delle analisi scientifiche[i].

Le peculiarità dei materiali di una fabbrica può infatti fornire notevoli supporti a studi di carattere storico: l'individuazione di singolarità presenti in un certo gruppo di materiali può, ad esempio, fornire importanti informazioni sui modi di produzione, sulle tecniche e pratiche costruttive impiegate in un preciso arco temporale, sulla provenienza dei materiali e, tramite l'individuazione dei fenomeni di degrado presenti, sulle vicende e i traumi che l'edificio ha subito nel corso degli anni (incendi, cambi di destinazione d'uso, etc.).

Ancor più il progetto di consolidamento di un edificio storico richiede una valutazione chimico-fisica e meccanica dei materiali impiegati nella costruzione.

Il concetto di *livello di conoscenza* assume un ruolo rilevante anche per la valutazione del rischio sismico del patrimonio culturale tutelato, così come riportano le Linee Guida[ii] pubblicate nella Gazzetta Ufficiale del 28/01/2008, riferite alle *Norme Tecniche per le costruzioni*, ed in particolare all'Ordinanza P.C.M. 3274/03. Se pure le Linee Guida e le *Norme Tecniche per le costruzioni* non definiscano obiettivi obbligatori

da raggiungere e lascino alla valutazione del progettista la scelta del livello di intervento compatibile con le caratteristiche del manufatto da consolidare per la sua conservazione, i più alti livelli di conoscenza sono premiati con parametri numerici che inducono a interventi più leggeri. Lo studio delle caratteristiche della fabbrica ha infatti come finalità la definizione di un *modello* interpretativo (non necessariamente un *modello numerico* come normalmente oggi si intende con questa espressione) in grado di rappresentare il funzionamento strutturale; il grado di attendibilità del modello è strettamente legato al livello di approfondimento e ai dati acquisiti (rilievo geometrico, indagini storiche e indagini materico-costruttive). *"Il rilievo materico costruttivo* [in particolare] *deve permettere di individuare completamente l'organismo resistente della fabbrica, tenendo presente* la qualità e lo stato di conservazione dei materiali *costitutivi [...]"*[iii].

In normativa sono stati per questo introdotti tre livelli di conoscenza, ad approfondimento crescente, legati a fattori di confidenza che influiscono in modo diretto sul tipo di intervento strutturale, più o meno invasivo, da impiegare.

Il percorso di conoscenza raccomandato dalle Linee Guida e dalle successive Norme per la Valutazione e Riduzione del Rischio Sismico del Patrimonio Culturale con riferimento alle Norme Tecniche per le Costruzioni (D.M. 12/10/2007) riguarda diverse attività che sono quindi ormai prescritte per legge, che per quel che riguarda la caratterizzazione dei materiali comprendono:

- *"L'individuazione degli elementi costitutivi l'organismo resistente, nell'*accezione materica e costruttiva, *con una particolare attenzione rivolta alle tecniche di realizzazione, ai dettagli costruttivi ed alle connessioni tra gli elementi."*
- *"l'identificazione dei materiali, del loro stato di degrado, delle loro proprietà meccaniche."*
- *"Speciale attenzione dovrà essere riservata alla valutazione della qualità muraria [...] alle caratteristiche geometriche e materiche dei singoli componenti, modalità di assemblaggio"* [art. 4.1.6., p.18].

La normativa riferisce in particolare che la valutazione della qualità muraria deve comprendere tra tutte le verifiche anche la caratterizzazione costruttiva della muratura e l'identificazione della *Natura e stato di conservazione delle malte*, anche attraverso prove: *"un aspetto rilevante è la scelta del numero, della tipologia e della localizzazione delle prove da effettuare. Per una corretta conoscenza dovrebbero essere adottate in modo diffuso, ma per il loro eventuale impatto e per motivazioni economiche, esse andranno impiegate solo se ben motivate, ovvero se utili nella valutazione e nel progetto dell'intervento."* [art. 4.1.6., p. 18].

Le *Norme Tecniche per le costruzioni* sono ancora più specifiche riguardo alla valutazione dei materiali delle costruzioni esistenti. Nell'Allegato A, al paragrafo C8A.1.A.3 riguardante le proprietà dei materiali nelle costruzioni in muratura, si precisa che: *"Di rilievo risulta anche la caratterizzazione di malte (tipo di legante, tipo di aggregato, rapporto*

legante/aggregato, livello di carbonatazione), di pietre e/o mattoni (caratteristiche fisiche e meccaniche) mediante prove sperimentali. *Malte e pietre sono prelevate in situ, avendo cura di prelevare le malte all'interno (ad almeno 5-6 cm di profondità nello spessore murario)"*. Vengono pertanto distinti tre livelli di indagine: limitata, estesa. Esaustiva. Per la prima sono sufficienti valutazioni di massima sulla compattezza della malta, mentre le altre due richiedono prove più complete di caratterizzazione dei materiali costituenti la muratura. Il livello di indagine conoscitiva è strettamente connesso con il fattore di confidenza (FC) adottato per le verifiche sismiche dell'edificio. Per verifiche esaustive FC=1, per indagini limitate FC=1.35, per quelle estese FC=1.2. I coefficienti numerici influiscono notevolmente sui risultati delle verifiche sismiche, indagini più approfondite contribuiscono ad alzare il livello di conoscenza e quindi diminuire l'entità dell'intervento di consolidamento dell'edificio che, quando riguarda il patrimonio architettonico storico, deve rispettare il più possibile il principio di minimo intervento.

Le normative avanzano un'altra interessante proposta: l'istituzione di archivi permanenti (Banche Dati) contenenti i parametri meccanici di murature di mattoni o di elementi naturali a cui far riferimento per analogia con murature simili. *"L'identificazione delle caratteristiche meccaniche potrà anche essere ottenuta per analogia con murature simili*

[...] A tale scopo è auspicabile che gli enti territoriali e di tutela e controllo istituiscano archivi permanenti" [art. 4.1.7., p. 20].

Anche a livello puramente burocratico, pertanto, se prima, per ottenere il "nulla osta" delle soprintendenze, era richiesta semplicemente una "relazione storica", oggi sono prescritti ben maggiori approfondimenti, che le soprintendenze potranno pretendere, con un positivo risultato anche dal punto di vista didattico, per una maggiore consapevolezza dei professionisti.

Alla luce di queste considerazioni, è indubbio che il legame stretto tra edificio e materia rappresenta una necessità sia negli studi di carattere storico, sia per ciò che riguarda la normativa sopraccitata, e i metodi e i risultati delle analisi devono essere valutati e calibrati in funzione delle finalità dell'indagine.
Inoltre, la proposta di un sistema di archiviazione dati di riferimento sembra essere una soluzione ottimale per ovviare ai problemi relativi al carattere distruttivo di alcune prove sui materiali, necessarie per definire un modello coerente con la struttura in esame. E' importante infatti ricordare che conservare e consolidare devono essere in primo luogo operazioni volte alla salvaguardare dell'opera e della sua autenticità con interventi poco invasivi, e a questo fine contribuiscono anche le indagini materico-costruttive.

[i] Hanna Jedrzejewska, chimica del restauro, nei sui *"Principi"* mette in luce inoltre l'indispensabile approccio interdisciplinare fra storico, tecnico di laboratorio e restauratore per una corretta impostazione del progetto di restauro. *"Gli oggetti del passato hanno il denominatore comune di trasmettere informazioni sulla storia"* e di presentare *"un valore artistico, tecnico, scientifico, affettivo, etc."*; ognuno di tali *"oggetti indipendentemente dal suo valore particolare testimonia il nostro passato e perciò ne deve essere considerato documento", in* Jedrzejewska H., *Principi di restauro*, Fiesole 1983

[ii] AA.VV., "*Linee Guida per la valutazione e riduzione del rischio sismico del patrimonio culturale con riferimento alle norme tecniche per le costruzioni"*, luglio 2006

[iii] Art. 4.1.6. P.18 della *"Direttiva P.C.M. per la valutazione e riduzione del rischio sismico del patrimonio culturale con riferimento alle norme tecniche per le costruzioni"* del 12 ottobre 2007. Pubblicata sulla G.U. del 29 gennaio 2008

1.2 Obiettivi della ricerca

La scelta di studiare da un punto di vista chimico-mineralogico i materiali tradizionali da costruzione, in particolare malte, pietre e laterizi, nasce dal tentativo di fornire un supporto scientifico al progetto di conservazione e consolidamento del patrimonio architettonico.
Le indagini sui materiali vengono affidate di solito ad esperti esterni ai gruppi di restauro che lavorano nel campo della chimica e della geochimica. I risultati sono spesso di difficile interpretazione per architetti, ingegneri e restauratori che non hanno affinità con il linguaggio scientifico legato a queste discipline e non sempre sono utili alla pratica del restauro vero e proprio.
Per questo motivo è stata considerata la possibilità di un livello di analisi tecnico-scientifiche intermedio in grado di caratterizzare i materiali, di interpretare i risultati e di correlarli direttamente con le caratteristiche storico-architettoniche in modo tale da fornire indicazioni immediatamente fruibili da parte degli operatori del restauro e del consolidamento.

Inoltre la conoscenza dell'edificio non si limita solo ad aspetti storico-costruttivi e materico-patologici, ma coinvolge anche aspetti legati alla

vulnerabilità strutturale. Si intende quindi fornire un supporto anche alle indagini legate alla valutazione della vulnerabilità sismica degli edifici storici seguendo le indicazioni fornite dalla normativa[i].

L'unicità di ogni caso di studio richiede un approccio diagnostico differenziato; ogni intervento costituisce un caso a sé che non può essere immediatamente inquadrato in categorie, né regolato da schemi prefissati, ogni indagine richiede di volta in volta una reintepretazione originale nei criteri e nei metodi.
Si intende perciò rielaborare criticamente il percorso analitico-conoscitivo per adattarlo alle singolarità dei casi affrontati e contribuire all'acquisizione di un buon livello di conoscenza dei materiali inseriti nell'edificio antico.
Per esemplificare e per valutare la validità di un approccio di questo tipo sono necessarie prove sul campo e applicazioni a diversi casi di studio.

In ultima analisi, per rispondere alle proposte dettate dalla normativa[ii] e per la necessità di scambio e confronto dei dati scientifici forniti dalle analisi, si intende proporre un sistema informativo di raccolta e di condivisione dati fruibile dai diversi utenti che si occupano del patrimonio architettonico esistente. In particolare la creazione di schede specifiche per la caratterizzazione delle murature e per l'identificazione dei campioni raccolti e analizzati di malte, pietre e laterizi.

[i] Le "*Linee Guida per la valutazione e riduzione del rischio sismico del patrimonio culturale con riferimento alle norme tecniche per le costruzioni",* pubblicate nella Gazzetta Ufficiale del 28/01/2008, riferite alle *Norme Tecniche per le costruzioni*, e in particolare l'Ordinanza P.C.M. 3274/03.

[ii] vedi nota i

La caratterizzazione dei materiali

"Il tempo muta in realtà la natura di tutto, uno stato scaturisce sempre da un altro stato, niente resta simile a sé di forma in forma. Natura spingendo, tutto costringe tutto a cambiare"

Lucrezio, V, 826

2.1 *La diagnostica finalizzata alla conservazione*

Da alcuni anni, il dibattito sugli interventi conservativi per i Beni Culturali, che coinvolge gli organi preposti alla tutela, gli storici dell'arte, i restauratori e gli esperti scientifici, si è concentrato sulla questione delle tecniche analitiche e diagnostiche per la conoscenza dei materiali.

La diagnostica, insieme a tutta una serie d'indagini e di studi fondati in primo luogo sul rilievo architettonico e sulla ricerca storico-critica, integra la fase iniziale di studio dell'opera, nell'ambito di un percorso che è stato indicato con l'espressione: il "cantiere della conoscenza[i]".

L'analisi del manufatto si sviluppa in due filoni[ii]: l'indagine archivistico-documentaria, bibliografica e artistica; la 'lettura diretta' del manufatto, volta a comprendere le caratteristiche dei materiali, le tecniche esecutive, lo stato di conservazione e la stabilità strutturale.

La *fase diagnostica*, ovvero *"l'insieme dei criteri, dei metodi e delle procedure tecniche per l'individuazione, il rilievo, l'indagine, l'accertamento ed il controllo dei caratteri, della consistenza materiale degli edifici storici e del loro contesto*[iii]*"*, ha acquisito negli ultimi tempi maggior rilevanza, aprendo la strada alla *diagnostica integrata*[iv] fondata sulla condivisione da parte degli operatori del restauro di conoscenze, metodologie e apporti disciplinari diversificati. La multi-disciplinarità è

diventata un punto di forza per conoscere e interpretare l'architettura storica e per programmare interventi conservativi.

Con il termine *diagnostica* si intendono molteplici campi di indagine. Il settore che si occupa della caratterizzazione e lettura delle patologie di degrado, insieme a quello che si occupa della valutazione e implementazione dei sistemi di pulitura, consolidamento e protezione delle opere, sono quelli che hanno destato maggior interesse e innovazioni negli ultimi tempi tra restauratori, chimici e biologi.

Un altro campo di indagine, nato negli ultimi anni dall'esigenza di una conservazione programmata del patrimonio storico, riguarda la diagnostica di controllo[v] per la verifica delle caratteristiche prestazionali di prodotti e metodologie da impiegare nel corso dell'intervento e per il monitoraggio delle condizioni di conservazione, ovvero la durabilità degli interventi.

In questi ambiti sono presenti in letteratura numerose proposte di protocolli analitici[vi]. Alcuni sviluppati riprendendo il modello medico secondo una "griglia diagnostica" del tutto simile a quella che viene compilata quando si registra l'anamnesi del paziente (la figura già evocata da Leonardo dell'architetto-medico[vii]), l'approccio in questo senso è di tipo percettivo, i cinque sensi sono tutti coinvolti durante l'analisi per percepire, individuare, relazionare e registrare le caratteristiche macroscopiche del materiale e le sue alterazioni in termini morfologici, cromatici, tattili, sonori, coadiuvati da verifiche strumentali di tipo quantitativo e semi-quantitativo.

Altri studi, restii all'applicazione di metodiche predefinite e standardizzabili, mettono in luce, attraverso un ricco panorama di metodi analitici impiegati nelle ricerche, il vasto complesso di "segni" e *variabili* presenti negli edifici, riconducibili ai mondi dei materiali e delle lavorazioni, alle vicende storiche che hanno contribuito a modificarli, alle forme di degrado.

In una tale varietà di casi, al mondo della ricerca è richiesto, seguendo percorsi già tracciati e proponendo inedite sperimentazioni, di contribuire alla creazione di un corpus metodologico vario, che si possa adattare alla singolarità di ogni caso di studio.

Seguendo il presupposto che i problemi non sono "già dati", che la loro individuazione è uno dei risultati attesi e non esistono regole assolute che assicurano la correttezza della ricerca se non il lavoro sperimentale, Stefano Musso[viii] scrive: *"non è possibile sancire la correttezza del lavoro attraverso la costruzione di un protocollo che fissi, una volta per tutte, i ruoli, le competenze e le responsabilità dei diversi operatori o le integrazioni tra le forme di indagine, in relazione a un universo di problemi che appare potenzialmente infinito. Ogni tentativo di composizione multi- o pluri-disciplinare potrebbe occupare interi trattati senza giungere a risultati convincenti. La ricerca avanza, d'altra parte, con errori, attraverso periodiche verifiche e continui ripensamenti. Se siamo interessati al lavoro scientifico come "nuova frontiera" nel campo della tutela e come supporto al lavoro progettuale nell'intervento su edifici esistenti, dobbiamo di tutto ciò essere consapevoli.*

Dobbiamo riflettere sui meccanismi operativi delle differenti tecniche analitiche, sulle rispettive modalità di applicazione, sui caratteri e la natura dei relativi risultati. Il loro contributo allo studio dell'architettura finalizzato agli interventi di conservazione [...] è infatti tanto più prezioso quanto più si evita di considerarli come puri strumenti, quasi utensili di cui servirsi per dare risposte a problemi già noti. Senza contare che, ad uno stesso problema, possono fornire risposta numerose tecniche e che uno stesso metodo di ricerca può prestarsi ad indagare diversi fenomeni. L'indagine non può allora essere guidata in modo deterministico, ricorrendo a un repertorio ordinato di tecniche o strumenti."

Più ridotti sono invece i contributi nel campo della caratterizzazione dei materiali costitutivi dell'opera, le operazioni di classificazione e analisi infatti sono spesso limitate a un elenco descrittivo delle tipologie di materiali presenti, basato su rilievi a vista con un esiguo supporto di strumentazione scientifica.
Già nel 1990, nella nota introduttiva al Convegno di studi di Bressanone, Giorgio Torraca[ix] denunciava il fatto che quasi tutti i progetti di restauro sono basati su una conoscenza approssimativa dei materiali che costituiscono l'opera priva di supporti scientifici affidabili.
All'oggi, nonostante lo sviluppo di tecniche di indagine nel campo della conservazione, la conoscenza materica dell'edificio in fase di progetto è spesso sottovalutata e necessita nuovi approfondimenti.

Sono pertanto ancora molti i problemi legati alla diagnostica per la conservazione del patrimonio storico e la ricerca in questo campo necessita di ulteriori sviluppi e sperimentazioni. Tuttavia è ragionevole pensare che proprio la ricerca, in quanto tale, non può essere disciplinata da un protocollo fisso e precostituito ma, attraverso la scelta oculata delle tecniche analitiche da adottare caso per caso, deve seguire le ragioni della "conoscenza".

La "negazione del metodo" è stata una posizione ampiamente sostenuta sia dalla scuola milanese del restauro sia, in modo diverso, da Longhi e Sanpaolesi[x]. Più che come negazione di una scientifica impostazione del problema, questa era intesa come voluta non esplicitazione di principi in forma teorica, per non costringere in classificazioni e normative precostituite la multiforme realtà storica del monumento e dei problemi relativi alla sua conservazione.

In conclusione, rispettando sempre un filone di ricerca scientifico è, a mio avviso, importante non seguire standard di ricerca predeterminati, ma prediligere procedure che rispettino le singolarità di ogni caso preso in esame.

[i] Il concetto di "cantiere della conoscenza", quale fase propedeutica alla scelta degli interventi, in cui vengono implementati e razionalizzati i contributi specialistici, in modo da rendere effettiva la partecipazione attiva e congiunta dei diversi operatori con il loro bagaglio di conoscenze scientifiche, di laboratori e attrezzature, è stato citato da Aldo Aveta nel volume da lui curato *Diagnostica e conservazione. L'insula 14 del Rione Terra*, ESI ed., Napoli 2008, pp. 86-87.

[ii] Il concetto di conoscenza integrale dell'edificio rievoca la figura dell'*architetto integrale* proposta da Gustavo Giovannoni: la figura dell'architetto deve essere quella del tecnico artista che ha acquisito qualità specifiche non attraverso "nozioni indipendenti, messe insieme alla meglio, ma come manifestazioni di un unico pensiero, di un'unica energia", tratto da G. Giovannoni, *Gli architetti e gli studi di architettura in Italia*, in *Rivista d'Italia*, XIX, 1916.

[iii] Carbonara, G. *Avvicinamento al restauro. Teoria, storia, monumenti*, Liguori, Napoli 1997.

[iv]Nella Carta internazionale del Restauro istituita dopo la Conferenza di Atene si raccomanda la collaborazione degli architetti coi rappresentanti delle scienze fisiche chimiche e naturali per la determinazione dei metodi applicabili alle differenti casistiche di restauro. Nel 1938 lo stesso concetto viene ripreso dal Soprintendente Calzecchi nella relazione presentata al Convegno dei Soprintendenti a Roma, dove tra le altre cose propone l'istituzione di un "Laboratorio Centrale funzionante con criteri assolutamente scientifici", che "dovrebbe estendere la sua attività su tutte le applicazioni della fisica, della chimica, della geologia e litologia, tecnica dei materiali da costruzione e dei sistemi costruttivi, ecc.[…]". La soluzione proposta da Calzecchi è quella di adottare "criteri e provvedimenti specialissimi".
Calzecchi Onesti C., *Il restauro dei monumenti*, in "Le Arti", anno XXXII, serie III, a. I, fasc. II, 1938.
Anche l'atteggiamento di Sanpaolesi è quello di un *operatore* del restauro, aperto alle potenzialità offerte dalla scienza, il cui ruolo non è solo quello di mero strumento a disposizione dell'architetto-restauratore. Definito ciò ogni intervento di restauro diventa per Sanpaolesi un *momento di ricerca* e l'opera d'arte, il più delle volte, luogo delle sperimentazioni.
Sanpaolesi P., *Discorso sulla metodologia generale del restauro dei monumenti*, Firenze 1973

[v] Tratto da un articolo di Sansonetti A. e Colombo C., *La diagnostica per la conservazione dei beni architettonici*, in *Recupero e conservazione* n. 55/2004, pp. 84-85.

[vi] nel volume *La diagnostica nel restauro architettonico. Tecniche, procedure, protocolli*, Marsilio ed., Venezia 2008, Carla Arcolao illustra un percorso analitico-diagnostico suddiviso in più fasi: la fase iniziale riguarda il sopralluogo preliminare, esso rappresenta il primo contatto con il manufatto e prevede la raccolta di tutte le informazioni esistenti sull'edificio, la preparazione di schizzi degli spazi e delle superfici e schede in funzione delle finalità specifiche del sopralluogo, il riconoscimento e la localizzazione dei materiali e il loro stato di conservazione. Le ispezioni successive sono finalizzate alla raccolta di tutti gli elementi utili alla valutazione dell'edificio (anamnesi). Una volta individuata una diagnosi, si procede con la prognosi e la terapia.

[vii] Leonardo considerava l'edificio come un organismo vivente bisognoso, se "malato", di un "medico architetto", nel Codice Atlantico scrive: «Sì come ai medici, tutori, curatori de li ammalati, bisogna intendere che cosa è omo, che cosa è vita, che cosa è sanità, e in che modo una parità, una concordanza di elementi la mantiene, e così una discordanza di quelli la ruina e la disfa; e conosciuto ben le sopradette nature, potrà meglio riparare che chi ne è privato […]»

[viii] Musso S.F., *Recupero e restauro degli edifici storici. Guida pratica al rilievo e alla diagnostica*, EPC, Roma 2004, pp. 527-528.

[ix] Tratto da Torraca G., *La cura dei materiali nel restauro dei monumenti*, Bonsignore ed., Roma 2001, pp. 120-127.
Nello stesso articolo viene data grande importanza all'identificazione della composizione del supporto materiale anche per le scelte di metodo nelle fasi di pulitura e consolidamento.

[x] Carbonara G., *La reintegrazione dell'immagine*, Bulzoni ed., Roma 1976, pp.42-43.

2.2. I metodi di indagine scientifica generalmente impiegati per lo studio dei materiali

In passato la conoscenza dell'opera d'arte veniva affrontata attraverso approcci di natura storico-artistica. Gli interventi conservativi della materia dell'opera d'arte si basavano su criteri tecnologici empirici.

Lo sviluppo scientifico che ha avuto inizio nel secolo scorso ha permesso di migliorare l'approccio diagnostico delle opere d'arte e di conseguenza l'intervento atto alla sua conservazione.

Gli edifici e in generale le opere d'arte esistono in quanto costituite di materia che, nel corso della sua *vita* in modo più o meno spontaneo, si trasforma in continuazione.

La geologia, la chimica e le scienze affini studiano la materia, pertanto possono fornire un notevole aiuto per conoscere in modo approfondito l'aspetto materiale del patrimonio architettonico e artistico e fornire indicazioni riguardo ai metodi più corretti di conservazione.

Ciononostante approccio tradizionale e contributo scientifico non devono annullarsi l'un l'altro, ma coesistere ed integrarsi in un equilibrio reciprocamente produttivo in cui comunque *"la scienza deve soddisfare le esigenze dell'estetica*[i]*"*.

Le metodologie della scienza possono fornire apporti di diversa natura per la conservazione sia riguardo all'opera, all'ambiente in cui essa è

conservata e ai materiali utilizzati per il suo restauro e la sua conservazione.

Gli obiettivi dell'indagine possono essere molteplici, innanzitutto quelli che contribuiscono alla conoscenza storica e tecnica dell'opera:

1. *analisi dei materiali costitutivi e della tecnica di esecuzione*;
2. *datazione e autenticazione*, attraverso l'integrazione di indagini scientifiche e criteri stilistici;
3. *accertamento dello stato di degradazione dell'opera e delle cause*, quale base per qualsiasi intervento di manutenzione, restauro e conservazione;
4. *accertamento di eventuali restauri precedenti*, per valutarne gli effetti sui materiali originali;
5. *scelta di nuovi materiali per il restauro*. Questo per evitare errori, troppo frequenti in passato, per cui, risanando una determinata situazione, si introducevano nuove cause di degrado.
6. *controllo degli interventi conservativi* e delle possibili interazioni tra materiali impiegati per la conservazione e supporto originale.

All'oggi, il settore della diagnostica è più che mai vasto, diversi campi della scienza trovano applicazione nel settore delle opere d'arte e del patrimonio architettonico. L'ambito di questa ricerca è circoscritto alle tecniche di indagine fisico-chimiche e mineralogico-petrografiche, tipiche delle discipline delle Scienze della Terra.

Sono stati approfonditi alcuni metodi scientifici per l'indagine del patrimonio architettonico:

- *Diffrattometria a raggi X (XRD)*. E' in grado di fornire la composizione mineralogica e l'analisi semi-quantitativa delle fasi mineralogiche presenti nel campione[ii];
- *Microscopia Ottica*. La tecnica consente l'osservazione delle principali caratteristiche petrografiche dei materiali lapidei naturali e artificiali. In particolare, è possibile individuare la tessitura e la composizione mineralogico-petrografica, la granulometria e la forma dei clasti, le caratteristiche degli impasti (distribuzione, orientazione dei grani, rapporto tra legante/aggregato, etc.), la porosità, i fenomeni di ricristallizzazione e lo stato di conservazione dell'impasto[iii];
- *Microscopia elettronica a scansione (SEM) e microanalisi (EDS)*. Questa tecnica permette di osservare la morfologia del campione (forma e dimensioni dei cristalli), verificare lo stato di conservazione superficiale, verificare le microstrutture del materiale, caratterizzare patine superficiali, determinare la composizione chimica delle superfici mediante un'analisi semi-quantitativa di dispersione di energia (sistema EDS)[iv];
- *Spettrofotometria Infrarossa (FT/IR)*. Permette di individuare la natura delle sostanze organiche (olii, resine, colle, coloranti, etc.) e di numerosi composti inorganici (carbonati, ossalati, alcuni pigmenti, etc.);

- *Spettrometria di Fluorescenza di raggi X (XRF)*. E' un metodo di analisi che consente di ottenere l'analisi chimica qualitativa e quantitativa di materiali inorganici;
- *Spettrometria di massa con plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-MS)*. Questa tecnica viene impiegata per effettuare analisi chimiche in particolare degli elementi in tracce.
- *Spettrometria di massa per la determinazione degli isotopi stabili* di O e C nei carbonati. E' molto utilizzata per stabilire la provenienza di marmi utilizzati nell'antichità.

Le tecniche analitiche in uso sono nate in ambiti diversi dal restauro; sono tuttora in fase di sperimentazione nuovi supporti strumentali e analitici applicati ad altri campi di ricerca che possono trovare impiego nella caratterizzazione e conservazione dei materiali antichi. Si stanno svolgendo, ad esempio, alcune sperimentazioni per identificare gli additivi organici presenti nelle malte antiche tramite la *Spettrometria di Massa*[v], già impiegata nel campo della proteomica in Biotecnologia medica; per valutare la porosità e imbibizione dei materiali da costruzione, si stanno applicando tecniche *NMR*[vi] (Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare) già utilizzate e sviluppate nel campo della fisica.

[i] Matteini M., Moles A., *Scienza e restauro. Metodi di indagine*, Nardini ed., Firenze 1994, p. 12.

[ii] Raccomandazioni NORMAL 34/91, *Analisi di materiali "argillosi" mediante XRD,* ed. CNR-ICR, Roma 1991.
Klugh H.P., Alexander L.E., D*iffrazione dei raggi X: metodi per le sostanze policristalline e amorfe*, ed. Alba, Torino 1969.
Brett N.H., *An X-ray investigation of the thermal decomposition of portlandite*, *Mineralogical Magazine*, 28/1969, pp. 244-249.
Luxan M.P., Sotolongo R., Dorrego F., *Estudios preliminares de muestras de morteros de cal hidrofugados para restauraciòn y rehabilitaciòn de edificios antiguos*, atti del III Congreso Internacional de Rehabilitacion del Patrimonio Arquitectonico y Edificacion, Granada 1996, pp. 320-325.
Moropoulou A., Bakolas A., Bisbikou K., *Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques*, *Thermochimica Acta* 269/270 (1995), pp. 779-795.

[iii] Raccomandazioni NORMAL 14/83, *Sezioni sottili e lucide di materiali lapidei: tecnica di allestimento*, ed. CNR-ICR, Roma 1983.
Charola A.E., Dupas M., Sheryll R.P., Freund G.G., *Characterization of ancient mortars: chemical and instrumental methods*, atti del Congresso Internazionale Scientific Methodologies Applied to Work of Art, Arcadia ed., Firenze 1986, , pp. 28-33.
Moropoulou A., Bakolas A., Bisbikou K., *Investigation of the tecnology of historic mortas*, *Journal of Cultural Heritage* 1/2000, pp. 45-58.

[iv] Raccomandazioni NORMAL 8/81, *Esame delle caratteristiche morfologiche al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)*, ed. CNR-ICR, Roma 1981.
Barnes B.D., Diamond S., Dolch W.L., *The contact zone between portland cement paste and glass 'aggregate surface'*, *Cement and Concrete Research*, 8/1978, pp. 233-244.
Lewin S.Z., *X-ray diffraction and scanning electron microscope analysis of conventional mortars*, atti del Symposium ICCROM, Roma 1981, pp. 101-131.
Luxan M.P., Sotolongo R., Dorrego F., *Estudios preliminares de muestras de morteros de cal hidrofugados para restauraciòn y rehabilitaciòn de edificios antiguos*, atti del III Congreso Internacional de Rehabilitacion del Patrimonio Arquitectonico y Edificacion, Granada 1996, pp. 320-325.
Charola A.E., Dupas M., Sheryll R.P., Freund G.G., *Characterization of ancient mortars: chemical and instrumental methods*, atti del Congresso Internazionale Scientific Methodologies Applied to Work of Art, Firenze 1986, Arcadia ed., pp. 28-33.
Neubauer C.M., Jennings H.M., *The role of the environmental Scanning Electron Microscope in the investigation of Cement-based materials*, *Scanning* 18/1996, pp-515-521.
Nemati K.N., *Fracture Analysis of Concrete using Scanning Electron Microscopy*, *Scanning* 19/1997, pp. 426-430.

[v] Mills J.S., *The Gas Chromatographic Examination of Paint Media. Part 1. Fatty Acid Composition and Identification of Dried Oil Films,* Studies in Conservation, Vol. 11, No. 2 (1966), pp. 92-107.
Kuckova S., Hynek R., Kodicek M., *Application of peptide mass mapping on proteins in historical mortars*, Journal of Cultural Heritage 10 (2009), pp. 244–247.

[vi] Poli T., Toniolo L., Valentini M., Bizzaro G., Melzi R., Tedoldi F., Cannazza G., A portable NMR device for the evaluation of water presence in building materials, Journal of Cultural Heritage 8 (2007), pp. 134-140.

2.2.1. *La diffrattometria a raggi X[i] (XRD)*

L'analisi diffrattometrica ai raggi X viene considerata complementare all'analisi petrografica dei materiali. E' un metodo di analisi non distruttiva delle strutture cristalline, basato sull'impiego dei raggi X e sullo sfruttamento delle possibilità che questi hanno di provocare effetti di diffrazione. E' una tecnica di analisi di laboratorio usata per identificare le fasi minerali attraverso la determinazione di alcuni parametri strutturali. E' in grado di fornire risposte di natura qualitativa e semi-quantitativa.

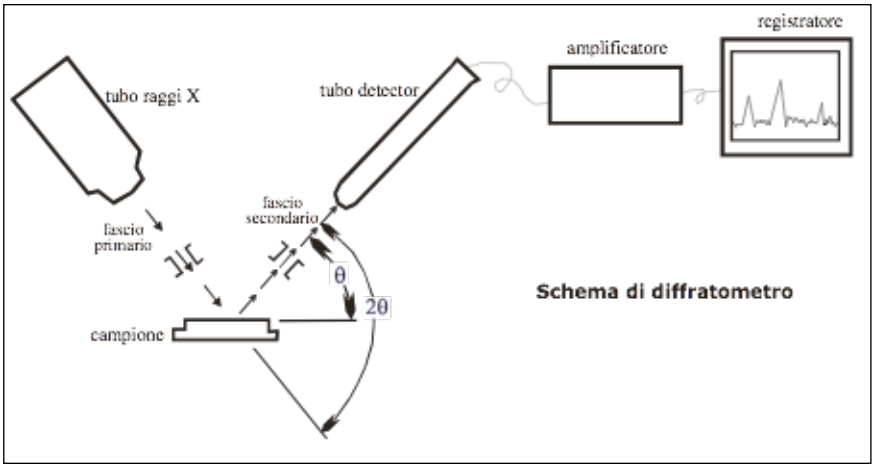


Figura 2.2.1.1. Schema di funzionamento di un diffrattometro di polveri.

I raggi X sono radiazioni ottenute mediante bombardamento della materia con fasci di elettroni abbastanza veloci, oppure attraverso l'eccitazione secondaria, detta anche fluorescenza, per la quale un corpo irradiato con un fascio di raggi X, di opportuna lunghezza d'onda, emette a sua volta radiazioni caratteristiche del corpo stesso, utili alla sua identificazione.

L'analisi diffrattometrica si basa sulla proprietà per cui gli atomi di una sostanza, colpita da un fascio di raggi X, agiscono come detettori di onde sferiche. Se gli atomi della sostanza sono disposti in modo ordinato, come avviene nei cristalli la diffrazione di raggi X porta a fenomeni di diffrazione (interferenza positiva)[ii]. Per questo motivo, una volta nota la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti sul reticolo cristallino, attraverso degli effetti di diffrazione, è possibile risalire ad alcune caratteristiche strutturali del campione (distanze interplanari e loro sottomultipli interi) che consentono l'individuazione delle fasi presenti.

Numerose sono le applicazioni e gli studi sulle ceramiche[iii], per l'identificazione delle fasi di trasformazione e di reazione in fase di cottura dei cotti[iv]. L'analisi per diffrazione di raggi X è stata impiegata per la caratterizzazione delle malte antiche, per la caratterizzazione di fasi di neoformazione contenute in cementi e malte[v]. Importanti studi sull'interazione degli elementi costitutivi delle malte (calce, sabbia, pozzolana, cemento Portland) sono stati compiuti da Lewin[vi] mediante l'accoppiamento di analisi XRD e SEM; altri studi hanno consentito di

identificare i cambiamenti compositivi delle malte di calce sottoposte in laboratorio a diverse condizioni ambientali[vii].

E' frequente l'impiego di analisi diffrattometrica (XRD) accoppiata alla microscopia ottica per il riconoscimento dei costituenti mineralogici principali degli intonaci[viii].

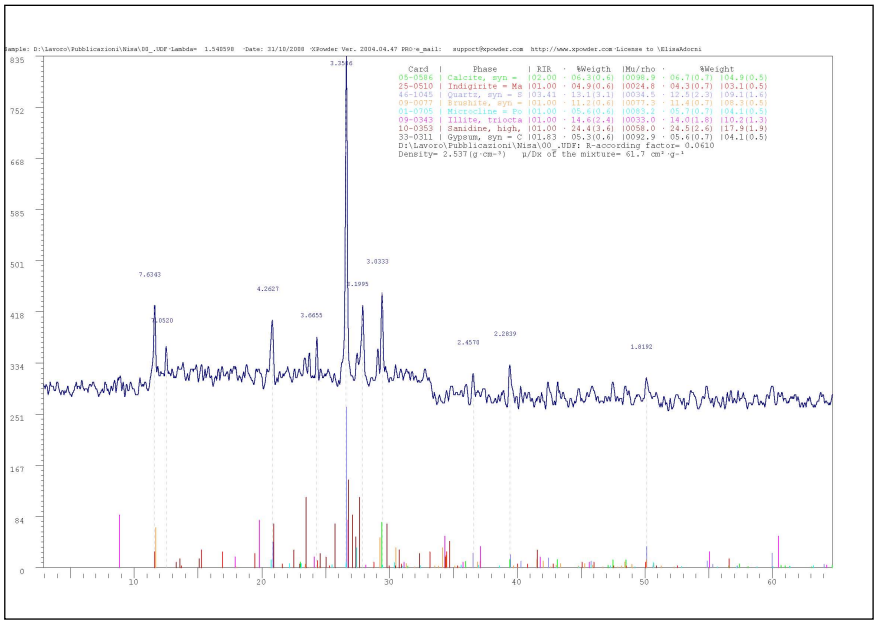


Figura 2.2.1.2. Diffrattogramma da un campione policristallino. L'elenco riportato in alto a destra fornisce una valutazione semi-quantitativa dei minerali presenti nel campione, effettuata mediante database ICDD-PDF2.DAT.

Le analisi effettuate nel presente lavoro sono state eseguite su campioni polverizzati meccanicamente in mortaio automatico, oppure manualmente

in mortaio di agata, a seconda della quantità di campione disponibile. L'analisi diffrattometrica è stata eseguita su polveri di tout-venant (su malte, laterizi e stucchi; intonaci e patine sono stati invece asportati e analizzati separatamente) utilizzando un diffrattometro Philips PW1370, radiazione Cu Kα filtrata da Ni e prodotta da una corrente di 40kV e 20mA.

I picchi di diffrazione ottenuti, riferibili a distanze interplanari e loro sottomultipli interi, sono stati confrontati con quelli degli spettri noti per le singole fasi[ix] utilizzando il programma XPowder[x] con database ICDD-PDF2.DAT e difdata.txt.

I minerali sono stati classificati in grandi gruppi (es. Pirosseno monoclino, pirosseno rombico, feldspato potassico, etc.) per facilitare l'inserimento dei dati in semplici schede di banca dati.

DIFFRATTOMETRIA A RAGGI X (XRD)	
Analisi mineralogica e petrografica	
CAMPI DI APPLICAZIONE	Malta, pietra, intonaco, conglomerati in genere
ATTENDIBILITÀ RISULTATI	Alta
DESCRIZIONE	Analisi strumentale di laboratorio che consiste nel bombardare il campione ridotto in polvere con un fascio di raggi X che producono effetti di diffrazione tipici di ogni specie mineralogica.
FINALITÀ	Identificare le fasi presenti nel materiale
PREGI	- notevole affidabilità; - utilizzabilità del campione per ulteriori analisi; - individuazione di fasi cristalline presenti in quantità esigua ($\backsim \geq 4\%$).
DIFETTI	- richiede un prelievo; - l'interpretazione dei dati ottenuti dallo strumento richiede tempi lunghi e conoscenze specifiche; - i risultati ottenuti dalle Banche Dati richiedono un'interpretazione critica accurata.
NOTE	L'indagine può essere accoppiata all'analisi al microscopio ottico in sezione sottile e di analisi al microscopio elettronico.

[i] Per una trattazione più approfondita dei principi fondamentali della diffrazione dei raggi X si rimanda al testo: Klug H.P., Alexander L.E., *Diffrazione dei raggi x. Metodi per le sostanze policristalline e amorfe*, Albra, Torino 1969, pp.112-123.

[ii] Sir W.L. Bragg ha spiegato gli effetti della diffrazione dei raggi X in funzione della "riflessione" da parte di un gruppo di piani atomici paralleli.
Le facce più importanti di un cristallo presentano più punti reticolari e ad ogni faccia corrispondono una serie di piani, identici e equidistanti, ad essa paralleli. Quando un fascio di raggi X incide su una faccia del cristallo, condizione necessaria affinché vi sia un fascio riflesso di intensità apprezzabile è che vi sia interferenza costruttiva, ciò si verifica quando la differenza di cammino ottico dei fasci è uguale a un numero intero di lunghezze d'onda. La legge di Bragg, $n\lambda=2d \sin\vartheta$, esprime così la rappresentazione della diffrazione nei cristalli.

[iii] Si ricordano tra i tanti articoli presenti in lettaratura: Williams D.F., *Petroly of ceramics*, in *The Petrology of Archeological Artifacts*, 301-329, Kempe and Harvey 1983; Mannoni T., *Analisi mineralogiche delle ceramiche mediterranee. Nota II*, in *Atti del VII Convegno Internazionale della ceramica*, Albisola 1974; Mannoni T., *Analisi: prime informazioni sulle analisi minero-petrografiche delle ceramiche di Luni*, in *Scavi di Luni*, Bretschneider, Roma 1979; Vieira C.M.F. et altri, Microstructural evaluation and properties of a ceramic body for extrude floor tile, Revista Materia, n. 4/2005, pp. 526-536.

[iv] Per l'identificazione di fasi di trasformazione si riporta il lavoro pubblicato da Yung-Feng Chen et altri, *Phase trasformation and growth of mullite in kaolin ceramics*, in *Journal of the European Ceramic Society* 24/2004.
Si riporta inoltre il lavoro pubblicato da Cultrone G. et altri, *Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing*, in *Eur. Journal Mineralogy* 13/2001, pp. 621-634 riguardo le modifiche mineralogiche e tessiturali delle ceramiche in fase di cottura individuate grazie anche alle analisi diffrattometriche ai raggi X.

[v] Mulenga D.M. et altri, *Thaumasite formation in concrete and mortars containing fly ash*, in *Cement and Concrete Composites* 25/2003, pp. 907-912. Grazie all'ausilio dell'analisi XRD è stata studiata la formazione di thaumasite all'interno di malte e cementi, questo solfato è una delle cause di deterioramento di questi materiali.

[vi] Lewin S.Z., *X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscope analysis of conventional mortars*, in atti del convegno *Mortars, Cements and Grouts used in the conservation of Historic Buildings*, ICCROM, Rome 1981, pp.101-131.
Si riporta anche un articolo sull'accoppiamento di indagine XRD e SEM per la caratterizzazione degli aggregati pozzolanici delle malte antiche di Boeke H, et altri, *Characteristics of brick used as aggregate in historic brick-lime mortars and plasters*, in *Cement and Concrete Research* 36/2006, pp.1115-1122.

[vii] Lanas J. et altri, *Compositional changes in lime-base mortars exposed to different enviroments*, in *Thermochimica Act*a, n.429/2005, pp. 219-226.

[viii] Franchi R., et altri, *Caratterizzazione degli intonaci mediante l'impiego di tecniche mineralogico-petrografiche*, in Atti del Convegno di studi *L'intonaco: storia, cultura e tecnologia*, Bressanone 1985, pp.167-177.

[ix] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (a cura di), *Selected powder diffraction data for minerals*, Swarthmore 1974.

[x] Informazioni sul programma impiegato per l'identificazione delle fasi mineralogiche e le analisi quantitative si possono trovare sul sito *http://www.xpowder.com/index.html*

2.2.2. *La microscopia ottica*

La microscopia ottica è un metodo di osservazione diretta di oggetti di dimensioni molto ridotte in grado di evidenziarne particolari mediante ingrandimento ottenuto per mezzo di appositi dispositivi ottici. Si tratta di un metodo di analisi diretta di campioni di materiale opportunamente preparati (sezioni sottili o lucide[i]).

Il microscopio ottico polarizzante a luce trasmessa

Il microscopio polarizzante si differenzia da quello ordinario per l'uso della luce polarizzata[ii] e di particolari accessori che sono di aiuto per l'identificazione dei minerali.

Questo strumento permette il riconoscimento dei minerali presenti nel campione attraverso differenti modi di analisi:

- osservazione con un solo polarizzatore: colore, eventuale pleocroismo, habitus cristallino, possibili tracce di sfaldatura o frattura, presenza di inclusioni, etc.
- osservazione con due polarizzatori ruotati di 90° l'uno rispetto all'altro (polarizzatori incrociati): misura dell'indice di rifrazione, della direzione e tipo di estinzione, identificazione delle possibili geminazioni, etc.

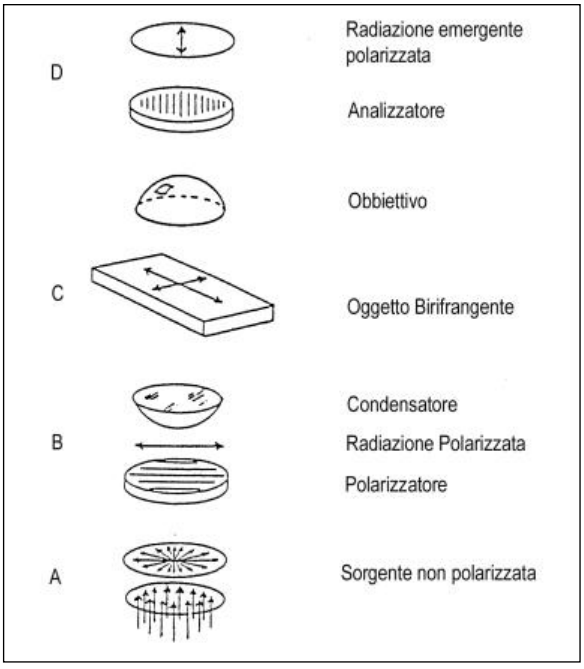


Figura 2.2.2.1 Schema di principio di un microscopio polarizzatore, con l'indicazione delle parti essenziali. In alto, occorre aggiungere l'oculare.

Nelle miscele di materiali incoerenti, costituiti da una matrice legante e da inerti di diversa natura (malte, intonaci, stucchi, etc.) l'impiego della microscopia ottica a luce polarizzata è particolarmente utile per determinare le interazioni tra legante e aggregato, i processi di trasformazione subiti dai minerali e in particolare per effettuare valutazioni di distribuzione dimensionale dei granuli[iii].

Lo stereomicroscopio

Gli stereomicroscopi consentono una visione 3D dell'oggetto.
Di solito questi tipi di strumenti permettono ingrandimenti che variano da 10x a 90x (fino a 180x con strumenti particolarmente sofisticati).



Figura 2.2.2.2 Comune stereomicroscopio bioculare.

Lo stereomicroscopio è adatto all'osservazione di oggetti opachi e dotati di un certo spessore, quali pietre, intonaci, pigmenti, malte e per osservare stratigrafie di campioni. In particolare sono molto utili per effettuare una prima distinzione visiva degli strati di finitura di una superficie; nelle indagini spettrometriche Raman, lo stereomicroscopio è indispensabile per la scelta del campione da sottoporre all'analisi.

MICROCOPIA OTTICA (OM)	
Analisi mineralogica e petrografica	
CAMPI DI APPLICAZIONE	Malta, pietra, intonaco, conglomerati in genere, materiali ceramici
ATTENDIBILITÀ RISULTATI	Alta
DESCRIZIONE	Analisi strumentale di laboratorio che permette il riconoscimento delle singole specie cristalline che compongono il materiale e la misura della loro dimensione.
FINALITÀ	- identificazione delle fasi costituenti i materiali; - Identificazione delle caratteristiche morfologiche e dimensionali;
PREGI	- notevole affidabilità; - utilizzabilità del campione per ulteriori analisi; - possibilità di individuare alterazioni, genesi e provenienza dei cristalli.
DIFETTI	- richiede un prelievo; - l'indagine richiede conoscenze di ottica, cristallografia e mineralogia sistematica.
NOTE	L'indagine può essere accoppiata all'analisi in Diffrattometria a raggi X per un riscontro sui risultati.

[i] Per il procedimento di preparazione del campione si consiglia di consultare il documento UNI Normal 14/83 - *Sezioni sottili e lucide di materiali lapidei: tecnica di allestimento*. Le tecniche di preparazione del campione riportate nel testo possono essere impiegate anche per malte, cementi, stucchi, intonaci.

[ii] Per approfondimenti generali sulla luce e sui fenomeni luminosi si rimanda al testo Carobbi G., *Trattato di mineralogia*, vol.I, USES ed., Firenze 1971, pp. 378-393.

[iii] Le analisi granulometriche consentono di definire le quantità percentuali, in termini di massa, dei granuli di differenti dimensioni costituenti la miscela. Per una definizione più approfondita, si rimanda ai Documenti UNI Normal 12/83 - Aggregati artificiali di clasti e matrice legante non argillosa: schema di descrizione; UNI Normal 15/84 - Manufatti e aggregati a matrice argillosa: schema di descrizione.

2.2.3. La microscopia a scansione elettronica (SEM) e la microanalisi (EDS)

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è basato sull'utilizzo di elettroni. Gli elettroni emessi da un filamento incandescente sono opportunamente accelerati da elevate tensioni (da 15 a 100 mila volt). Il fascio di elettroni accelerato attraversa un condensatore elettrostatico o magnetico e incide il campione. Gli effetti incidenti di interazione vengono raccolti opportunamente per formare un'immagine visibile su di uno schermo fluorescente.
La lunghezza d'onda degli elettroni va da 0.1 a 0.005Å (1 angström = 10^{-10} metri) in modo da risultare alcune decine di migliaia di volte più piccola di quella della luce visibile.

Il microscopio elettronico può fornire fino a 150.000–200.000 ingrandimenti, con un potere risolutivo dell'ordine del milionesimo di millimetro (millimicron).

Il microscopio elettronico a scansione, indicato con la sigla SEM (Scanning Electron Microscope), fornisce informazioni sull'aspetto, sulla natura e sulle proprietà di superfici e degli strati sottostanti di campioni

solitamente solidi, con risoluzione media di 2,5 nanometri (riferita al segnale "generato" dagli elettroni secondari).

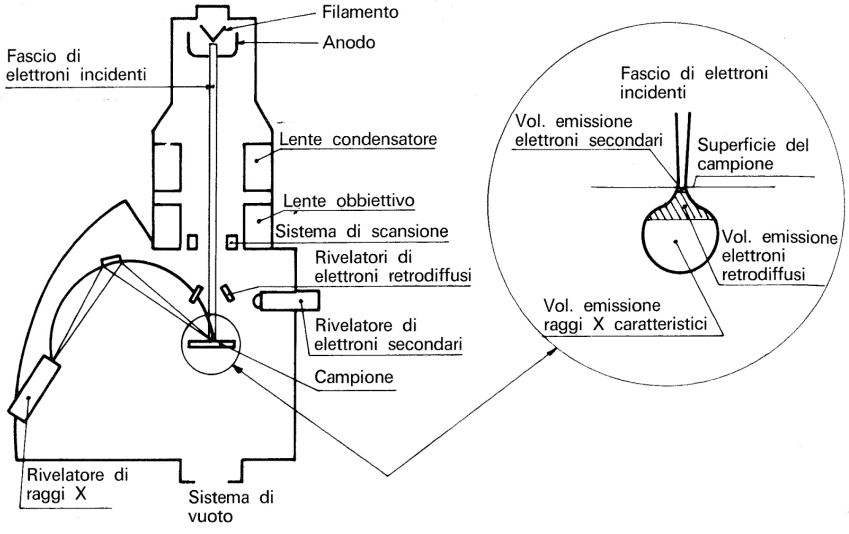


Figura 2.2.3.1. Schema del microscopio elettronico a scansione SEM.

Per ottenere un'immagine al microscopio elettronico, la superficie di un campione solido è percorsa lungo un *tracciato a reticolo* da un fascio elettronico finemente focalizzato. Un tracciato a reticolo è una forma di scansione in cui un raggio elettronico è fatto scorrere sulla superficie lungo una linea retta orizzontale, riportato alla posizione precedente e traslata poi di un incremento fisso: questo processo è ripetuto finché non è stata indagata tutta l'area prescelta della superficie.

La superficie dei campioni non conduttori viene rivestita con un sottile film conduttore (carbonio o oro) prodotto per *sputtering* (metallizzazione).

Quando una superficie è "investita" da elettroni ad elevata energia sono prodotti diversi tipi di *segnali*. Sono principalmente due i segnali che interessano: gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi.
Gli elettroni secondari, o segnale *SE (Secondary Electron)*, sono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50 eV. Gli SE forniscono informazioni sulla topografia delle superfici. L'immagine fornita da tali elettroni appare in rilievo, come se l'osservatore guardasse l'oggetto illuminato da un'ipotetica sorgente situata in corrispondenza del rilevatore.
Gli elettroni retrodiffusi, o segnale *BSE (Back-Scattered Electron)*, sono elettroni di energia maggiore di 50 eV che derivano principalmente dalle interazioni del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Gli BSE forniscono informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza (qualche μm).

I prodotti dell'interazione vengono raccolti da opportuni rivelatori ed i segnali ottenuti, vengono inviati a modulare l'intensità del fascio del tubo a raggi catodici. Il movimento di scansione della sonda e del pennello elettronico del tubo è controllato unicamente da un generatore, che ad ogni posizione della sonda sul preparato ne fa corrispondere una definita

del pennello sullo schermo del tubo, la cui luminosità dipende quindi dall'intensità del segnale raccolto.

Gli elementi costituenti l'immagine finale prendono il nome di *punti immagine* o *pixels* (0.01 mm^2). L'ingrandimento ottenuto con un tale sistema ottico, è dato dal rapporto fra la larghezza dello schermo del tubo a raggi catodici e la lunghezza del corrispondente tratto percorso dalla sonda sulla superficie del campione. Il limite alla risoluzione (minima distanza alla quale due punti rimangono distinti) del SEM è dovuto alle dimensioni del diametro geometrico della sonda, migliorabile (a parità di intensità di corrente del fascio, che determina il contrasto) mediante l'uso di sorgenti di alta brillanza e/o grandi angoli di apertura del cono di elettroni convergenti sulla superficie.

Il sistema ottico dello strumento è costituito da due lenti magnetiche: lente condensatrice e lente obiettivo. La prima (costituite da una o più lenti) serve per il controllo del fascio elettronico che raggiunge l'obiettivo; la seconda determina il fascio di elettroni incidente sulla superficie del campione.

L'analisi chimica (microanalisi) nel microscopio elettronico (SEM) a scansione viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione utilizzando un rivelatore a dispersione di energia *EDS (Spettrometria per dispersione di energia)*. L'analisi che viene prodotta può essere riferita ad un'area, che in quel momento viene scandita, oppure, fermando la scansione del fascio elettronico ad un punto di interesse sulla superficie

del campione (microanalisi). Dato che la porzione di spazio eccitata dal fascio elettronico, che produce lo spettro X, costituisce un intorno del punto di pochi micron, il SEM+EDS è un potente mezzo di indagine su solidi chimicamente disomogenei a scala microscopica, quali malte e laterizi.

Analisi morfologiche della superficie di pietre e laterizi possono inoltre fornire importanti informazioni sullo stato di conservazione e degrado dei materiali.

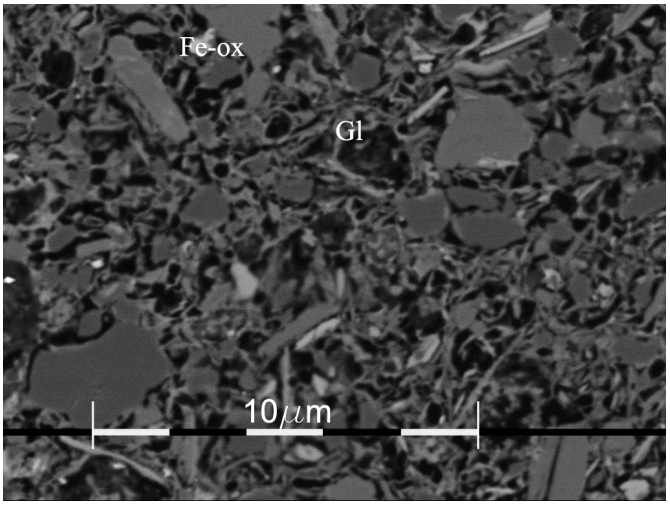


Figura 2.2.3.3. Immagine al microscopio elettronico (elettroni retrodiffusi) di un campione di laterizio. Sono indicati ossidi di ferro (Fe-ox) e un'area (Gl) del reticolato vetroso generato da incipiente fusione durante la cottura.

MICROCOPIA A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM)	
Analisi morfologica	
CAMPI DI APPLICAZIONE	Malta, pietra, intonaco, conglomerati in genere, materiali ceramici
ATTENDIBILITÀ RISULTATI	Alta
DESCRIZIONE	Formazione di una immagine ingrandita di un oggetto dovuta ad elettroni secondari emessi in seguito a scansione dello stesso mediante un sottilissimo fascio di elettroni (SEM). L'immagine viene rivelata su uno schermo fluorescente.
FINALITÀ	Evidenziazione e studio di strutture materiali di dimensioni inferiori a quelle osservabili a occhio nudo e anche con microscopia ottica, utilizzante fasci elettronici.
PREGI	- è un'analisi ad alta sensibilità, con ingrandimenti possibili fino a 100000x; - l'analisi morfologica permette l'osservazione di caratteristiche peculiari del campione; - la microanalisi permette di determinare la composizione chimica dei componenti del campione.
DIFETTI	- richiede il prelievo di un campione; - il campione deve essere reso conduttore mediante metallizzazione;

2.2.4. *La Spettrofotometria Infrarossa (FT/IR)*

Quando un fascio di radiazioni elettromagnetiche riesce ad attraversare una sostanza di un certo spessore, nella porzione di radiazione trasmessa si verifica di solito una diminuzione di intensità per alcune radiazioni di determinate lunghezze d'onda (λ).

Supponendo che il fascio che investe la sostanza abbia le caratteristiche di uno spettro continuo, ovvero sia costituito da un intervallo di radiazioni dello spettro elettromagnetico completo di tutte le lunghezze d'onda possibili in questo intervallo e tutte con pressoché uguale intensità, la porzione di spettro trasmessa, alterata in intensità per alcune lunghezze d'onda in seguito al passaggio attraverso la sostanza, prende il nome di *spettro di assorbimento della sostanza*.

Gli spettri di assorbimento vengono ottenuti impiegando radiazioni ultraviolette, visibili e infrarosse (IR). Ci occupiamo in questo capitolo delle radiazioni del campo infrarosso.

Gli elettroni dei legami covalente e covalente-polare delle molecole possiedono energie quantizzate non solo in relazione alla loro posizione rispetto ai nuclei (energie potenziali) ma anche in relazione ai movimenti di vibrazione e di rotazione di legami e atomi (energie vibrazioni e rotazionali).

Il salto quantico di questi tipi di energia (vibrazione e rotazionale) può essere facilmente provocato eccitando gli elettroni con radiazioni della zona infrarossa[i]. Si rende possibile in questo modo anche una spettrofotometria di assorbimento nell'infrarosso.
Quasi tutte le sostanze danno spettro di assorbimento in questo campo di radiazioni. Tali spettro sono caratteristiche del complesso di legami che una molecola possiede e quindi della stessa molecola.
Oltre allo studio teorico dei legami e delle strutture molecolari, questa tecnica riveste una notevole importanza nelle analisi chimiche qualitative.
La zona che va da 2,5μ fino a 16-25μ è quella più usata e comprende spettri di assorbimento di tutte le sostanze organiche e quelle inorganiche contenenti anioni poliatomici. Mentre alcune sostanze inorganiche binarie assorbono solo nell'infrarosso più lontano.

La spettrofotometria in trasformata di Fourier (FT/IR) è basata sulla spettroscopia infrarossa classica. Il suo principio di base è rappresentato dalla possibilità di cogliere contemporaneamente tutte le frequenze dello spettro IR nel rilevatore, il che rende superflua la scansione della lunghezza d'onda.
Questo è possibile trasformando, per mezzo di un interferometro, la radiazione IR policromatica emessa dalla sorgente (istante per istante con la medesima intensità) in un interferogramma, dove l'assorbimento non è più funzione della frequenza, ma del tempo (cioè si passa da dominio delle frequenze a dominio dei tempi).

In questa apparecchiatura viene quindi utilizzato l'*interferometro di Michelson*, il quale produce nel corso di una speciale scansione l'interferogramma della sostanza in esame.

Dopo il passaggio della radiazione così "trattata" attraverso il campione, l'interferogramma viene trasformato dal calcolatore collegato allo strumento in un tradizionale spettro infrarosso mediante un'operazione matematica, la cosiddetta *trasformata di Fourier*.

In questa maniera si passa perciò dall'interferogramma, un grafico dello spazio o del tempo, a uno spettro comune, che rappresenta però la variazione dell'intensità del segnale in funzione del numero d'onda (o della lunghezza d'onda) della radiazione.

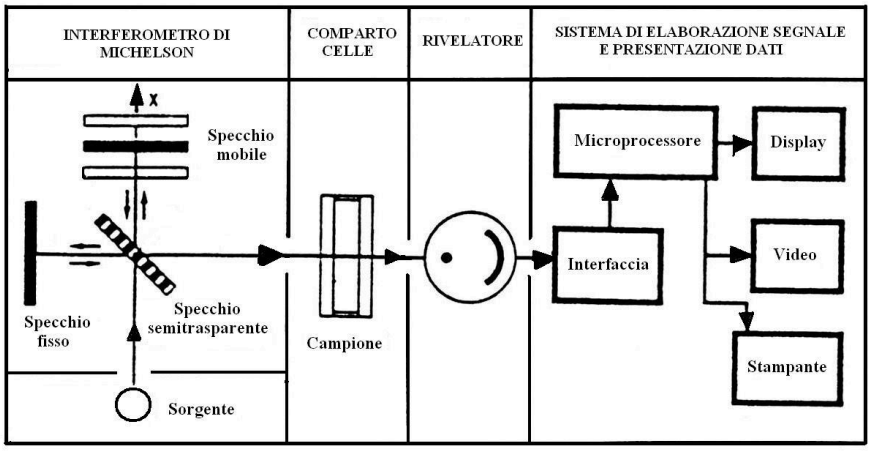


Figura 2.2.4.1. Schema di funzionamento di uno Spettrofotometro Ir a trasformata di Fourier.

L'analisi spettrofotometria IR permette il riconoscimento qualitativo di una grandissima gamma di sostanze. Nel settore della conservazione del patrimonio architettonico essa si rivela di grande aiuto per l'analisi di vernici, adesivi, leganti, numerosi pigmenti[ii], sali inquinanti e materiali di restauro i n tutti gli stati di aggregazione e anche in soluzione. Le dimensioni del campione possono essere piccolissimi, dell'ordine del milligrammo.

Sono effettuabili analisi quantitative confrontando l'assorbimento di una sostanza registrato ad una lunghezza d'onda, con una curva di taratura "assorbimento/concentrazione" previamente determinata per quella sostanza. Il grado di precisione è da considerarsi comunque semi-quantitativo.

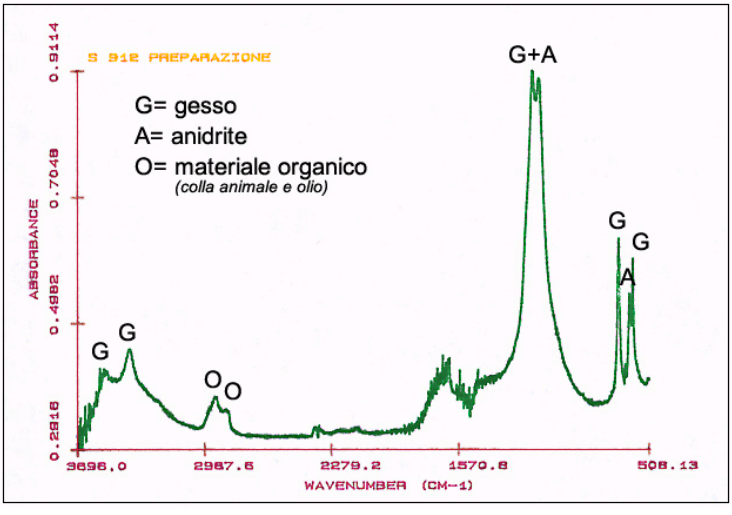


Figura 2.2.4.2. Spettro di assorbimento FT/IR di una preparazione bianca prelevata da un dipinto, costituita da una miscela di gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e anidrite ($CaSO_4$) in legante a base di colla animale.

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA	
Analisi elementare qualitativa e quantitativa	
CAMPI DI APPLICAZIONE	Tutte le sostanze in stato di aggregazione: vernici, adesivi, leganti, pigmenti, sali inquinanti e materiali di restauro.
ATTENDIBILITÀ RISULTATI	Elevata sensibilità nell'analisi qualitativa, scarsa precisione nella quantitativa.
DESCRIZIONE	Analisi strumentale di laboratorio che consiste nel correlare lo spettro determinato dall'assorbimento selettivo di radiazione infrarossa da parte degli elettroni di legame di una sostanza e l'identità chimica della sostanza.
FINALITÀ	Permette di indicare la natura chimica di tutte le sostanze organiche e di numerosi composti inorganici.
PREGI	- richiede dimensioni del campione molto piccole, dell'ordine di alcuni millimetri; - individuazione di elementi chimici in matrici complesse.
DIFETTI	- richiede un prelievo; - l'interpretazione dei dati ottenuti dallo strumento richiede tempi lunghi e conoscenze specifiche; - i risultati ottenuti dalle Banche Dati richiede un'interpretazione critica accurata.

[i] Vengono a questo scopo impiegate radiazioni di lunghezza d'onda variante tra 3-25μ (spettri vibrazioni) e maggiori di 25μ fin oltre 200μ (spettri rotazionali).

[ii] Newman R., *Some application of infrared spetroscopy in the examination of painting materials*, J. AIC, 19 (1980), pp. 42-62.

2.2.5. *La Spettrometria di Fluorescenza di raggi X (XRF)*

La fluorescenza è quel fenomeno ottico nel quale un materiale colpito da radiazioni elettromagnetiche di certe lunghezze d'onda riemette radiazioni con lunghezze d'onda superiori a quelle delle radiazioni incidenti. I raggi incidenti vengono detto primari; quelli che costituiscono la fluorescenza, secondari.

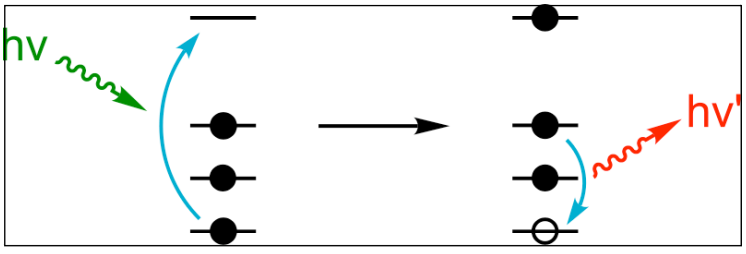


Figura 2.2.5.1. Il fotone incidente (verde) promuove un elettrone ad uno stato di energia maggiore. La lacuna viene colmata da un altro elettrone, che libera energia attraverso un fotone di fluorescenza (rosso).

In particolari condizioni operative la fluorescenza può essere provocata utilizzando, quale radiazione incidente, raggi X (raggi primari). Se l'energia di questi raggi supera un certo valore minimo di soglia, caratteristico di ogni elemento, si verifica il fenomeno della fluorescenza

ossia gli atomi dell'elemento emettono raggi X di lunghezza d'onda maggiore (raggi secondari).
L'energia della radiazione di eccitazione e la lunghezza d'onda dei raggi secondari sono correlate al numero atomico dell'elemento interessato dal fenomeno e ne permettono pertanto l'identificazione.
La fluorescenza X (XRF) è una tecnica di indagine che consente l'analisi elementare di molti materiali, organici e inorganici.

Uno spettrometro per fluorescenza a raggi X è costituito da: a) una sorgente dei raggi X primari costituita da un tubo catodico capace di operare ad elevati valori di differenza di potenziale e contenente come anticatodo un elemento di alto numero atomico (W, Cr, Au, etc.); b) una serie di sistemi collimatori costituiti generalmente da lamine parallele e servono a rendere paralleli i raggi e ad evitare radiazioni parassite; c) un cristallo analizzatore, la cui rotazione angolare permette la selezione delle radiazioni X secondarie che devono essere separate (disperse) e analizzate singolarmente per risalire agli elementi che le hanno prodotte; d) un rivelatore normalmente costituito da un contatore "a flusso di gas" o "a scintillazione" capace di distinguere per lunghezza d'onda e per intensità le radiazioni X da esso raccolte e che vengono rivelate come picchi da un registratore grafico.

La fluorescenza X permetto l'analisi elementare qualitativa, correlata alla lunghezza d'onda dei raggi X secondari, e quantitativa, correlata

all'intensità dei raggi stessi. Qualitativamente la tecnica ha un'elevatissima sensibilità e, a seconda delle sorgenti e dei rivelatori, è in grado di distinguere elementi dal Berillio ai transuranici con rilevabilità nell'ordine di poche parti per milione (p.p.m.). Meno precise risultano invece le analisi di tipo quantitativo.

Questa tecnica è normalmente applicata all'analisi elementare di materiali inorganici di qualsiasi natura (leghe, pigmenti, depositi, materiali ceramici, lapidei, vetrosi, etc.).

FLUORESCENZA A RAGGI X (XRD)	
Analisi elementare qualitativa e quantitativa	
CAMPI DI APPLICAZIONE	leghe, pigmenti, depositi, conglomerati in genere, materiali ceramici, lapidei, vetrosi, etc.
ATTENDIBILITÀ RISULTATI	Elevata selettività nella determinazione qualitativa di un elemento in miscela (fino a poche p.p.m.). Meno preciso nelle analisi quantitative.
DESCRIZIONE	Analisi strumentale di laboratorio che consiste nell'eccitazione, con raggi X primari prodotti da un tubo catodico (XRF), di fluorescenza X (secondaria) da parte degli atomi costituenti il campione. La lunghezza d'onda e l'intensità della radiazione di fluorescenza sono correlate con l'identità e la concentrazione dell'elemento che l'ha provocata.
FINALITÀ	fornisce un'analisi chimica dei costituenti del materiale;
PREGI	- notevole precisione dell'analisi qualitativa; - con una strumentazione portatile è possibile fare l'analisi elementare della superficie di un oggetto senza fare un prelievo; - individuazione di elementi chimici in matrici complesse.
DIFETTI	- è necessaria l'interpretazione dei risultati ottenuti dallo strumento; - lo strumento portatile compie analisi elementari solo di ciò che è presente sulla superficie esposta alle radiazioni.

2.2.6. *La Spettrometria di massa con plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES)*[i]

Si tratta di un tipo di spettroscopia di emissione che utilizza il plasma ad accoppiamento induttivo per la produzione di atomi e ioni eccitati che emettono radiazioni elettromagnetiche a lunghezza d'onda caratteristica di un particolare elemento. L'intensità di questa emissione è indicativa della concentrazione dell'elemento contenuto nel campione.
Lo strumento base è costituito dal sistema di introduzione del campione e dalla torcia ICP. Poiché nel plasma tutti gli atomi sono eccitati simultaneamente, la "luce" emessa dal plasma è una combinazione di tutte le lunghezze d'onda dei singoli atomi e ioni presenti nel campione e nel gas del plasma. Questa emissione a banda larga deve essere raccolta e separata nelle singole lunghezze d'onda mediante un reticolo di diffrazione. La raccolta radiale del segnale ottico può essere effettuata ad altezze variabili del plasma, in modo da ottimizzare l'analisi per ciascun elemento.

La radiazione luminosa emessa viene poi raccolta da uno spettrometro che opera nella regione spettrale dal visibile al vicino infrarosso. Gli spettrometri possono essere sequenziali o simultanei. Gli spettrometri sequenziali o a scansione determinano un elemento alla volta e

funzionano mediante monocromatore che compie la scansione dello spettro. I monocromatori sono in genere a reticolo olografico con un sistema di movimento molto veloce che permette l'acquisizione di circa un elemento al minuto. Il rivelatore è costituito in genere da uno o due tubi fotomoltiplicatori.

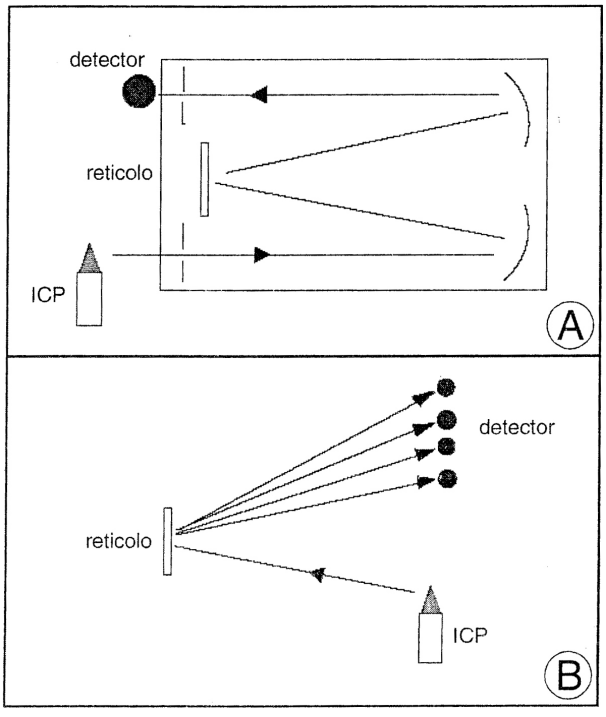


Figura 2.2.6.1. Schema A, ICP-AES sequenziale con monocromatore; schema B, ICP-AES simultaneo con policromatore.

Vi sono poi gli spettrometri simultanei a lettura diretta che permettono una rivelazione multielemento quasi simultanea con tempi di integrazione

molto brevi. Essi hanno un reticolo fisso che funge da policromatore munito di più fenditure in posizione fissa, con fotomoltiplicatori posti all'uscita di ciascuna fenditura.

In genere si hanno circa 20 fenditure, ma si possono addizionare più fenditure e rivelatori per aumentare il numero di linee spettrali acquisibili. Gli strumenti sequenziali hanno una bassa produttività, mentre quelli a lettura diretta sono rapidi ma poco flessibili.

La tecnica ICP-AES è soggetta a interferenze che possono essere divise in interferenze di tipo chimico (effetti di ionizzazione), spettrali e non-spettrali (o fisiche).

Gli effetti di ionizzazione riguardano in gran parte gli elementi del primo gruppo della tavola periodica; ad esempio un elevato contenuto di Rb, Cs e Li può influire negativamente sull'emissione di K, Na, Ba, Al, Cr. Queste interferenze possono essere risolte con un particolare settaggio strumentale intervenendo su potenza del plasma, altezza di osservazione e flussi dell'argon.

Le interferenze spettrali possono essere di due tipi: a) spostamento della linea di base a causa di matrici complesse o alla luce dispersa; b) sovrapposizione di due linee di emissione con relativa falsa risposta analitica causata da un'altra specie elementale o ionico estranea a quella di interesse. A questo tipo di interferenza si può ovviare utilizzando la tecnica di sottrazione della linee di base, misurando l'analita su linee di emissione alternative o utilizzando il metodo di correzione interelementale, ossia misurare il grado di interferenza sull'analita

causato da tutti i possibili elementi e sottrarne l'effetto. Esistono a tal scopo apposite soluzioni multielemento e tabelle di riferimento con elencate molte delle possibili interferenze.

Le interferenze di tipo fisico sono proprie di matrici più o meno complesse e sono associate al trasporto del campione nello strumento; in altre parole sono dovute alle differenze di viscosità e tensione superficiale tra il campione e gli standard acquosi di calibrazione. Queste interferenze possono essere compensate mediante l'uso di un elemento di riferimento, cioè di uno standard interno. La situazione ideale dovrebbe prevedere la misura simultanea dello standard interno dell'analita per individuare e correggere eventuali eventi transienti.

ICP-AES	
Analisi elementare quantitativa	
CAMPI DI APPLICAZIONE	Può essere impiegato su tutti i tipi di materiali costruttivi.
ATTENDIBILITÀ RISULTATI	Elevata selettività nella determinazione quantitativa di un elemento in miscela (fino a poche p.p.m.).
DESCRIZIONE	Tecnica di emissione spettrofotometrica che sfrutta la proprietà di atomi e ioni eccitati di emettere radiazioni elettromagnetiche a lunghezze d'onda specifiche peculiari alla natura chimica dell'elemento analizzato.
FINALITÀ	Fornisce l'analisi elementale dei costituenti del campione e la loro concentrazione.
PREGI	- notevole precisione; - individuazione di elementi chimici in matrici complesse; - esistono precisi standard di riferimento che rendono estremamente precisa la lettura delle misurazioni.
DIFETTI	- richiede un prelievo; - la tecnica ICP-AES è soggetta a interferenze che possono essere divise in interferenze di tipo chimico (effetti di ionizzazione), spettrali e non-spettrali (o fisiche); - il campione viene preparato in soluzione e non può essere utilizzato per ulteriori analisi.

[i] Tratto in parte dalla tesi di dottorato in Scienze della Terra di Boschetti T., *Studio geochimico e geochimico-isotopico di acque a composizione estrema e termali dell'Appennino Settentrionale*, (XV ciclo) 2003, Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Parma, pp. 34-37.

2.3. *Il campionamento. Criteri e finalità*

La maggioranza delle tecniche di analisi dei materiali richiedono il prelievo di un campione. Rispetto alle caratteristiche del campione si distinguono due tipologie di analisi: distruttiva e non distruttiva.

Poiché la maggior parte dei metodi di analisi impiegati sono almeno micro-distruttivi, ossia richiedono ridotte quantità di materiale, sono da privilegiare nella scelta quelli comportano danni il più possibile contenuti e reversibili al manufatto.

I frammenti da analizzare devono essere scelti con razionalità, i prelievi devono essere eseguiti da persone esperte in modo da limitare il più possibile i danni e i lacerti causati dalle operazioni di campionamento[i].

Nonostante il problema del campionamento sia, il più delle volte, scarsamente considerato, è da considerarsi una parte del processo diagnostico tutt'altro che trascurabile. I frammenti necessari all'analisi devono essere decisi prima del prelievo e in relazione al problema da indagare. Nella scelta si devono considerare alcuni punti essenziali[ii]:

1. *numero minimo di campioni*;
2. *dimensioni minime dei campioni*;
3. *massima rappresentatività del problema oggetto dell'indagine*;
4. *scelta dei punti di prelievo secondo il criterio che salvaguarda l'espressività dell'opera*;

5. *non inquinamento del campione sia durante il prelievo sia nel periodo precedente l'analisi*.

Per un corretto campionamento, in aggiunta ai punti elencati, è indispensabile conoscere l'edificio nel suo insieme, per valutare le trasformazioni subite nel corso degli anni e i processi di degrado e dissesto presenti. Valutazioni queste ultime che, insieme alla conoscenza della storia dell'edificio, sono alla base per la scelta delle aree e dei materiali da analizzare. Durante i sopralluoghi sarebbe fondamentale acquisire:

a. *indicazioni sul contesto ambientale*;

b. *impianto e configurazione volumetrica dell'edificio*;

c. *caratteri costruttivi e strutturali*:

- materiali e lavorazione;
- tecniche costruttive e di posa in opera;
- tipo e organizzazione degli elementi e delle parti strutturali;
- segni di stratificazione costruttiva e storica.

d. *condizioni d'uso e di conservazione*.

Una buona base di partenza per il campionamento è il rilievo geometrico dell'edificio, arricchito con la mappatura, eseguita a vista, dei materiali presenti. In questa prima fase di analisi macroscopica si decidono i punti di prelievo dei campioni che verranno analizzati, naturalmente la scelta dovrà propendere su quelli più rappresentativi.

Data l'infinita possibilità di indagini che possono essere condotte sui materiali, non può essere indicato un metodo univoco di scelta dei campioni, tuttavia esistono alcuni criteri generali per individuare le zone di prelievo.

Se l'obiettivo è la caratterizzazione/riconoscimento dei materiali presenti, i campioni dovranno essere raccolti dove si riscontrano:

- tipi fondamentali di materiali impiegati nell'opera;
- differenze macroscopiche nell'ambito di uno stesso materiale;
- differenti caratteristiche dei materiali;
- differente posizione in opera del materiale rispetto alle macrostrutture.

Se l'obiettivo è la valutazione dello stato di conservazione andranno ricercate:

- forme e stadi di alterazione superficiale;
- presenza di alterazione biologica, etc.

Se la finalità è la storia costruttiva dell'edificio, i campioni dovranno essere prelevati nelle zone dove si evidenziano:

- precedenti interventi di restauro o sostituzioni;
- discontinuità.

A livello internazionale, un primo tentativo di fornire alcuni corretti criteri di campionamento è stato intrapreso dalla Commissione Normal, nella stesura delle Raccomandazioni Normal applicate alla Comunità Europea[iii]. Il Documento 3/80 riporta che la scelta della tipologia e

numero dei campioni deve essere fatta in base ai materiali presenti e all'osservazione visiva in loco, in modo tale da precisare:

a. *i tipi fondamentali di materiali*;

b. *le caratteristiche dei materiali*;

c. *il posizionamento in opera rispetto alle macrostrutture*;

d. *le forme e gli stadi di degradazione, le alterazioni tipiche e atipiche*;

e. *gli eventuali interventi precedenti di restauro (sostituzioni, consolidamento, etc.)*.

Un punto ragguardevole, riportato nelle Raccomandazioni, riguarda la *documentazione del campionamento* e del campione. Viene richiesto l'inquadramento fotografico dell'opera nel suo complesso e delle zone di prelievo, è necessario fornire: una esauriente descrizione dei campioni prelevati[iv], una documentazione fotografica dei campioni stessi e delle relative zone prima e dopo il prelievo.

La documentazione raccolta, insieme alla *"ricerca bibliografica sulla natura e sulla provenienza dei materiali o delle materie prime utilizzate per la costruzione dell'opera o per eventuali interventi di restauro"*[v], può costituire una chiave di lettura essenziale per l'interpretazione dei risultati ottenuti dalle analisi diagnostiche anche a distanza di tempo, e può essere ampliata e aggiornata durante tutte le fasi di cantiere.

***

Una spiegazione a parte richiede la preparazione, dopo il prelievo, dei campioni per l'analisi. Il frammento è destinato essenzialmente a due tipi di indagine: le indagini ottiche e le indagini chimiche. Le dimensioni

ridotte del campione impongono *indagini ottiche* condotte al microscopio e *microanalisi chimiche*. In entrambi i casi l'obiettivo finale è quello di stabilire la composizione e/o la stesura stratigrafica dei materiali del campione.

Il campione subisce due processi: una parte viene ridotta in polvere fine con un mortaio di agata; il restante frammento integro viene inglobato in un blocchetto di resina e sezionato.

Esistono due tipi fondamentali di sezioni:

- le *sezioni lucide*, che presentano una superficie piana che costituisce una sezione del frammento;
- le *sezioni sottili*, con spessori inferiori al micron.

Le sezioni lucide possono essere osservate al microscopio in luce riflessa, le sezioni sottili vengono impiegate per l'osservazione in luce trasmessa.

La sezione lucida si ottiene inglobando in resina il campione da analizzare, tagliandolo trasversalmente ed infine lucidando la superficie da osservare con carte o paste abrasive. Questa preparazione è di particolare utilità per lo studio degli strati superficiali dei campioni (strati pittorici e di intonaco, differenti tipi di malte, trattamenti artificiali, croste nere, patine biologiche, depositi superficiali).

La sezione sottile si ottiene invece applicando il campione (dopo averlo inglobato in resina) su un vetrino porta-oggetti ed assottigliandolo con l'impiego di una lappatrice fino ad uno spessore di 30 μm. Il campione così preparato viene osservato al microscopio ottico, a polarizzatori

paralleli ed incrociati, per individuare le principali caratteristiche microscopiche compositive di materiali lapidei naturali ed artificiali.

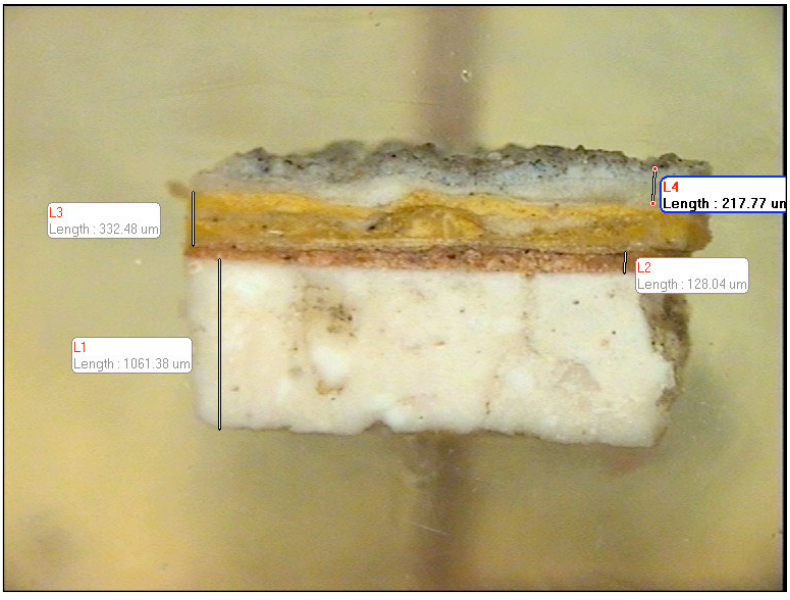


Figura 2.3.1. - Frammento di campione di intonaco in sezione lucida inglobato nella resina e tagliato trasversalmente agli strati di finitura.

Entrambe le sezioni possono essere analizzate al microscopio a scansione elettronica (SEM); se il campione contiene materiali che non conducono l'elettricità, la superficie viene resa conduttiva ricoprendola con un sottilissimo film di materiale conduttore (oro o carbonio fatto vaporizzare e depositare in film sottile sotto vuoto). L'analisi morfologica al SEM può essere eseguita anche sul frammento intero, non sezionato, reso conduttore tramite metallizzazione, questo tipo di indagine viene richiesta ad esempio per caratterizzare superficialmente il campione.

[i] Nel caso di edifici storici è più semplice individuare punti di prelievo meno visibili. Nel caso di un antico affresco di cui rimangono pochi lacerti anche una ridotta perdita può, invece, avere rilevante impatto distruttivo.

[ii] Matteini M., Moles A., *Scienza e restauro. Metodi di indagine*, Nardini ed., Firenze 1994, p. 17-18.

[iii] Raccomandazioni NORMAL 3/80, *Materiali lapidei: campionamento*, ed. CNR-ICR, Roma 1980.

[iv] Per la descrizione dei campioni si fa riferimento al documento NORMAL 1/80, *Alterazioni Macroscopiche dei Materiali Lapidei: Lessico*, ed. CNR-ICR, Roma 1980.

[v] vedi nota iii.

Percorsi di indagine sui materiali

"[…] Chi lo sa? Può darsi che un poco dell'acqua magica della Fontana di gioventù, la quale, nelle fantasie calde del medio evo, ridonava ai vecchi decrepiti la forza e la baldanza giovanile, si possa, anche per i monumenti, ritrovare nei prodigi della chimica; e qualcosa s'è oramai trovato."

C. Boito, *Questioni pratiche di belle arti*, 1893

3.1. *Le metodiche di analisi impiegate*

Per sostenere e avvalorare un approccio metodologico che parte dal presupposto dell'unicità di ogni caso di studio[i] sono necessarie prove ed applicazioni sul campo.
L'impiego di tecniche analitiche attinenti al campo della mineralogia, della petrografia e della geochimica e l'interpretazione specifica dei risultati in base alle richieste del progetto e alle informazioni raccolte, sono il presupposto alle indagini condotte.

Si possono distinguere due importanti fasi nell'analisi dei materiali:

1. *Analisi macroscopica*. Questa fase condotta *a vista* viene spesso trascurato nelle trattazioni scientifiche, ma è di estrema importanza per valutare e scoprire le caratteristiche fondamentali dei materiali e per raggiungere un quadro informativo preliminare abbastanza completo utile a definire ulteriori saggi strumentali, analisi indirette e prove di laboratorio.
   Conoscenze di carattere costruttivo e strutturale pertinenti al campo dell'architettura insieme a competenze di carattere geo-chimico risultano fondamentali in questa fase per la valutazione dei materiali, dello stato di conservazione e delle cause di danno presenti nell'edificio.

Questa fase comprende anche il prelievo, la documentazione del campionamento e la preparazione dei materiali raccolti per l'analisi.

2. *Indagini strumentali*. La seconda fase consiste nell'analisi di laboratorio vera e propria. Per caratterizzare i materiali da costruzione quali malte, intonaci, pietre e laterizi vengono generalmente impiegate tecniche afferenti alle discipline delle Scienze della Terra e della Fisica applicata ai Beni Culturali, quali: diffrattometria ai raggi X, analisi chimiche, analisi al microscopio ottico e al microscopio elettronico (SEM) con sistema microanalisi (EDS), spettroscopia Raman.

Le metodiche di analisi descritte trovano applicazione in alcuni esempi che hanno lo scopo di illustrare casistiche e applicazioni diverse delle analisi materiche, sia per tipologia di materiale che per intento di studio scientifico.

Le analisi delle malte antiche e delle pietre della Cittadella di Damasco sono finalizzate alla caratterizzazione delle tipologie costruttive, all'individuazione delle trasformazioni subite nel tempo dal complesso monumentale e come supporto al progetto di conservazione e restauro.

Le malte del periodo augusteo prelevate a Roma sono state catalogate, con l'ausilio degli archeologi, per studi archeometrici e storici. Così come le malte carolinge prelevate dalle murature in *opus quadratum* (secoli VIII e IX) a Roma nel Chiostro dei SS. Quattro Coronati e nella Basilica di S. Francesca Romana.

I materiali della fabbrica farnesiana della chiesa di Santa Maria del Quartiere in Parma sono stati analizzati per individuare i fenomeni di degrado in atto e come supporto al progetto di conservazione.

Un caso a parte riguarda l'indagine mineralogico-petrografica svolta sulle malte raccolte in alcune località abruzzesi colpite dal terremoto del 6 aprile 2009, l'obiettivo dello studio consiste nell'individuare una correlazione tra qualità dei materiali e danni subiti dall'edificio.

[i] Utili i suggerimenti formulati da Berti G. e Mannoni T. nel testo *Rivestimenti vetrosi e argillosi su ceramiche medievali dei secoli XI-XV. Problematiche relative alla identificazione e risultati emersi da ricerche archeologiche e analisi chimiche e mineralogiche,* in Scienze in archeologia, II ciclo di lezione sulla ricerca applicata in archeologia, Firenze, 1990.

3.1.1. *Analisi macroscopica*

L'analisi macroscopica del manufatto e dei materiali di cui è costituito è una fase fondamentale della diagnostica, indispensabile per individuare la tipologia e la quantità di materiali presenti nell'opera e valutare il loro stato di conservazione. In questa fase alla semplice osservazione si accompagna solitamente una raccolta di dati sull'edificio accompagnata da fotografie e annotazioni grafiche ordinatamente schedate. Pertanto una corretta analisi visiva richiede un'osservazione accurata dell'edificio e dei materiali presenti.

Tuttavia, come riporta Tiziano Mannoni[i], *"non è la quantità dei dati raccolti che fa la storia, ma l'analisi critica di quelli che riguardano i problemi presi in considerazione"*. E' importante pertanto valutare criticamente le informazioni utili al progetto di ricerca e distinguerle dalle annotazioni marginali; questo è possibili solo se si abbina la ricerca sul campo allo studio di testi a carattere generale o specifico sull'argomento che si deve indagare. In questa fase l'ausilio multidisciplinare di uno storico dell'architettura, di un archeologo e di un architetto può essere un valido supporto alle indagini sui materiali.

Pertanto le analisi macroscopiche sono generalmente condotte dopo aver inquadrato storicamente l'edificio e le trasformazioni che ha subito nel corso degli anni e prima della campagna di raccolta dei campioni.

La mancanza di un inquadramento storico completo del manufatto comporta un approccio diagnostico più complesso e richiede un campionamento diffuso con un numero più elevato di campioni. Anche in casi come questo, l'analisi macroscopica ha una notevole importanza. Infatti, grazie ad essa è possibile, il più delle volte, effettuare una prima discriminazione dei materiali presenti e dei campioni da prelevare per le analisi.

In questa prima fase è importante documentare in opportune schede descrittive il punto di prelievo e i materiali campionati, per facilitare l'interpretazione e il confronto dei risultati ottenuti dalle analisi.

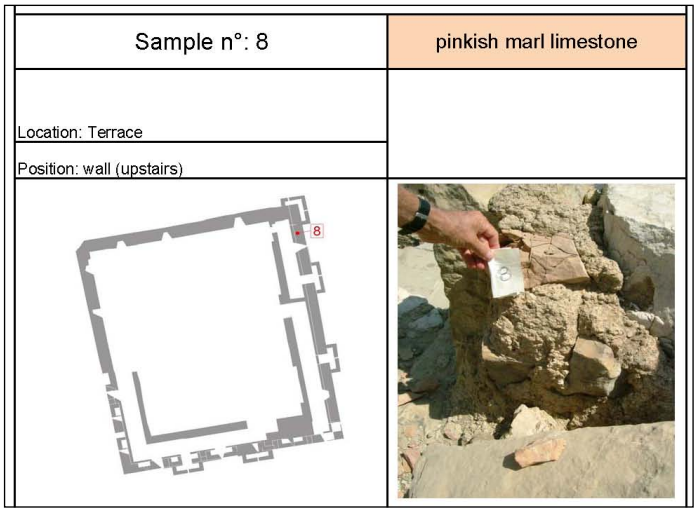


Figura 3.1.1.1. Esempio di scheda sintetica di prelievo. Sono indicati il numero del campione, il colore, la posizione rispetto all'edificio e la fotografia del punto di prelievo.

[i] T. Mannoni, *Lo stato dell'archeologia del costruito in Italia*, in *Notiziario di Aecheologia Medievale*, n.66, 1995, pp.25-27.

3.1.2. *Indagini strumentali*

Le tecniche analitiche per la caratterizzazione dei materiali da costruzione sono varie e provengono da diverse discipline scientifiche. Alcune delle tecniche di indagine fisico-chimiche e mineralogico-petrografiche più rilevanti sono impiegate dalle discipline delle Scienze della Terra e dalla fisica applicata ai beni culturali[i].

La strumentazione utilizzata nelle analisi dei materiali è la seguente:

- Diffrattometro ai raggi X;
- Microscopio ottico;
- Microscopio a scansione elettronico (SEM) con sistema microanalisi (EDS).

I risultati delle analisi chimiche provengono da un laboratorio esterno all'Università (*Activation Laboratories LTD*., Ontario, Canada) e sono state eseguite con metodo FUS-ICP.

L'iter diagnostico è costituito da diverse fasi che, partendo dalla preparazione e lavorazione del campione, terminano con il raffronto dei risultati ottenuti dalle diverse analisi di laboratorio.

1. *Preparazione del campione prelevato e catalogato in loco*.

   Il campione subisce due tipi di lavorazione: una parte viene macinata in un mortaio di agata e ridotta in polvere finissima (<10 micron). Nei

materiali compositi, quali malte e laterizi, inerte e aggregato sono macinati insieme; la restante porzione viene inglobata nella resina e sottoposta a due tipi di finitura, taglio in sezione lucida e sezione sottile con spessore di circa 0,03 mm.

2. *Identificazione del colore*.

Il colore del campione viene definito mediante raffronto con le schede della *Rock Color chart*[ii]. Per definire la tonalità si utilizzano le polveri che, nel caso di malte e laterizi, sono rappresentative di aggregato e legante insieme.

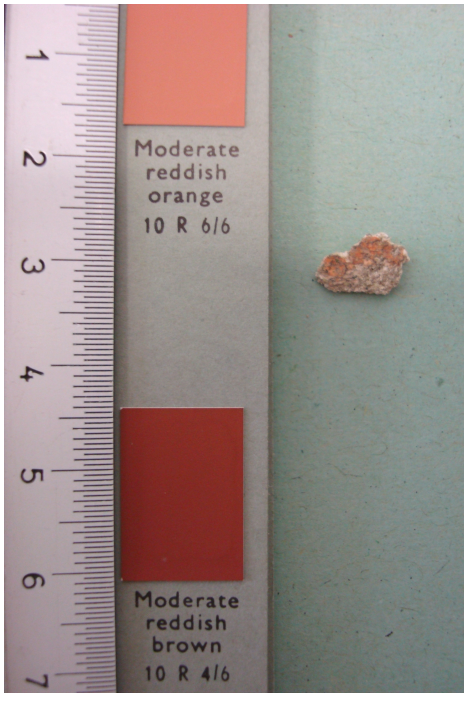


Figura 3.1.2.1. Confronto di un campione di intonaco con la carta dei colori (Rock Color chart) per l'identificazione della tonalità del provino.

3. *Analisi diffrattometrica ai raggi X del campione ridotto in polvere.*

Per identificare le fasi mineralogiche presenti nel materiale, le polveri del campione vengono sottoposte ad analisi diffrattometrica ai raggi X. Nell'analisi di malte e laterizi aggregato e legante sono analizzati insieme. Per il confronto di campioni di uno stesso edificio o di uno stesso periodo storico costruttivo, questo tipo di analisi permette una caratterizzazione immediata dei componenti e una prima suddivisione dei campioni in gruppi. L'analisi XRD consente di individuare anche componenti non sempre visibile mediante indagini di tipo ottico, quali: nitrati, aragonite, halite, etc.

4. *Analisi al microscopio ottico della sezione sottile del campione.*

Per le analisi dei campioni in sezione sottile viene utilizzato un microscopio ottico a luce polarizzata. L'osservazione del campione in luce polarizzata trasmessa permette il riconoscimento delle singole specie cristalline presenti nel campione e la caratterizzazione della granulometria: la dimensione, la forma e la distribuzione dei clasti. In particolare, nei materiali compositi è possibile caratterizzare i componenti separati da un punto di vista mineralogico-petrografico.

Possono essere inoltre identificati prodotti di alterazione di laterizi, malte e lapidei, materiali applicati in occasione di interventi precedenti, strati di pigmenti, provenienza e trasformazioni subite dai clasti, etc.

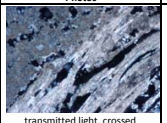
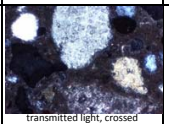
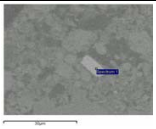
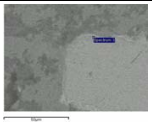
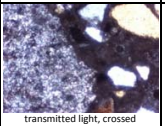
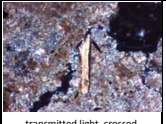
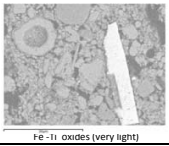
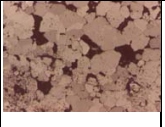
Tower	Sample	Aggregate		Ligand	Optical microscopy	SEM-EDS
		MGS	Description		Photos	Photos
T12	4A2		carbonate, quartz, iron oxides, lithic fragments, apatite, bits of organic material, acicular gypsum close to the surface	mostly carbonate	 transmitted light, crossed polarizers	
T12	13	12 mm		mostly carbonate		
T12	15	0,7 mm	gypsum, quartz fragments, and rare organic materials high porosity	gypsum		
T12	16	6mm	quartz, chert fragments, scarce iron oxides	mostly carbonate	 transmitted light, crossed polarizers	
T12	17	8 mm	carbonate, quartz, rare opaque minerals, undefined altered minerals, bits of organic material, rare opaque clasts	mostly carbonate		 calcite grain
T12	18	6 mm	carbonate, quartz, microfossils, bits of organic material, reaction rims around minerals	mostly carbonate	 transmitted light, crossed polarizers	 calcite grain
T12	19	6 mm	opaque minerals, carbonate fossils	mostly carbonate, scarse ligand, abundant		
T12	20	6 mm	carbonate, quartz, lithic fragments with abundant quartz, opaque minerals	mostly carbonate	 transmitted light, crossed polarizers	
T12	21	5 mm	carbonate and quartz grains, rare opaque minerals, bits of organic matter, Fe-Ti oxides, microfossils, rare crystals of preserved mica	mostly carbonate, seriate texture, small sand grains	 transmitted light, crossed polarizers	 Fe -Ti oxides (very light)
T12	22	2,5 mm	carbonate, phyllosilicates, lithic fragments	mostly carbonate		
T12	26	4 mm	carbonate, chert, quartz and calcite, Fe-oxides	mostly carbonate	 reflected light, one polarizers	

Figura 3.1.2.2. Scheda esemplificativa di raccolta dei dati ottenuti con l'osservazione al microscopio ottico e al microscopio elettronico.

5. *Lettura delle analisi chimiche e confronto tra i campioni con elaborazione statistica dei risultati*.

   Le analisi chimiche, eseguite con metodo ICP-AES, forniscono informazioni sulla composizione chimica dei materiali esaminati. Il campione per l'analisi viene ridotto in polvere finissima (<10 micron), nelle malte e laterizi vengono analizzati aggregato e inerte insieme.

   I risultati, elaborati in grafici statistici, agevolano il raffronto dei campioni raccolti.

6. *Analisi al microscopio a scansione elettronico e microanalisi (SEM-EDS) per l'identificazione di clasti non identificabili otticamente*.

   Questo tipo di analisi permette ingrandimenti fino a 100000x che consentono di studiare materiali di dimensioni inferiori a quelle osservabili con microscopia ottica. E' possibile osservare mediante l'analisi morfologica alcune caratteristiche peculiari del campione e con la microanalisi (EDS) determinare la composizione chimica dei singoli componenti.

7. *Descrizione dettagliata del campione e suddivisione in macro-gruppi caratteristici dei campioni appartenenti ad uno stesso manufatto*.

   Al termine delle analisi vengono rielaborati i singoli risultati. I campioni appartenenti ad uno stesso edificio vengono classificati in gruppi a seconda della composizione chimica-mineralogica. Il raffronto tra i materiali prelevati fornisce informazioni sulle fasi costruttive di un edificio, sugli interventi che ha subito, etc. Inoltre, le caratteristiche

emerse dalle indagini permettono di identificare la presenza di degradi, condizioni di alterazione e provenienza dei materiali oltre che sulle tecniche impiegate per la costruzione.

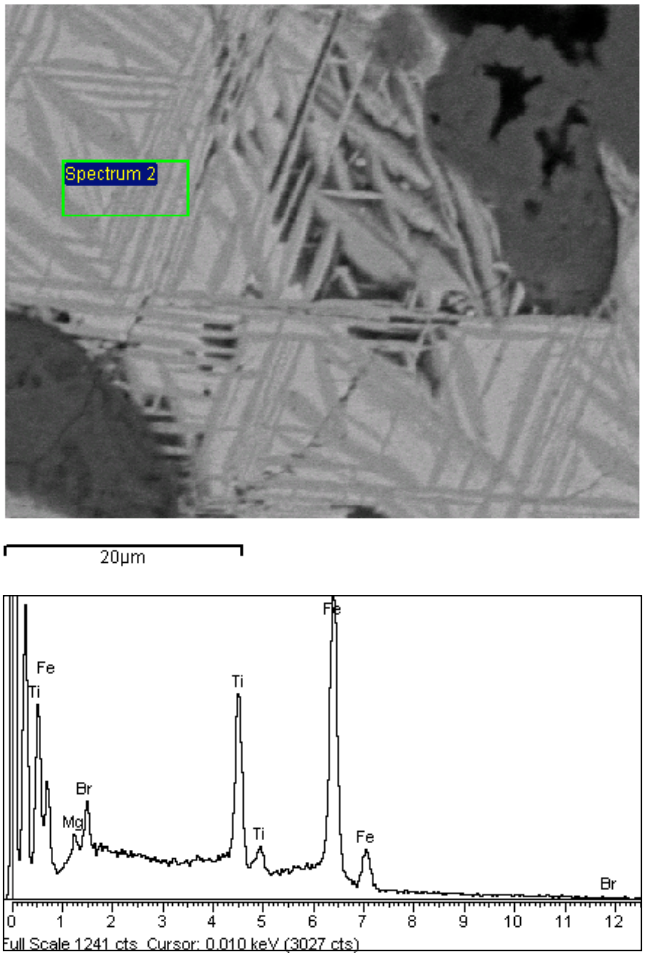


Figura 3.1.2.3. Sopra, immagine al microscopio a scansione elettronica (SEM) di un campione di malta; sotto microanalisi EDS dell'area evidenziata in verde (Spectrum 2).

[i] Si rimanda per una dettagliata descrizione di alcune di queste tecniche al capitolo 2, in particolare paragrafo 2.2 e seguenti.

[ii] Goddard E. N., Trask P.D., De Ford R.K., Rove O.N., Singewald J.T. jr, Overbeck R.N., *Rock color chart*, Geological Society of America, Boulder 1984.

I risultati delle osservazione macro-microscopiche di fabbricati studiati

"Ogni monumento dovrà essere visto come un caso unico, perché tale è in quanto opera d'arte e tale dovrà essere anche il suo restauro."
Roberto Pane, *Il restauro dei monumenti*

4.1. *Le malte del periodo ayyubide, mamelucco, ottomano e le pietre della Cittadella di Damasco in Siria*

La caratterizzazione chimico-fisica e mineralogico-petrografica delle malte e delle pietre impiegate nella costruzione della Cittadella di Damasco fa parte di un progetto più ampio di cooperazione Italo-Siriana che prevede la conservazione e il riuso della Cittadella, in particolare di tre edifici (Figura 4.1.1): la Torre 12, la Torre 8 (Figura 2) e l'Ayyubid Hall.

Il lavoro d'identificazione e classificazione materica è stato sviluppato, sul campo e in laboratorio, insieme con il prof. Giampiero Venturelli del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Parma.

I campioni di malte e pietre sono stati prelevati dalle torri 8 e 12, dall'Ayyubid Hall e da alcuni edifici circostanti interni alla Cittadella.

Il campionamento è stato progettato con lo scopo di ottenere un quadro rappresentativo dei materiali lapidei e delle malte impiegate nella costruzione e nelle successive trasformazioni subite dagli edifici studiati nel corso dei secoli.

I campioni sono stati analizzanti mediante indagini petrografiche, mineralogiche e geochimiche con lo scopo di:

- caratterizzare le tipologie costruttive impiegate nella costruzione;
- confermare le trasformazioni subite dal complesso monumentale nel corso dei secoli;

- orientare e guidare la scelta dei materiali nel progetto di conservazione e restauro.

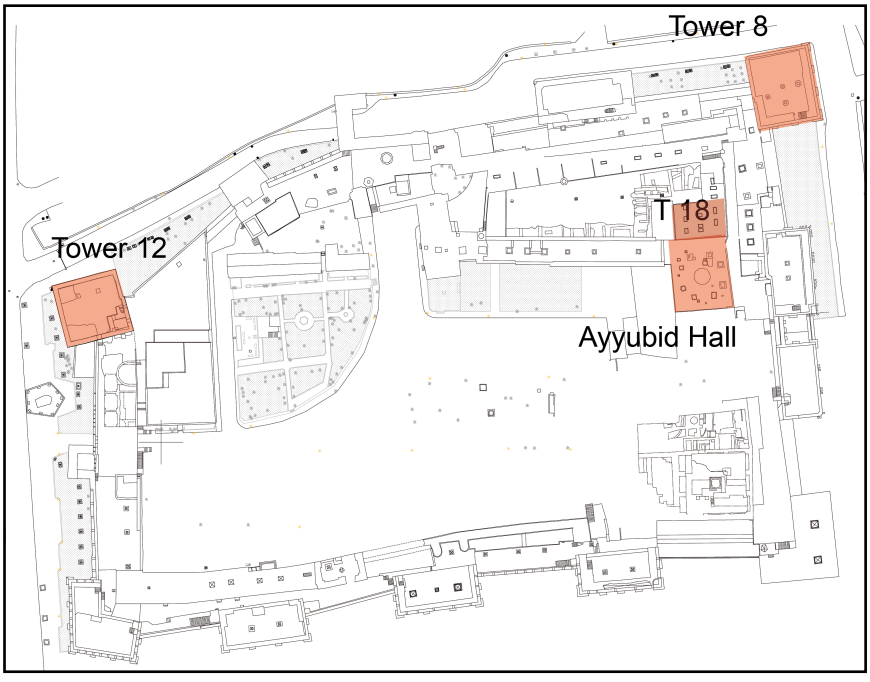


Figura 4.1.1. Pianta della Cittadella di Damasco. In rosso sono segnati gli edifici studiati.

Notizie storiche

Fondata nel III millennio a.C., Damasco è una delle città più antiche del mondo e ha avuto un ruolo di rilievo nella storia di molte popolazioni, in particolare nella storia dell'Islam.

La Cittadella di Damasco, a differenza della maggior parte delle cittadelle costruite sulla sommità di colline o montagne, è situata su un terreno pianeggiante. La struttura attuale è la conseguenza di due distinti periodi storici costruttivi: la cittadella Seljukide e le fortificazioni Zangid (1076-1193 d.C.), la cittadella Ayyubide (1202-1259 d.C.).

I Seljukidi fondarono l'antica cittadella, impiegata sia come residenza reale sia come roccaforte militare. Originariamente costituita da alte mura e torri, la cittadella venne rinforzata nella seconda metà del XII secolo, durante la reggenza del sultano Zangide Nur al-Din e il sultano Ayyubide Salah ad-Din, per respingere gli attacchi dei Crociati.
Nonostante la vittoria di Salah ad-Din, alla fine del XII secolo, la cittadella venne abbandonata e fortemente danneggiata dai bombardamenti. Pertanto, il sultano Ayybide Al-Adil Muhammad Abu Bakr Bin Ayyubid costruì una nuova cittadella, seguendo il perimetro della più antica, impiegando un nuovo stile architettonico e nuove tecniche militari per proteggere la città dagli attacchi dei Crociati, in quegli anni sempre più pressanti.
I lavori di costruzione furono diretti personalmente dal figlio Al-Adil e i suoi ufficiali. La nuova cittadella consisteva di dodici torri fortificate, distanti tra loro una trentina di metri e collegate tra loro da mura fortificate; al suo interno si trovavano importanti edifici civili, tra i quali l'Ayyubid Hall e altri locali situati nell'area a sud-ovest del cortile interno.

Tutte le strutture erano distribuite su una superficie rettangolare lunga circa 225-240 m e larga 120-165 m, circondata da un fossato difensivo largo 20 m e profondo 6 m, alimentato dal fiume Barada. Le mura della cittadella vennero costruite con enormi blocchi di pietra squadrata.

Originariamente, la cittadella aveva tra porte principali: uno nel lato nord, chiamata la Porta di Ferro (Bab al-Hadid); un'altra a est che collegava la cittadella al Suq al-Asruniyya; la terza a ovest, scoperta nel 2005 durante alcuni scavi archeologici. La cittadella aveva anche alcune porte secondarie dotate di ponte levatoio.

Il muro di cinta era scandito da fenditure difensive, le torri erano fornite di machicolazioni e i bastioni erano forniti di macchine da guerra.

Durante la dinastia Mamelucca (1259-1516) vennero apportate molte modifiche e la cittadella fu oggetto di pesanti lavori di restauro. Vennero aggiunti nuovi sistemi difensivi, quali muri e gallerie voltate e fortificazioni delle porte d'accesso.

La cittadella venne colpita sia da catastrofi naturali, due terremoti nella metà del XIII secolo e nel XVIII secolo[i], che da attacchi umani, per esempio l'attacco dei Mongoli nel XV secolo.

Durante il periodo Ottomano, la cittadella perse di importanza e venne usata come caserma militare, residenza dei generali Ottomani e prigione. Continuò a rivestire queste funzioni anche durante il mandato Francese (1920-1946). Dopo l'Indipendenza, la cittadella rimase sotto il controllo del Ministro degli Interni siriano. Continuò ad essere impiegata come prigione fino al 1984, quando passò sotto l'amministrazione del General Directorate of Antiquities and Museums (DGAM).

Negli ultimi decenni, la cittadella di Damasco è stata oggetto di numerosi restauri e scavi archeologici, finalizzati alla riapertura al pubblico del monumento.

Procedimento di analisi

Il materiale campionato dalle torri 8 (Figura 4.1.2) e 12, dall'Ayyubid Hall e da alcuni edifici circostanti (Figura 4.1.3) consiste di:

- ventuno provini di malte antiche e malte di restauri precedenti;
- undici pietre impiegate nella costruzione;
- tre prodotti di degrado superficiale.



Figura 4.1.3. Ingresso della Torre 8 dal cortile interno della Cittadella. La muratura è in blocchi di pietra sbozzata e elementi lapidei di riuso. La torre si sviluppa su tre piani con soffitti voltati in pietra ed è coperta da un terrazzo.

Per la caratterizzazione dei materiali raccolti sono stati impiegati i seguenti metodi di indagine:

1) Osservazione macroscopica in situ di pietre e malte; in particolare, colore, struttura delle pietre, aspetto superficiale, tecniche di lavorazione e patologie presenti;
2) Microscopia ottica. Con microscopio a luce polarizzata trasmessa e riflessa in grado di raggiungere approssimativamente 600 ingrandimenti;
3) Diffrattometria a raggi x (PHILLIPS PW-1710, Cu K_α radiation);
4) Microscopia a scansione elettronica (SEM, JEOL 6400) e microanalisi EDS (OXFORD ISIS 300);
5) Analisi chimiche mediante *Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy* (ICP-AES).

Rilievo del degrado

Il rilievo e mappatura delle patologie di degrado è stato eseguito sulle superfici interne, esterne e sulle superfici voltate degli edifici studiati (torre 8, torre 12 e Ayyubid Hall).

Tutte le superfici sono coperte da un deposito di polvere grigia costituito da particelle carboniose derivanti dalla combustione degli idrocarburi, limo e argilla del terreno). Le zone protette (fessure, aperture, cornicioni, etc.), non sottoposte al dilavamento diretto delle piogge, presentano spessi strati di depositi in forma di concrezioni e croste nere.



Figura 4.1.3. Interno dell'Ayyubid Hall. Al centro della sala si trova la grande vasca ottagonale in origine coperta da una cupola ora crollata e sostituita con una copertura in lamiera ondulata.

Le pietre sono interessate da diversi tipi di degrado: erosione, fessurazione, dissoluzione, solfatazione. In alcune aree il biodeterioramento incrementa il degrado. Le malte per lo più sono soggette a polverizzazione e distacco.

Le superfici murarie presentano numerose lacune, colmate con materiale eterogeneo quale mattoni e cemento in grossi spessori.

- *Torre 12*. La torre è situata in una zona in cui il traffico automobilistico è molto intenso; per questo motivo le superfici delle murature sono

coperte da uno spesso deposito carbonioso. Gli elementi sporgenti in pietra presentano esfoliazioni e dissoluzione superficiale. Le pareti esterne presentano alcune lacune.

(a) Primo piano. Il soffitto è crollato e alcune parti sono state ricostruite utilizzando le pietre originali. La muratura a sacco della parete est ha perso parte della facciata interna, ora riempita con malta e mattoni frantumati. I muri sono coperti di polvere e fuliggine, parte dei giunti di malta presentano lacune e la calcite presente nelle malte, dissolta dalle piogge acide, si è depositata in seguito all'evaporazione dell'acqua. Alcuni depositi di colore più scuro contengono carbone, presente come additivo nell'impasto della malta. La superficie di alcune pietre presenta dissoluzione superficiale e in alcune zone scagliature superficiali, favorite dalla struttura stessa della pietra con stiloliti e vacuoli. I giunti di malta di gesso stesi in grossi spessori sono originali del periodo Ottomano, mentre la malta giallognola con abbondanti fustoli di paglia nell'impasto risale probabilmente al periodo francese[ii].

(b) Piano terra. Le superfici sono ricoperte di depositi incoerenti di polvere, trasformati in crosta nera nelle zone di maggiore umidità. Sono presenti alcuni depositi localizzati percolati per estrazione dalle malte.

Alcune superfici conservano tracce di intonaco.

(c) Piano interrato. Sul lato nord piccole stalattiti di calcite scendono dal soffitto e macchie di umidità ricoprono le superfici per un metro di altezza da terra. Tracce di umidità diffusa sono presenti sulle volte e nelle pareti a sud e a est, con precipitazione di sali minerali.

- *Torre 8*. Le pareti interne del primo e secondo piano sono coperte da depositi superficiali, particolarmente abbondanti in corrispondenza dei giunti di malta. In alcune aree sono rimaste porzioni di intonaco a calce (risalenti al periodo francese), con coloriture che vanno dal bianco all'azzurro chiaro. L'acqua e lo stress meccanico (cicli di gelo e disgelo stagionali e giornalieri) hanno favorito la dissoluzione e la caduta della malta frapposta tra le pietre, più volte sostituita in passato con malte di differente qualità. Nelle zone in cui è presente più umidità, la malta è meglio conservata, poiché l'idratazione rallenta la polverizzazione. I soffitti sono fortemente deteriorati e molto materiale, pietra e malta, è caduto lasciando numerose lacune. A che i soffitti, così come i muri, sono stati più volte riparati nel corso degli anni.
  Al secondo piano, le pareti interne presentano, per un altezza di circa 60 centimetri da terra, un deposito di fumo nerastro.
  Uno spesso strato di polvere e crosta nera ricopre le pareti esterne, più esposte all'inquinamento atmosferico. Le parti di muratura esposte alla pioggia, sottoposte a continui cicli di dilavamento, non presentano depositi carboniosi si grosso spessore.

- *Ayyubid Hall*. La sala è coperta in gran parte da un sottile strato di fumo nerastro. Le alte temperature raggiunte a causa del fuoco e il fumo, sono la causa dell'avanzato stato di degrado delle superfici in pietra (scagliature della pietra e distacchi sono più evidenti agli angoli).
  Nel corso dei secoli, le pareti sono state più volte rimaneggiate e restaurate con materiali di varia natura (mattoni, cemento e stucco).

All'interno delle nicchie si trovano depositi di colore marrone, generati probabilmente dalla percolazione di acqua contenente componenti organiche dissolte, lo stesso deposito si trova anche all'imposta della cupola.

Le cupole in calcare nodulare rosa e giallo presentano decoesione superficiale; alcune parti lacunose sono state stuccate con calce o cemento.

Il soffitto ha perso completamente l'intonaco di rivestimento e la malta è parzialmente polverizzata. Molti frammenti di pietra (calcare fortemente laminato e fissile) sono caduti compromettendo la stabilità delle volte. Anche il soffitto è coperto da uno strato di fuliggine[iii], più diffuso agli angoli della sala.

Una cupola, ora crollata, copriva l'area centrale della sala, la sua presenza è confermata dalle pietre d'imposta rimaste.

Alcuni studi[iv] hanno dimostrato la presenza di coloriture in corrispondenza delle *muqarna's* del tamburo della cupola, le pietre degli archi e del baldacchino sono fortemente decoese. Sotto alla cupola centrale è collocata una vasca ottagonale con quattro sedute, ora gravemente deteriorata.

Risultati delle indagini

Gli edifici studiati all'interno del complesso della Cittadella di Damasco hanno subito diversi interventi e rifacimenti nel corso dei secoli, pertanto ognuno può essere considerato, a livello materico, indipendente l'uno

dall'altro. I risultati ottenuti dalle indagini scientifiche quindi sono stati riportati suddivisi per tipologia e per edificio.

(a) Pietra.

Dalle osservazioni in situ, dai rilievi materici, è stato possibile identificare numerose tipologie di pietra impiegate per la costruzione della Cittadella (tabella 4.1.2).

- *Torre 12*. Le porzioni più antiche sono costituite in maggioranza da carbonato bianco-giallastro, breccia, calcare nodulare, carbonato selcifero. Le parti più recenti o ricostruite sono in carbonato bianco-giallognolo, breccia, calcare nodulare, carbonato selcifero, basalto, carbonato a grana fine con minerali argillosi;
- *Torre 8*. Le pietre maggiormente utilizzate sono: carbonato microcristallino bianco-giallognolo con minerali argillosi accessori, carbonato selcifero, carbonato marnoso, basalto alkalino-olivinico e calcare nodulare;
- *Ayubbid Hall*. Sono stati impiegati calcari nodulari, con tonalità giallina, rosa e bianca, carbonato fissile e carbonato bianco-giallognolo.

Dalla mappa geologica della zona è possibile supporre che tutte le pietre impiegate nella costruzione provengano da cave localizzate poco lontano dalla città di Damasco[v]. Sono presenti anche pietre antiche di riuso, queste in particolare sono di un carbonato di alta qualità, non proveniente dai dintorni di Damasco[vi].

(b) Malta.

Le malte sono state analizzate con il microscopio ottico, il microscopio elettronico (SEM-EDS) e la diffrattometria a raggi x per ottenere informazioni sulle caratteristiche mineralogiche e petrografiche (tabella 4.1.1). La analisi chimiche (tavola 4.1.3) dei campioni hanno fornito ulteriori informazioni sulla natura della composizione e confermato i risultati mineralogico-petrografici.

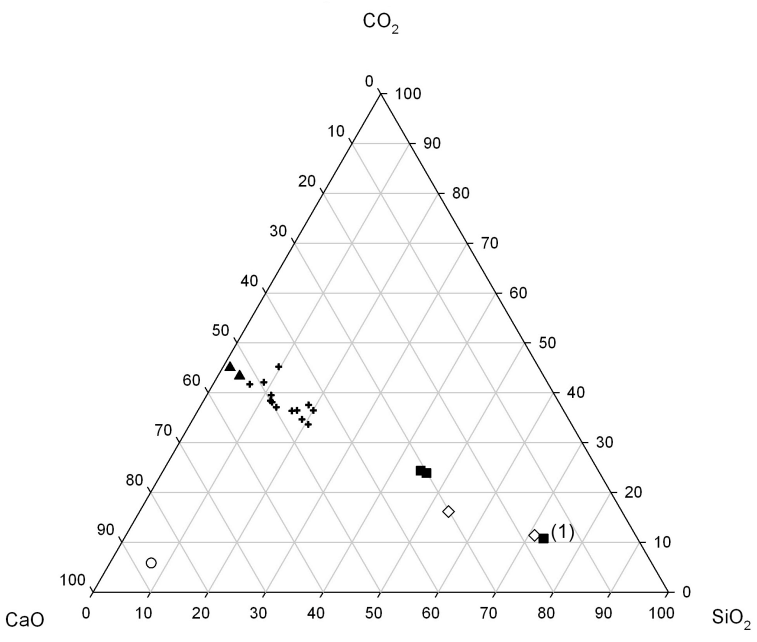


Figura 4.1.3. Diagramma triangolare CO_2-CaO-SiO_2 (%wt) dei campioni di malta prelevati. I cinque gruppi definiti nel testo sono ben distinti fra di loro. Solo il campione 8A 1t F (1, nel diagramma) non è chiaramente distinguibile. Simboli: cerchio aperto, gruppo a); diamante aperto, gruppo b); quadrato nero, gruppo c); croce, gruppo d); triangolo nero, gruppo e).

Ad eccezione del campione 15T(R), nel diagramma triangolare di Figura 4.1.3 i campioni sono ubicati vicino alla linea con valori del rapporto CaO/CO_2 intorno a 1.3±0.2 (deviazione standard), un numero che si avvicina molto a quello del carbonato di calcio. Questo indica che, a livello chimico, la differenza dei campioni è imputabile per lo più al quantitativo variabile di quarzo presente.

In base alle caratteristiche chimiche, mineralogiche e petrografiche, è stato possibile distinguere diversi tipi di malte: la dominante del gesso, l'abbondanza relativa di quarzo e calcite (considerata per aggregati e legante insieme) e il contenuto di CO_2 sono state le caratteristiche rilevanti per la suddivisione. Le malte sono state così raggruppate:

a. *Gesso*. Solo il campione 15T(R) rientra in questo gruppo. Questa malta risale al periodo francese ed è stata usata per piccole riparazioni e restauri e per coprire piccole porzioni delle pareti interne.
b. *SiO_2, CaO e gesso* (in quantità decrescente). Questo gruppo è caratterizzato da un quantitativo alto di SiO_2 (46.9-57.5% wt) e include solo i campioni 5A T e 13 Ex North.
c. *Dominante SiO_2 e CaO*. Questo gruppo ha un quantitativo molto basso di MgO (0.2-0.7% wt) e un quantitativo molto alto di SiO_2 (44.1-67.9% wt) per l'abbondanza di quarzo. Il gruppo include i campioni 16 T, 20 T e 8A 1t F. L'ultimo campione ha caratteristiche molto simili alle malte del gruppo b), ma non contiene gesso.

d. *CaO e una moderata quantità di SiO_2*. In questo gruppo la quantità di SiO_2 si aggira intorno al 6-17% wt e MgO intorno al 0.9-8.8% (0.9-3.9% wt se si esclude il campione 18T). A questo gruppo appartengono la maggior parte dei campioni analizzati (1 T, 2 T, 3 T, 9 2d F R, 17 T , 18 T , 19 T, 21 T, 22 Sd F, 26 T, 27 T, 1A UF, 2A UF and 3A UF), i quali sono abbastanza eterogenei per caratteristiche mineralogiche degli aggregati. Numerosi campioni appartenenti a questo gruppo contengono dolomite e fillosilicati. Nei campioni 1 T, 3 T e 26 T è presente gesso in minore quantità; nei campioni 9 2d F R si trovano frammenti litici neri e mica alterata; il campione 19T contiene fossili. Il campione 18T è chimicamente e mineralogicamente anomalo: ha un alto quantitativo di MgO (8.8% wt) e contiene magnesite. Probabilmente questa malta è costituita da calce viva derivante da calcare ricco di dolomite o Mg; nel tempo anche $Mg(OH)_2$ ha subito il processo di carbonatazione. Questo campione ha un quantitativo alto anche di K_2O (2.4) e di Na_2O (1.45).
e. *CaO e quantitativo molto basso di SiO_2*. Questo gruppo, che include i campioni 4A(1) UF and 4A(2) UF, ha un basso quantitativo di SiO_2 (1.2-3.4% wt) e di MgO (2.0-3.0% wt). Lo strato esterno del campione 4A(2) UF presenta cristalli aciculari di gesso derivanti probabilmente dalla solfatazione del carbonato di calcio.

Le malte campionate appartengono a epoche diverse molto difficili da definire. La stratigrafia delle malte indica che i campioni 2A UF, 3A UF, 8A 1t F, 18 T e forse 1T possono essere considerati i più antichi.

Tabella 4.1.1. Risultati delle analisi ottiche, diffrattometriche e indici del colore delle malte analizzate e dei depositi superficiali (SD).

Campione	**Colore**	**XRD**	**Microscopio ottico**		
Torre 12			*Aggregato*	*Legante*	*Dim* (mm)
4A U F (1) inner	Light gray (N 7)	**Cal**, *Qtz*, *Phy*	Carbonato, quarzo, ossidi di ferro, frammenti litici, apatite, frammenti di materiale organico	Carbonatico	
(2) outer	White (N 9)	**Cal**, *Qtz*	Carbonato, quarzo, cristalli aciculari di gesso in corrispondenza della superficie.	Carbonatico	
13 Ex North (SD)	Yellowish gray (5 Y 8/1)	**Qtz, Cal**, **Gp**, *Dol*, *Phy*			12
15 T (r)	White (N 9)	**Gp**, *Qtz*	Gesso, quarzo, e poco materiale organico. Elevata porosità.	Gesso	0.7
16 T	Grayish orange pink (10 R 8/2)	**Cal, Qtz**	Quarzo, chert, pochi ossidi di ferro.	Carbonatico	6
17 T	Pinkish gray (5 YR 8/1)	**Cal**, Qtz, *Dol*, *Phy*	Carbonato, quarzo, rari minerali opachi, minerali alterati non definibili, frammenti di materiale organico, rari clasti opachi.	Carbonatico	8
18 T	Light gray (N 7)	**Cal,** *Qtz*, *?Mgs*	Carbonato, quarzo, microfossili, frammenti di materiale organico, bordi di reazione attorno ai minerali.	Carbonatico	6
19 T (r)	Pinkish gray (5 YR 8/1)	**Cal**, *Qtz*, *Dol*, *Phy*	Minerali opachi, carbonato, fossili.	Carbonatico	6
20 T	Pinkish gray (5 YR 8/1)	**Cal, Qtz**, *Phy*	Carbonato, quarzo, frammenti litici con abbondante quarzo, minerali opachi.	Carbonatico	6

Campione	Colore	XRD	Microscopio ottico		
21 T	Pinkish gray (5 YR 8/1)	**Cal**, Qtz, *Dol*, *Phy*	Carbonato, quarzo, rari minerali opachi, frammenti organici, Fe-Ti oxides, microfossili, rari cristalli di miche preservate. Granulometria seriata.	Carbonatico	5
22 Sd F (r)	Pinkish gray (5 YR 8/1)	**Cal**, Qtz, *Phy*	Carbonato, fillosilicati, frammenti litici.	Carbonatico	2.5
26 T	Yellowish gray (5 Y 8/1)	**Cal**, Gp, *Phy*	Carbonato, chert, quarzo e calcite, Fe-oxides.	Carbonatico	4
27 T	Grayish orange (10 YR 7/4)	**Ca**l, Qtz, *Dol*, *Phy* , *?Nt*	Carbonato e quarzo, rari minerali opachi, minerali alterati non risolti, frammenti di materiale organico.	Carbonatico	
23T (SD)	Pinkish gray (5 YR 8/1)	**Hl**, Nt, *Cal*, *Phy*			
Torre 8					
1 T	Pinkish gray (5 YR 8/1)	**Cal**, Gp, Qtz, *Dol*	Carbonato, quarzo.	Carbonatico con piccolo cristalli di gesso	15
2 T	Pinkish gray (5 YR 8/1)	**Ca**l, Qtz, *Phy*	Carbonato, quarzo, frammenti litici, non definite minerale con altro indice di rifrazione, minerali opachi minuti e minerali micacei alterati.	Carbonatico	8, molti di 5
3 T	Pinkish gray (5 YR 8/1)	**Cal**, Qtz, *Dol*, *Phy* , *Gp*	Carbonato e quarzo, rari minerali opachi, minerali alterati non risolti, frammenti di materiale organico.	Carbonatico	12, con forma allungata

Campione	Colore	XRD	Microscopio ottico		
9 2d F R	Very light gray (N 8)	**Cal**, Qtz, *Dol*, *Phy*	Carbonato, frammenti litici scuri conteneti quarzo, miche alterate.	Carbonatico	5
5A T	White (N 9)	**Qtz, Cal, Gp**, *Phy*	Carbonato, quarzo.	Carbonatico	4
8A 1t F	Yellowish gray (5 Y 8/1)	**Qtz, Cal**	Quarzo, frammenti litici, fossili.	Carbonatico	
24 T (SD)	White (N 9)	**Cal**, Arg			
Torre 18 (vicino all' Ayyubid Hall)					
1A UF	Medium light gray (N 6)	**Cal**, Qtz, *Phy*	Olivina alterata, carbonato, quarzo, frammenti di materiale organico (da rocce basaltiche)	Carbonatico	2
2A UF	Pinkish gray (5 YR 8/1)	**Cal**, Qtz, *Phy*	Carbonato, quarzo, frammenti di materiale organico	Carbonatico	
3A UF	Pinkish gray (5 YR 8/1)	**Cal**, Qtz	Carbonato, Fe-oxides, apatite	Carbonatico	1.6

UF = seminterrato, Ex N = muro esterno a Nord, T = terrazza, 1t F = primo piano, Sd F = secondo piano, R = soffitto. La tabella dei colori fa riferimento alla Rock color Chart (Goddard et al., 1984). Arg = aragonite, Cal = calcite, Dol = dolomite, Gp = gypsum, Hl = halite, Mgs = magnesite, Nt = niter, Phy = phyllosilicates, Qtz = quartz. **Grassetto**= minerali principali, normale = minerali secondari, *corsivo* = minerali accessori.

Ad eccezione dei campioni 2A UF e 3A UF, molto simili tra loro, le malte di allettamento originali e quelle impiegate nei restauri successivi differenziano le une dalle altre per il tipo di aggregato impiegato. Molte malte hanno perso consistenza e si presentano molto disgregate, ad esempio i campioni 17 T, 19 T, 21 T; è probabile che sia stata usata in questi casi una sabbia impura contenente argilla, materia organica e sali molto solubili, ora dissolti.

Tabella 4.1.2. Descrizione petrografica delle pietre.

Tower 12		EL 8	Carbonato microcristallino
14	Carbonati cristallino fortemente ricristallizzato	10	Carbonato microcristallino profondamente ricristallizzato
DE 6	Carbonato microcristallino, minerali argillosi accessori	DE 7	Carbonato microscristallino, minerali argillosi accessori
Tower 8		*Ayyubid Hall*	
4	Carbonato microcristallino	11	Carbonato microscristallino, porzioni a grana media ricristallizzate, stiloliti con idrossidi di ferro
5	Carbonato a grana fine ricristallizzato, minerali argillosi e idrossidi di ferro.	12	Carbonato microcristallino, fossili
EL7	Basalto olivinico alcalino: olivine di due generazioni, plagioclasio, clinopirosseni, ossidi di ferro e titanio, calcite idrotermale	DE 6	Carbonato microcristallino, fossili

Table 4.1.3. Composizione chimica delle malte analizzate (major oxides in %wt, trace elements in ppm).

Samples	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 (T)	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	CO_2	Other L.O.I.	Total	Ba	Y	Sc	Zr
Tower 12																	
4A1 U F (1) inner	3.4	0.52	0.29	0.01	3.03	47.2	0.29	0.28	0.04	0.13	38.7	4.3	98.2	682	< 1	< 1	9
(2) outer	1.2	0.22	0.10		2.16	49.7	0.35	0.16	0.01	0.04	41.7	2.7	98.3	455	< 1	< 1	< 2
13 Ex North	57.5	1.3	0.77	0.01	1.34	14.2	1.01	0.92	0.10	0.67	9.2	11.0	98.0	200	8	2	24
15 T	2.6	0.6	0.29	0.00	1.02	31.5	0.08	0.1	0.03	< 0.01	2.1	20.9	59.3	43	3	< 1	6
16 T	42.5	1.5	0.56	0.01	0.26	29.3	0.06	0.34	0.08	0.15	23.1	1.0	98.8	91	8	2	89
17 T	14.4	2.7	1.6	0.03	2.15	38.7	0.29	0.55	0.23	0.83	30.5	6.3	98.3	327	14	4	58
18 T	7.4	1.5	0.90	0.02	8.8	34.5	1.45	2.40	0.14	0.35	34.6	9.0	101.1	316	8	2	37
19 T	6.0	1.3	0.76	0.01	0.87	48.8	0.03	0.15	0.10	0.24	39.2	0.8	98.3	244	6	2	21
20 T	44.1	1.2	0.39	0.00	0.21	28.9	0.06	0.29	0.07	0.14	22.9	1.0	99.3	90	7	2	93
21 T	17.0	3.1	1.9	0.03	2.85	36.8	0.15	0.76	0.26	0.66	30.9	4.3	98.7	856	15	4	67
22 Sd F	9.26	1.6	1.0	0.02	2.00	40.8	1.35	1.81	0.14	0.81	32.7	8.1	99.4	306	7	2	41
27 T	15.3	3.2	1.9	0.02	2.31	35.9	0.48	1.02	0.24	0.46	30.8	7.8	99.4	561	18	5	63
Tower 8																	
1 T	9.5	1.7	1.4	0.02	2.45	39.2	0.17	0.2	0.15	0.53	30.0	7.0	92.3	160	6	2	36
2 T	16.4	2.9	1.7	0.03	2.02	40.1	0.28	0.44	0.25	0.96	30.0	5.8	100.8	318	13	3	62
3 T	16.1	3.1	1.9	0.03	1.96	35.8	0.82	1.56	0.27	0.87	26.3	10.0	98.6	396	14	4	63
9 2d F R	7.4	1.3	0.8	0.02	3.92	42.2	0.07	0.13	0.11	0.36	36.1	5.7	98.0	404	5	1	25
5A T	46.9	1.3	0.24	0	0.64	26.3	0.12	0.1	0.06	< 0.01	14.1	6.0	95.8	118	3	< 1	69
8A 1t F	67.9	1.3	0.71	0.01	0.7	15.2	0.03	0.03	0.10	0.87	10.0	2.7	99.6	176	9	2	17

Tower 18 (close to Ayubbid Hall)

1A UF	11.0	2.0	1.1	0.02	1.19	41.0	0.35	1.19	0.18	0.72	30.7	9.5	98.9	199	6	2	45
2A UF	10.0	1.5	0.92	0.02	3.66	42.9	0.19	0.50	0.13	0.78	33.0	5.9	99.5	200	6	2	35
3A UF	13.5	1.9	1.1	0.02	3.46	38.9	0.48	0.85	0.17	1.01	29.9	5.4	96.6	322	7	2	44

% wt = peso percentuale; ppm wt = peso parti per millione; UF = interrato. Ex N = muro esterno Nord. T = terrazzo. 1t F = primo piano; Sd F = secondo piano. R = soffitto. Fe_2O_3 (T) = totale Fe come Fe_2O_3; Other L.O.I. = loss on ignition at 1100°C minus CO_2.

(c) Depositi e trasformazioni superficiali.

Depositi carbonatici (tabella 1) sono diffusi sulle pareti in muratura e sulle volte. Sono presenti anche percolazioni saline contenenti halite, calcite e nitrati (KNO_3) così come alcuni fillosilicati depositati dall'aria. In alcune zone (torre 8) sono state rilevate tracce un sottile e discontinuo strato di barite (<20 μm) in associazione con solfato di calcio, derivante dalla solfatazione del carbonato; probabilmente la barite è residua di alcune vecchie pitture murarie.

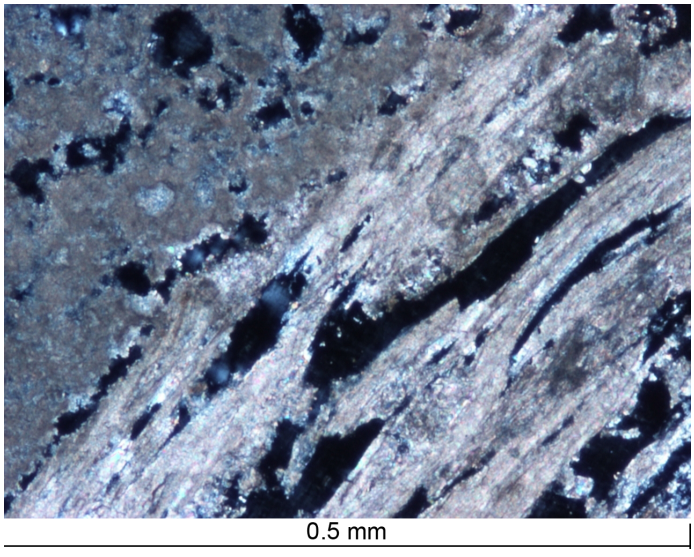


Figura 4.1.4. Campione 4A UF. Deposito superficiale in cui sono ben visibili gli strati composti da cristalli aciculari di gesso (immagine al microscopio ottico a luce trasmessa, polarizzatori incrociati).

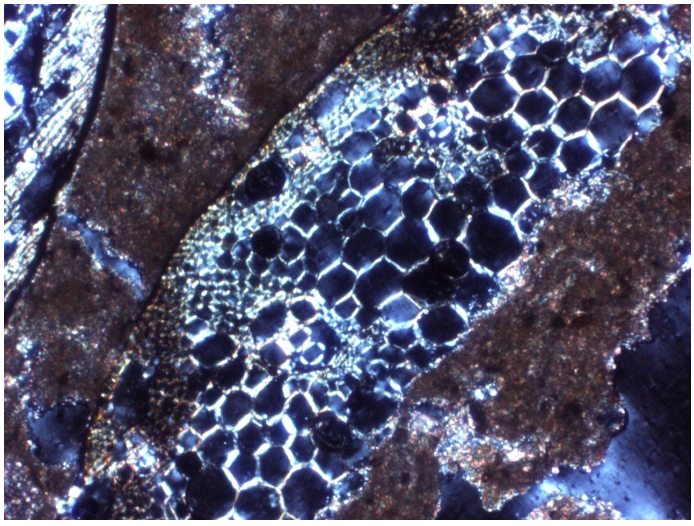


Figura 4.1.5. Campione 17 T. Resti di fustoli vegetali impiegati come additivo nella malta.

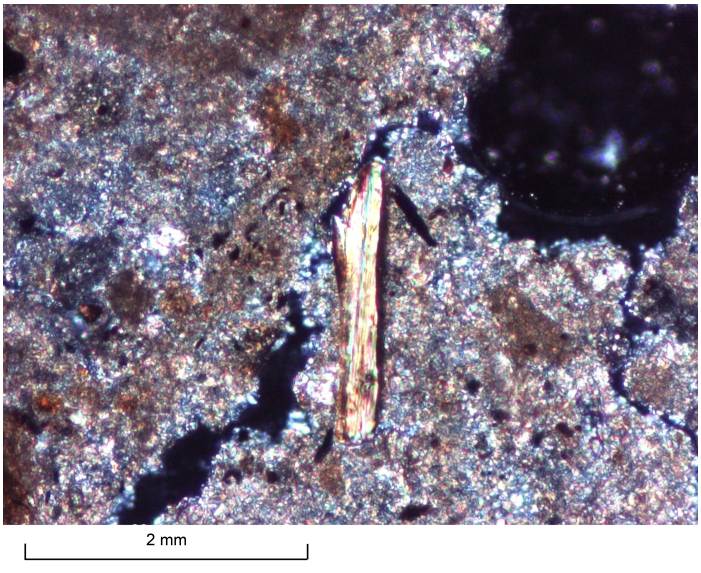


Figura 4.1.6. Campione 21 T. Raro cristallo preservato di mica..

[i] Gli avvenimenti sismici e i danni subiti dalla città di Damasco sono descritti nei seguenti testi:
Guidoboni, E., Comastri, A., *Catalogue of earthquakes and tsunamis in the Mediterranean area from the 11th to the 15th century*, National Institute of Geophysics and Vulcanology, Roma 2005.

Reda Sbeinati, M., Darawcheh, R., Mouty, M., *The historical earthquakes of Syria: an analysis of large and moderate earthquakes from 1365 B.C. to 1900 A.D.*, Annals of Geophysics 48(3) 2005, pag. 347-435.

[ii] Notizie consultate negli archivi del DGAM (Damasco).

[iii] Hannisch, H., *Die ayyubidischen Toranlagen der Zitadelle von Damaskus. Ein Beitrag zur Kenntnis des mittelalterlichen Festungsbauwesens in Syrien*, Wiesbaden 1996, pag. 58-59.

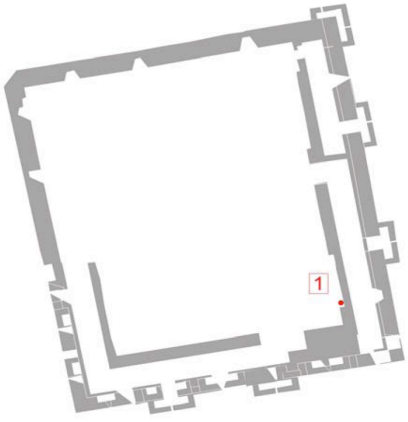
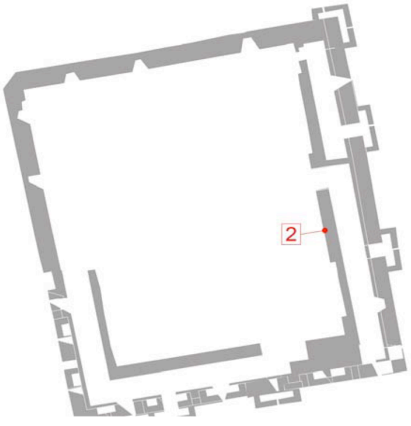
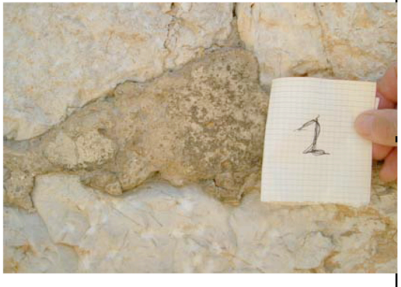
[iv] vedi nota iii.

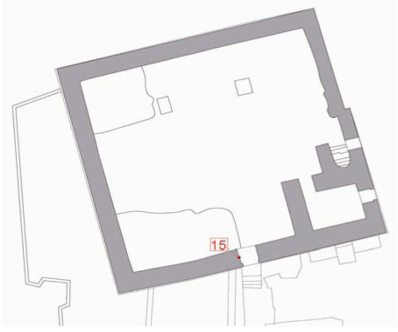
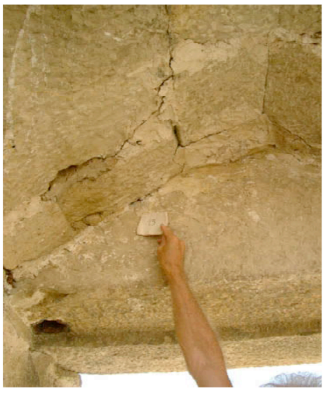
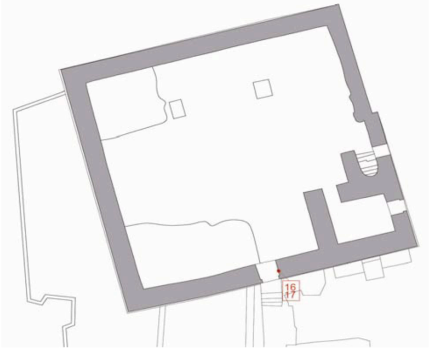
[v] Boqvist, M., *L'étude technique du bâti: l'état des recherches dans le secteur de la salle à colonnes*, Institut français de Damas: Bulletin d'études orientales, tome LIII-LIV (supplément) 2002, pag. 78.

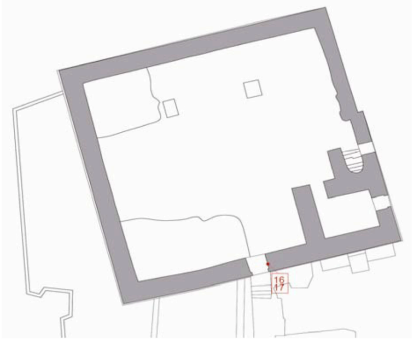
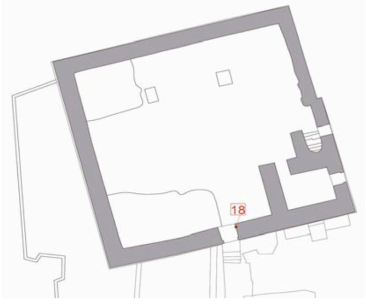
[vi] Boqvist, M., *L'étude technique du bâti: l'état des recherches dans le secteur de la salle à colonnes*, Institut français de Damas: Bulletin d'études orientales, tome LIII-LIV (supplément) 2002, pag. 80.

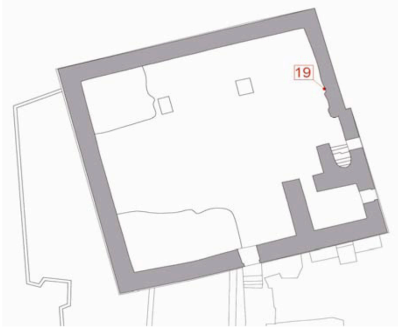
APPENDICE 4.1.A.

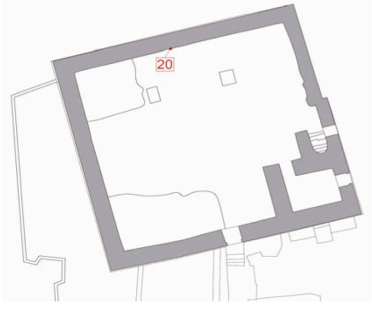
Schede di campionamento

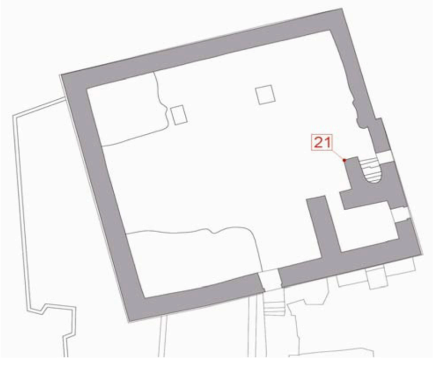
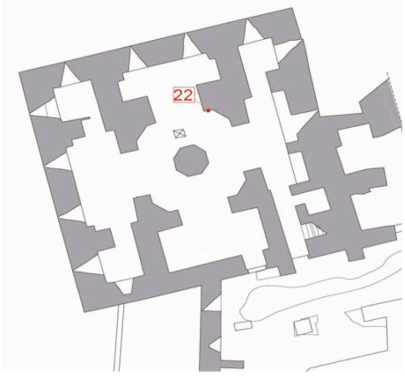
Tower 8	
Sample n°: 1	ancient mortar
Location: Terrace	
Position: wall	Color: Pinkish gray (5 YR 8/1)
	
Sample n°: 2	recent pinkish mortar
Location: Terrace	
Position: wall	Color: Pinkish gray (5 YR 8/1)
	

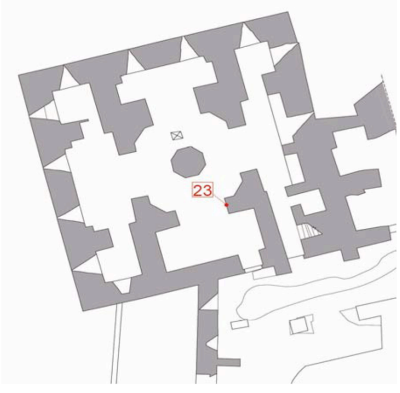
Tower 12	
Sample n°: 15	newest mortar, pure lime (calcium hydroxide, gypsum)
Location: Terrace	
Position: wall (door)	Color: N 9 white
	
Sample n°: 16	mortar most recent than the sample N°15
Location: Terrace	
Position: wall (door)	color: 10 R 8/2 greyish orange pink
	

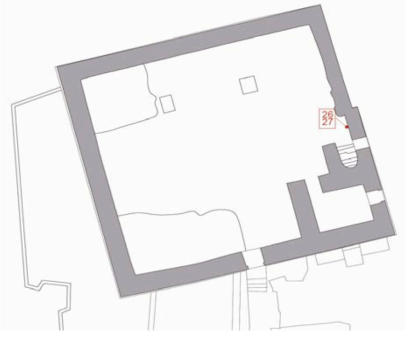
Tower 12	
Sample n°: 17	mortar previous to the sample N°15
Location: Terrace Position: wall (door)	color: 5 YR 8/1 pinkish gray
	
Sample n°: 18	mortar previous to the sample N°15 with coal bits, very hard
Location: Terrace Position: wall (door)	color: N 7 light gray
	

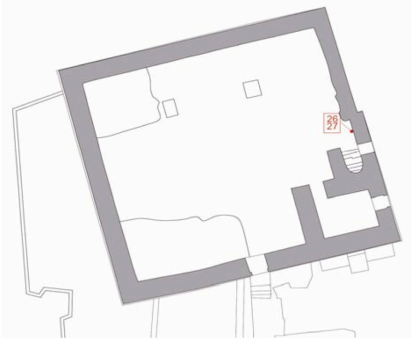
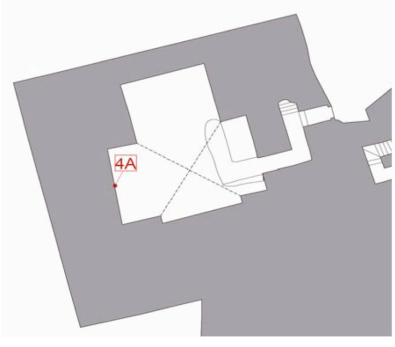
Tower 12	
Sample n°: 19	rebuilded side: coating of old mortar (deposit)
Location: Terrace	
Position: wall	color: 5 Y R 8/1 pinkish gray
	

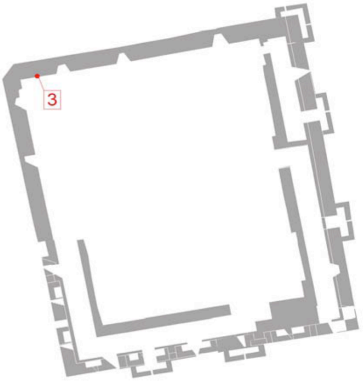
Sample n°: 20	rebuilded side: new mortar (like the sample N°16)
Location: Terrace	
Position: wall	color: 5 YR 8/1 pinkish gray
	

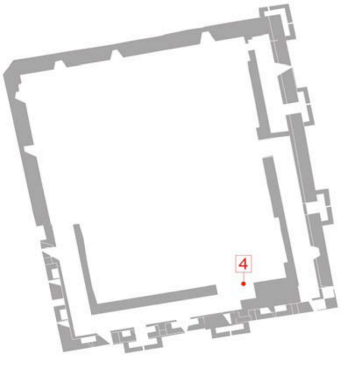
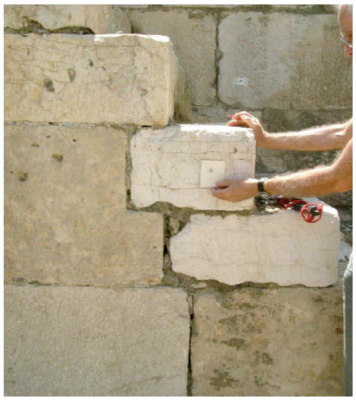
Tower 12	
Sample n°: 21	clay mortar same as the samples N°17 and N°19
Location: Terrace	
Position: wall	color: 5 YR 8/1 pinkish gray
	
Sample n°: 22	mortar (plaster): last layer
Location: ground floor	
Position: wall	color: 5 YR 8/1 pinkish gray
	

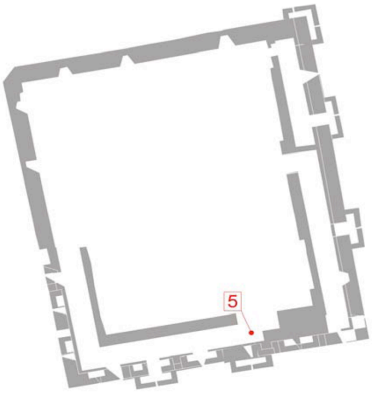
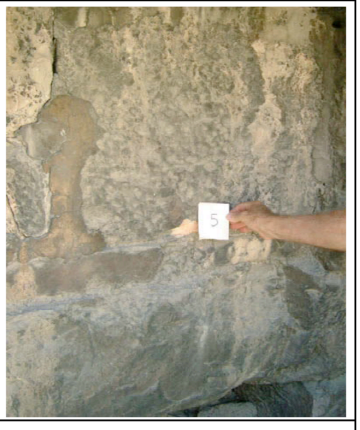
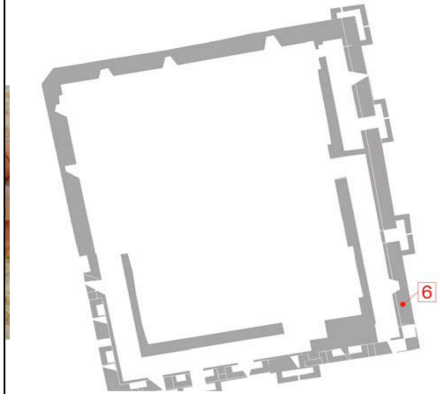
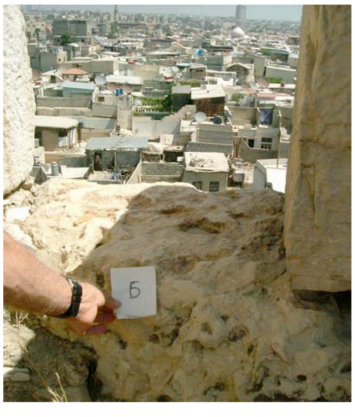
Tower 12	
Sample n°: 23	powder deposit, maybe NaCl
Location: ground floor	
Position: wall	Color: 5 YR 8/1 pinkish gray
	

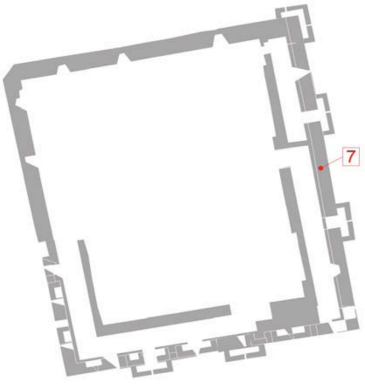
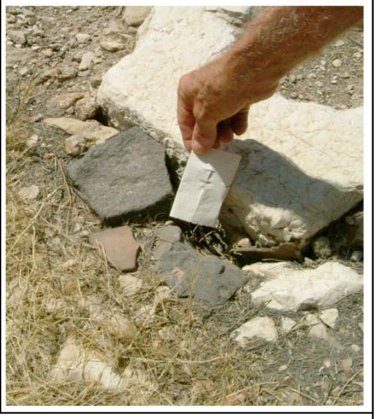
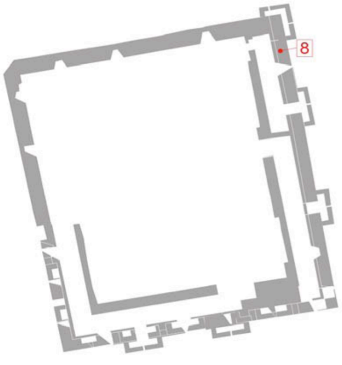
Sample n°: 26	mortar with vegetable other animal bits
Location: Terrace	
Position: wall (stairs)	color: 5 Y 8/1 yellowish gray
	

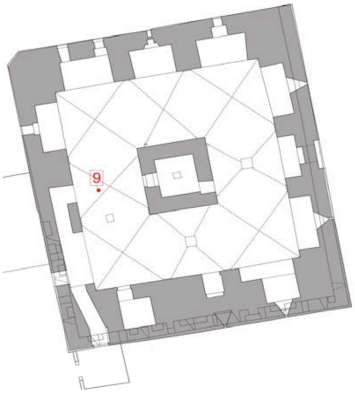
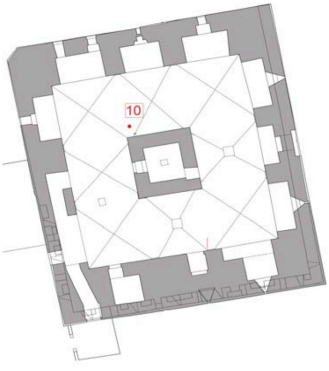
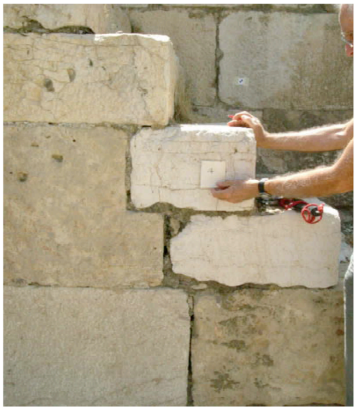
Tower 12	
Sample n°: 27	mortar with straw bits
Location: Terrace	
Position: wall (stairs)	color: 10 YR 7/4 greyish orange
	
Sample n°: 4A	ancient mortar from the basement (white and gray layer)
Location: U-floor	
Position: wall	color: N 9 white- 5 YR 8/1 pinkish gray
	

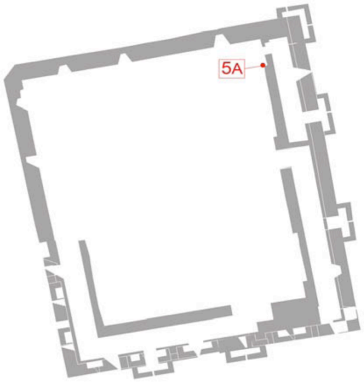
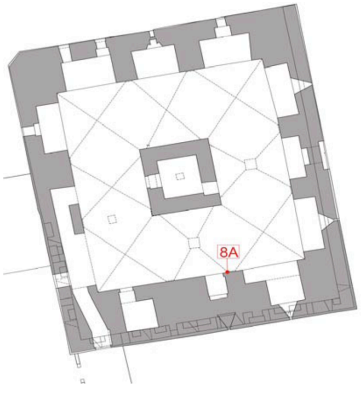
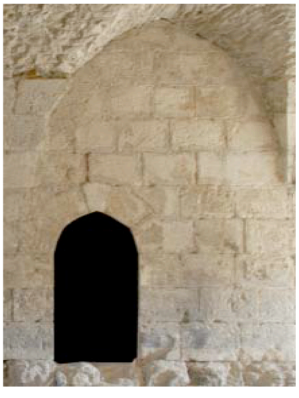
Tower 8	
Sample n°: 3	gray mortar (old-rebuilding)
Location: Terrace	
Position: wall	Color: 5 YR 8/1 pinkish gray
	

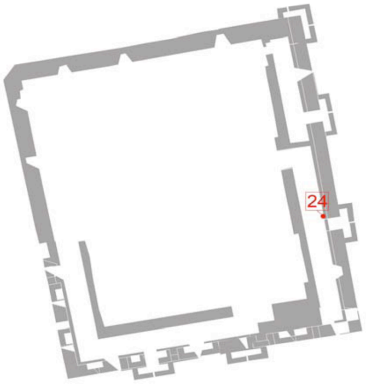
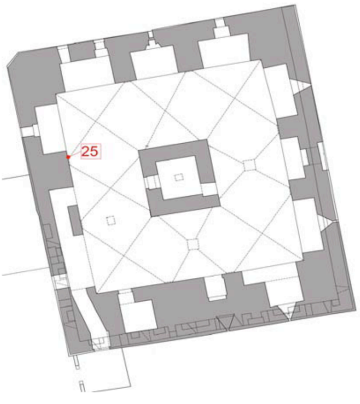
Sample n°: 4	white limestone with fine grain and stylolites
Location: Terrace	
Position: wall (stairs)	
	

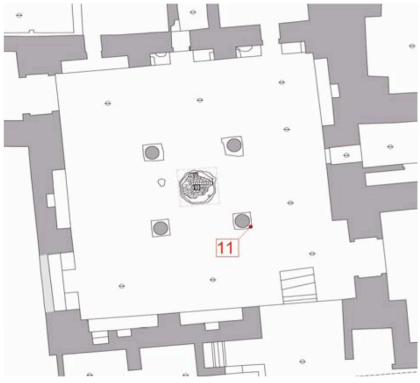
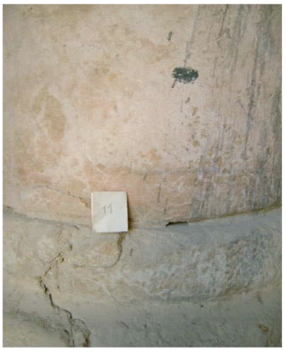
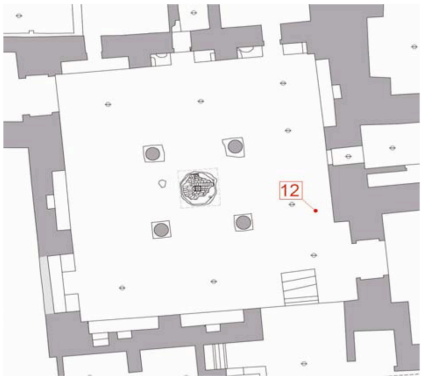
Tower 8	
Sample n°: 5	marl limestone with patina
Location: Terrace Position: wall	
	
Sample n°: 6	yellowish flintstone
Location: Terrace Position: wall (up stairs)	
	

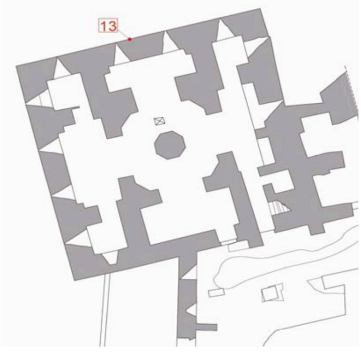
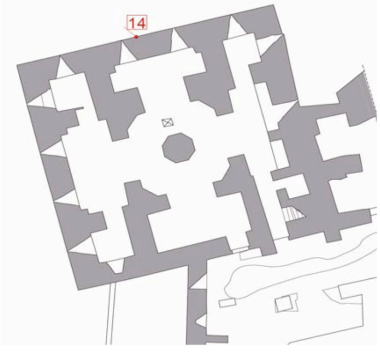
Tower 8	
Sample n°: 7	basalt (near collapse hole)
Location: Terrace Position: floor (up stairs)	
	
Sample n°: 8	pinkish marl limestone
Location: Terrace Position: wall (upstairs)	
	

Tower 8	
Sample n°: 9	new lime, fallen down the ceiling
Location: First floor Position: ceiling	color: N 8 very light gray
	
Sample n°: 10	marl limestone, conchoidal fracture, very hard
Location: First floor Position: ceiling	sample fallen down from the ceiling
	

Tower 8	
Sample n°: 5A	mortar following the Mamluk period mortar
Location: Terrace	
Position: wall	Color: N 9 white
	
Sample n°: 8A	white limestone with fine grain and stylolites
Location: Terrace	
Position: wall (stairs)	
	

Tower 8	
Sample n°: 24	powder sediment (concretion) from a ceiling hole (terrace)
Location: Terrace	
Position: wall	color: N 9 white
	
Sample n°: 25	orange and light blue plaster with black crust
Location: Terrace	
Position: wall (upstairs)	
	

Ayoubbid Hall	
Sample n°: 11	red ammonite
Location: ground floor Position: column	
	
Sample n°: 12	marl limestone
Location: ground floor Position: ceiling	sample fallen down from the ceiling
	

Tower 12	
Sample n°: 13	newest mortar with a lot of aggregate (look high quality)
Location: External Position: wall	color: 5 Y 8/1 yellowish gray
	
Sample n°: 14	Limestone with patina
Location: External Position: wall	
	

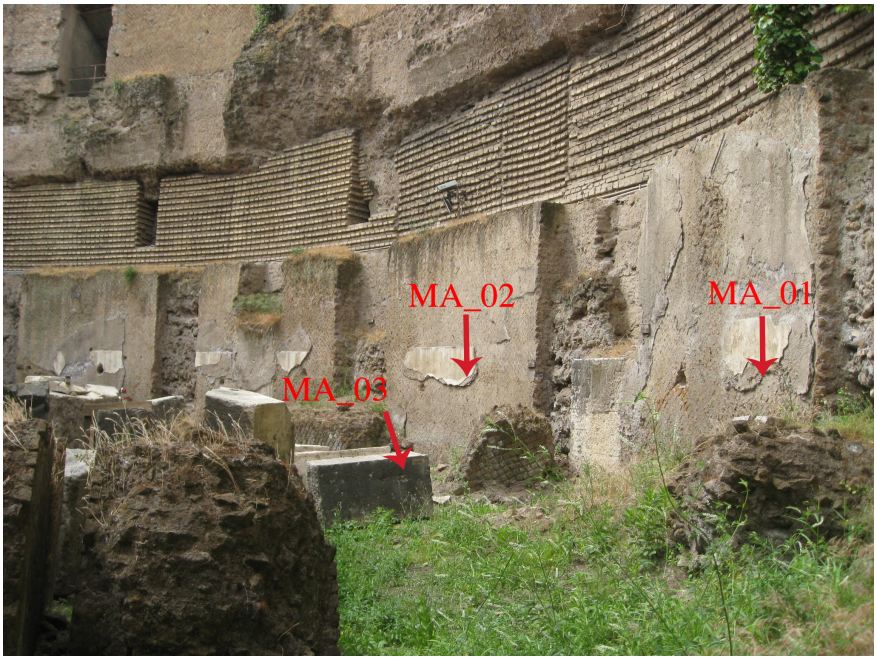
4.2. *Uno studio sulle malte romane dell'epoca augustea*

La caratterizzazione di malte romane di epoca augustea rientra in un progetto di studio condotto dal gruppo di ricerca guidato dal professor Giovanni Carbonara del Dipartimento di Storia dell'Architettura, Restauro e Conservazione dei Beni Architettonici dell'Università "La Sapienza" di Roma. In particolare, le analisi sulle malte sono state condotte insieme all'architetto Elisabetta Giorgi del *Laboratorio Analisi dei Materiali* del Dipartimento.

I campioni sono stati prelevati da murature in blocchi di tufo disposti a *opus reticolatum* e rappresentano tutti malte di rivestimento a base di calce. Alcune zone presentavano più strati sovrapposti di malte che sono state raccolte e catalogate separatamente.

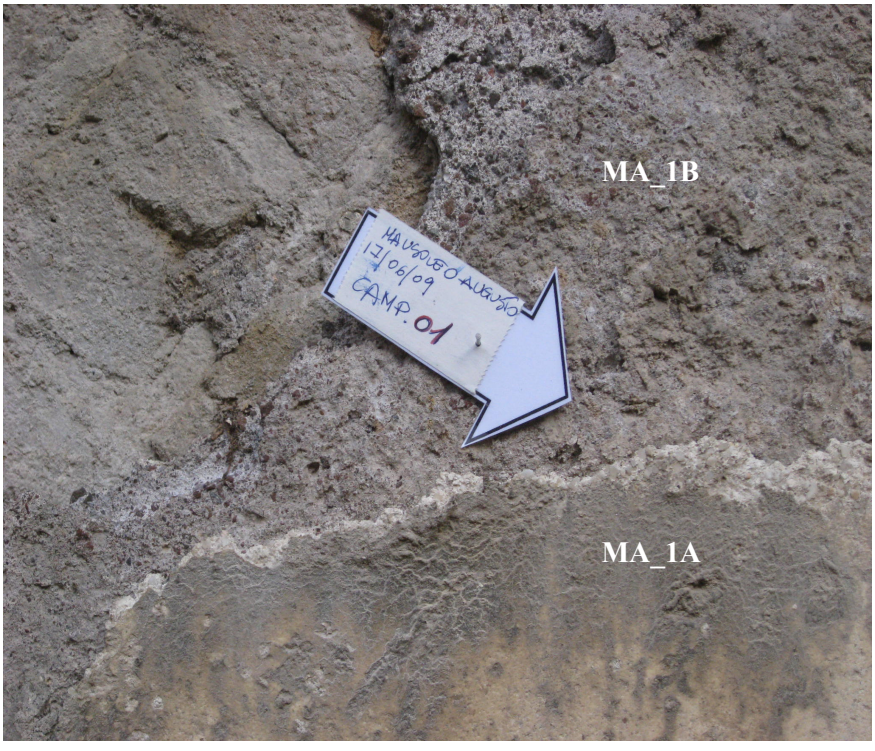
Campioni MA_01 - MA_02 - MA_03

Intonaci del lato sinistro, alla quota presunta delle cantine. Individuazione dei punti di prelievo MA_01 - MA_02 - MA_03.



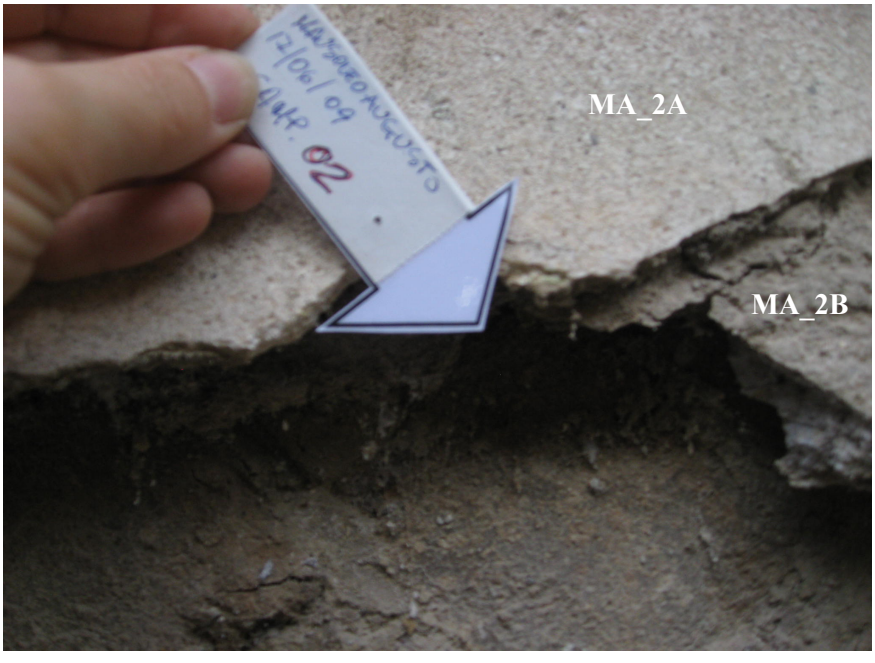
MA_01 - Porzione di intonaco coerente al supporto murario in *opus reticulatum* di tufo.

Questo livello di finitura si presenta, alla fase della campionatura, molto decoeso e friabile. L'intera "lastra", traccia evidente del lacero di intonaco, è molto degradata. Il campione risulta costituito da due livelli un arriccio (MA_1B) e un intonachino ben tirato (MA_1A).



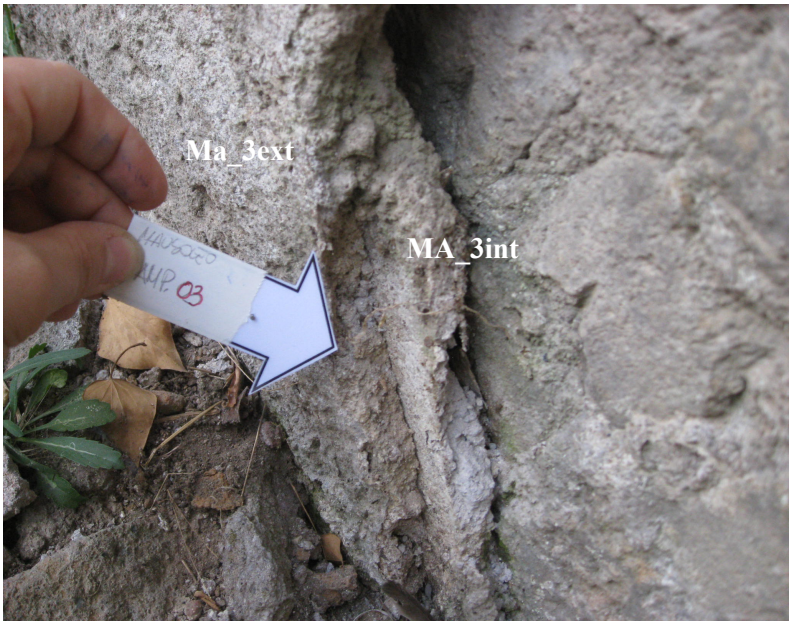
MA_02 - Porzione di intonaco coerente al supporto murario in *opus reticulatum* di tufo.

Assimilabile per tipologia al campione 01, anch'esso infatti è costituito da arriccio e intonachino, si presenta fortemente degradato e poggia anch'esso sulla muratura in *reticulatum*. Sono visibili, sulla muratura di supporto le "spicconature" di preparazione alla successiva stesura della malta. Sono stati distinti due strati: MA_2A malta di finitura e MA_2B arriccio.



MA_03 - Porzione di intonaco coerente al supporto murario in *opus reticulatum* di tufo.

Appartiene anch'esso alla parete dei campioni MA_01 e MA_02 ma ad una quota di molto inferiore. Si vedono molto bene i due livelli di arriccio che poggiano sulla muratura: dei due livelli, il più vicino al *reticolatum*, sembrerebbe di impasto più omogeneo (granulometricamente più sottile). Tutta la "lastra" risulta essere distaccata e l'intera porzione, data anche la quota bassa è fortemente degradata. Nella fase di campionatura i due livelli si sono staccati; si procederà quindi ad una lavorazione con indicizzazione campione *MA_03 interno* (a destra nella foto) e campione *MA_03 esterno* (nella foto a sinistra).



Campione MA_04

Il campione MA_04 appartiene anch'esso alla parete del lato sinistro al presunto livello delle cantine.



MA_04 - Porzione di intonaco su supporto murario in *opus reticulatum* di tufo.

Può ritenersi assimilabile per tipologia ai campioni MA_01 - MA_02 - MA_03. Si vedono bene i due livelli di arriccio e di intonaco che poggiano sulla muratura, a *reticolatum*. Tutta la "lastra" risulta essere distaccata, e l'intera porzione, è degradata.



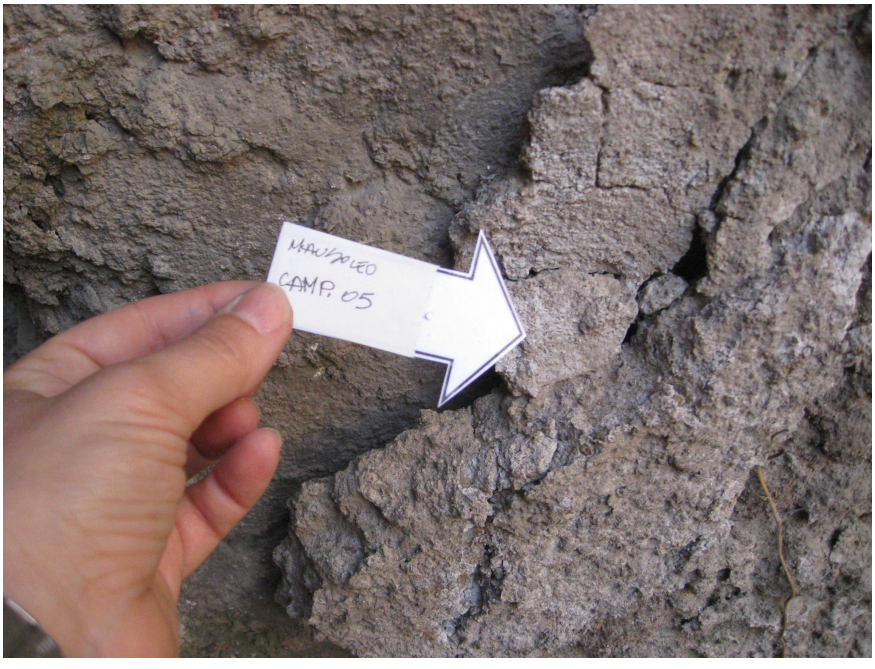
Campione MA_05

Veduta d'insieme del campione MA_05, appartenente alla parete del lato sinistro.



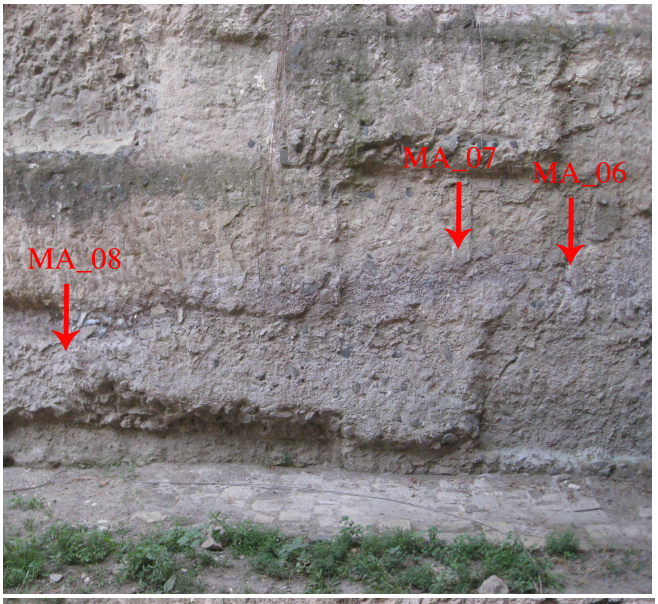
MA_05 - Porzione di intonaco su supporto murario in *opus reticulatum* di tufo.

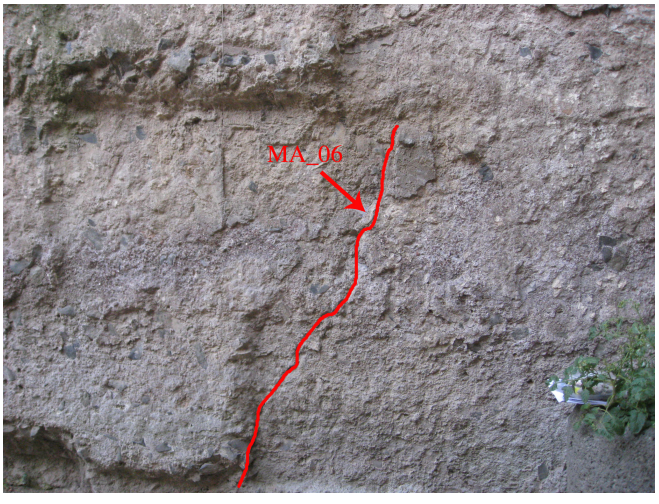
Il campione sembrerebbe inserito all'interno di una lacuna "storicizzata" ossia stuccata con malta cementizia e quindi, nella fase di "restauro precedente", ritenuta da salvare. Ogni elemento torna utile alla individuazione del percorso di studio; se la stuccatura, presumibilmente cementizia è "datante", si può ipotizzare la validità storica dell'intonaco ancora presente in quel punto. L'intonaco poggia sulla muratura, a *reticolatum*. Tutta la "lastra" risulta essere distaccata e l'intera porzione è fortemente degradata.



Campione MA_06 - MA_07 - MA_08

Parete dell'ambulacro. Veduta d'insieme della zona di prelievo dei campioni MA_06 - MA_07 - MA_08.





MA_06 - Porzione di intonaco su supporto murario in *opus reticulatum* di tufo.

Il campione MA_06 è stato prelevato in un punto che sembrerebbe appartenere ad una ripresa. La linea inclinata che corre da destra a sinistra potrebbe forse appartenere ad una lesione successivamente ripresa; il campione MA_06 sembra appartenere a questa "ricucitura".



MA_07 - Porzione di malta di finitura su supporto murario in *opus reticulatum* di tufo.

Il campione MA_07, che appartiene alla medesima parete di MA_06 e MA_08 è stato prelevato perché sembrerebbe appartenere ad un'altra fase. Il campione da una osservazione a vista sembrerebbe porzione di malta di finitura, quale ipotetica levigatura o rasatura, utile alla protezione della muratura. Elemento interessante è una sorta di incisione data a malta ancora non tirata, come a dimostrare una volontà di "regolarizzazione" della superficie di finitura in esame. La muratura sulla quale poggia questa malta non è affiancabile alla precedente.



MA_08 - Porzione di malta su supporto murario in *opus reticulatum* di tufo.

Il campione MA_08, è stato prelevato per meglio comprendere gli elementi costitutivi le malte del Mausoleo. Questa tipologia di malta sembra distribuirsi lungo un piano di giacitura identificabile per geometria, colore e composizione. Il campione è stato prelevato in un punto piuttosto decoeso, ed in prossimità di una rientranza.



Risultati delle analisi

I campioni prelevati di malta sono stati analizzati mediante:

1) Osservazione macroscopica in situ; in particolare, colore, struttura, aspetto superficiale, tecniche di lavorazione e patologie presenti;
2) Microscopia ottica. Con microscopio a luce polarizzata trasmessa e riflessa in grado di raggiungere approssimativamente 600 ingrandimenti;
3) Diffrattometria a raggi x (PHILLIPS PW-1710, Cu K_α radiation);
4) Microscopia a scansione elettronica (SEM, JEOL 6400) e microanalisi EDS (OXFORD ISIS 300);
5) Analisi chimiche con metodo *Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy* (ICP-AES): componenti maggiori, componenti minori e CO_2.

I risultati, riportati schematicamente nelle Tabelle 4.2.1 e 4.2.2, indicano concentrazioni simili di SiO_2 (23.42-36.07%) e CaO (14.81-22.32%) nei diversi campioni. Il solo campione MA_1A è caratterizzato da un'elevata percentuale di CaO e da un bassissimo tenore di SiO_2.

Le similitudini nella composizione sono confermate dall'analisi mineralogica e petrografica (diffrattometria ai raggi X e microscopio ottico): tutti i campioni, ad eccezione di MA_1A, contengono principalmente calcite e analcime (leucite analcimizzata), pirosseno monoclino e gesso, quale minerale secondario e, a livello accessorio,

fillosilicati e leucite. Picchi caratteristici del quarzo sono stati rilevati nel solo campione MA_1B.

Sono state inoltre distinte pozzolane con caratteristiche diverse: i campioni MA_2 e MA_4 presentano residui di leucite analcimizzata, mentre le malte MA_5 e MA_7 sono del tutto prive di cristalli scheletrici, di originaria leucite.

Le malte campionate sono state raggruppate in base alla concentrazione di CO_2. Sono stati distinti quattro gruppi:

f. *Quantitativo elevato di CO_2*. Le malte appartenenti a questo gruppo hanno tenori simili di SiO_2 (31.4-32.5%) e di CaO (19.33-20.69%) ed un elevato quantitativo di CO_2 rispetto agli altri campioni (9.49-11.3%). Appartengono a questo gruppo i campioni MA_5 e MA_6. Entrambi i campioni contengono clasti con solfato di bario al contorno (Figura 4.2.2), questo potrebbe indicare la presenza di pitture murarie oppure, più probabilmente, interventi di restauro precedenti il campionamento.

g. *Basso quantitativo di CO_2*. Le percentuali rilevate di SiO_2 (30.58-30.97%) e di CaO (14.81-15.37%) sono molto simili a quelle del gruppo a), mentre il tenore di CO_2 è del 3.27-4.03%. Le malte che appartengono a questo gruppo sono MA_4 e MA_7.

h. *Percentuali di SiO_2 e CaO simili, concentrazione media di CO_2*. Appartengono a questo gruppo la maggior parte dei campioni: MA_1B, MA_2B, MA_3 int e MA_3 ext.

i. *Predominanza di CaO e bassissimo tenore di SiO_2*. Appartengono a questo gruppo i campioni MA_1A e MA_2A, malte di finitura

costituite da inerti di calcite e legante costituito da calcite e gesso (Figura 4.2.2) in quantità esigue, come si deduce dal diagramma triangolare di Figura 4.2.1 (simbolo: diamante nero).

L'esiguo quantitativo raccolto di MA_8 non ha permesso di caratterizzare e classificare la malta.

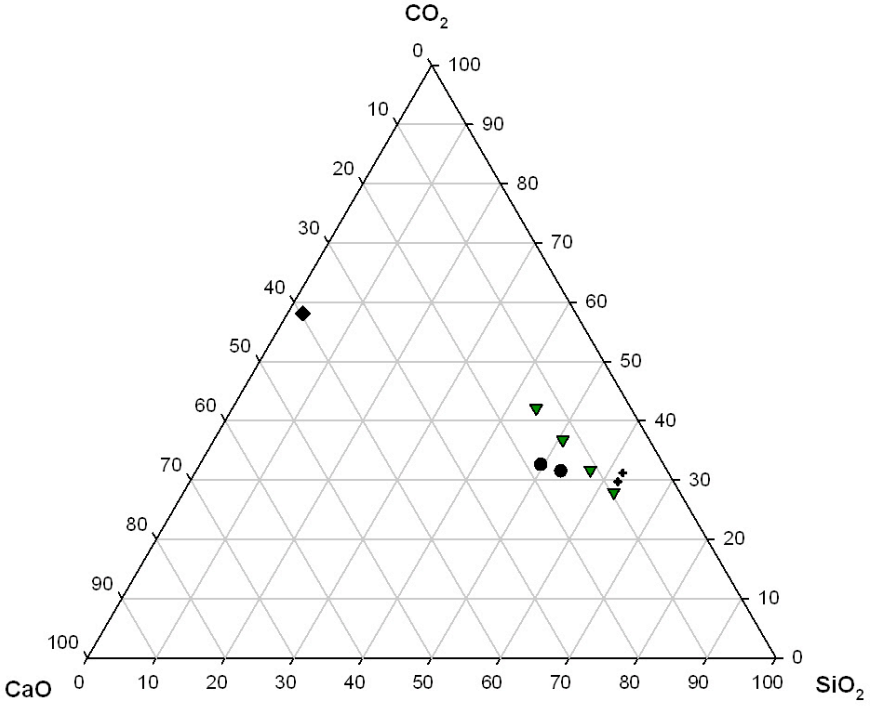


Figura 4.2.1. Diagramma triangolare CO_2-CaO-SiO_2 (%wt). La suddivisione in gruppi delle malte analizzate è ben evidente. Simboli: cerchio nero, gruppo a; croce, gruppo b; triangolo verde, gruppo c; diamante nero, gruppo d.

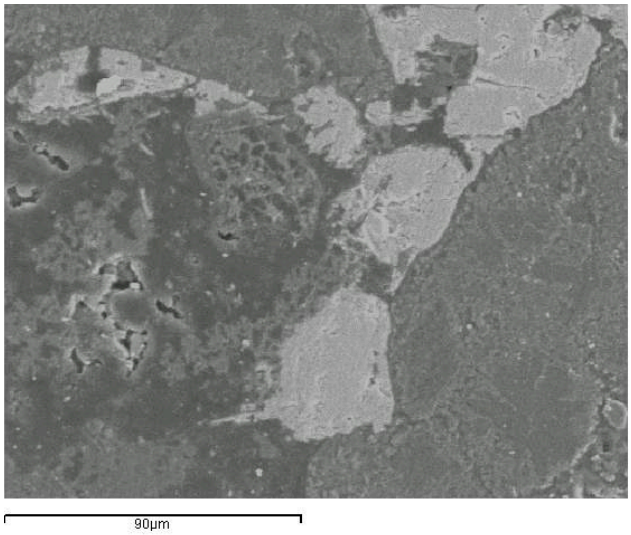


Figura 4.2.2. Immagine al microscopio elettronico (elettroni retrodiffusi) di una porzione del campione di malta MA_6. In grigio chiaro sono evidenti i cristalli di solfato di bario a fianco di un inerte pozzolanico (grigio scuro a sinistra).

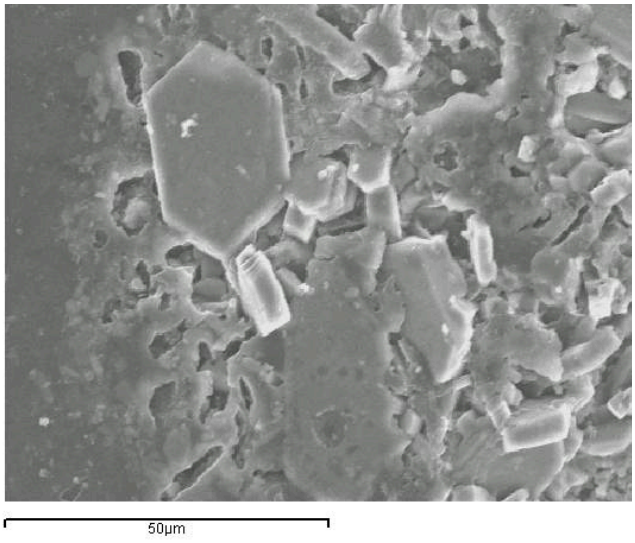


Figura 4.2.3. Immagine al microscopio elettronico (elettroni retrodiffusi) di una porzione del campione di malta MA_2A. Cristalli esagonali e aciculari di gesso.

Tabella 4.2.1. Risultati della diffrattometria a raggi x, del microscopio ottico e indice del colore delle malte analizzate.

	COLORE	XRD	ANALISI OTTICA		DIM. (mm)
			AGGREGATO	LEGANTE	
MA_1 A	N 9	**Cal,** Gy	clasti di calcite con abito cristallino proprio anche di grosse dimensioni	carbonatico	2
MA_1 B	10 R 6/2	**Cal, Gy**, An, Qtz, *Pxm, Phy*	Clasti di calcite, quarzo e piccoli pirosseni.	carbonatico	3
MA_2 B	10 R 6/2	**Cal,** Gy, An, *Pxm*	Malta con clasti di vulcaniti (molta leucite), pirosseni e pozzolana con pochi residui di analcime; (MA_2 A) intonaco con clasti di calcite e clasti di marmo	carbonatico	2
MA_3 int	10 YR 6/2	**Cal**, An, Pxm, Gy			
MA_3 est	10 YR 6/2	**Cal,** An, Pxm, Gy	Clasti di calcite, pirosseni e pozzolana con pochi residui di analcime.	carbonatico	5
MA_4	10 YR 4/2	Cal, An, Gy, *Pxm*, *Phy*	Pirosseni di grosse dimensioni (?apatite), pozzolana con pochi residui di analcime	carbonatico	5
MA_5	5 YR 6/1	**Cal, An**, Pxm, *Gy, Phy*	Grossi clasti di carbonati, pirosseni, pozzolana prive di cristalli scheletrici	carbonatico	5

	COLORE	XRD	ANALISI OTTICA		DIM. (mm)
MA_6	5 YR 7/2	**Cal, Pxm,** An, *Gy, Le*	Grossi clasti di carbonati, pirosseni, pozzolana prive di cristalli scheletrici, clasti di leucite	carbonatico	2
MA_7	10 YR 6/2	**An**, Cal, Gy, *Le, Phy*	Pirosseni, pozzolana prive di cristalli scheletrici	carbonatico	3

Indice dei colori di Goddard et al., 1984. An = analcime, Cal = calcite, Gy = gesso, Phy = phyllosilicates, Pl = plagioclasio, Pxm= pirosseno monoclino, Qtz = quarzo. **Grassetto** = minerale principale, normale = minerale secondario, *corsivo* = minerale accessorio.

Tabella 4.2.2. Composizione chimica delle malte analizzate.

	SiO2	Al2O3	Fe2O3(T)	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	LOI	Total	Ba	Sr	Y	Sc	Zr	Be	V	CO2
MAUSOLEO DI AUGUSTO																				
MA-1-A	2,01	0,49	0,21	0,01	0,34	52,2	0,4	0,15	0,018	0,02	40,88	96,71	107	663	2	< 1	10	< 1	9	35,6
MA-1-B	23,42	7,74	4,48	0,085	2,23	22,3	2,99	1,24	0,426	0,34	24,39	89,67	1148	1241	24	6	218	7	134	7,3
MA-2-B	27,57	9,16	5,43	0,102	2,44	20	2,92	1,23	0,483	0,4	22,95	92,7	1252	1182	25	7	267	9	157	6,83
MA-3 INTERNO	36,07	11,31	6,93	0,138	3,02	16,1	2,61	1,75	0,632	0,54	17,19	96,32	1106	1134	32	10	340	10	203	5,52
MA-3 EXTERNO	34,05	10,93	6,63	0,127	2,92	18,9	2,4	1,33	0,611	0,46	20,04	98,36	1792	1187	30	9	305	10	185	6,6
MA-4	30,58	9,69	6,19	0,123	3,07	15,4	3,03	1,06	0,557	0,43	30,79	100,9	494	1395	29	8	286	10	197	3,27
MA-5	31,4	9,99	6,39	0,127	2,93	20,7	3,49	1,65	0,57	0,48	22,68	100,4	963	1050	28	8	287	9	180	11,3
MA-6	32,5	10,25	6,52	0,127	2,97	19,3	3,08	2,24	0,589	0,52	22,07	100,2	1400	1132	30	9	298	9	180	9,49
MA-7	30,97	10,87	5,41	0,121	2,26	14,8	2,95	3,55	0,489	0,31	26,86	98,6	2100	1016	24	7	269	9	162	4,03

Fe2O3 (T) = Fe totale come Fe2O3; L.O.I. = *loss on ignition* a 1100°C meno CO2.

4.3. *Lo studio delle malte carolinge a Roma nel titolo dei Santissimi Quattro Coronati e nella basilica di S. Francesca Romana*

La caratterizzazione delle malte carolinge appartenenti al titolo dei SS. Quattro Coronati e alla basilica di S. Francesca Romana a Roma fa parte in un progetto più ampio di studio, condotto dal gruppo interdisciplinare di ricerca supervisionato dal professor Giovanni Carbonara del Dipartimento di Storia dell'Architettura, Restauro e Conservazione dei Beni Architettonici dell'Università "La Sapienza" di Roma, sulla diffusione e il significato dell'*opus quadratum* a Roma nei secoli VIII e IX. Per un approfondimento storico sull'argomento si rimanda al saggio riportato in Appendice 4.3.A.

L'*opus quadratum* carolingio è una tipologia di muratura ben definita che presenta alcune caratteristiche, quali:

- l'uso esclusivo di blocchi di tufo quasi sempre di recupero;
- la messa in opera poco accurata dei blocchi, con piani di posa irregolari e ondulati;
- malta abbondante e in prevalenza di colore violaceo per la presenza di pozzolana rossa;
- raramente veniva usato da solo. In genere si trova a fianco di murature con cortine miste di laterizi e tufelli (VIII secolo) oppure con soli laterizi (IX secolo).

La data di inizio dell'impiego di questa tipologia muraria non è certa, così come non è noto il momento in cui questa pratica venne abbandonata anche se tale momento sembra coincidere con la fine del pontificato di Leone IV (847-855); con la sua morte termina la grande stagione costruttiva della Roma carolingia.

Per questa ragione sono stati presi in esame due edifici di Roma costruiti sotto il pontificato di Leone IV: Santa Maria Nova (S. Francesca Romana) e il titolo dei SS. Quattro Coronati.

Del primo, all'interno di alcune tombe, furono trovate fondazioni in blocchi di tufo. L'opera più importante invece fu la ricostruzione del titolo dei SS. Quattro Coronati: la nuova basilica aveva tre navate con oratori sporgenti, una cripta semilunare ed era preceduta da un monumentale quadriportico

Il muro nord di sostruzione del quadriportico (locale n. 7 in Fig. 4.3.2) è realizzato con opus quadratum sormontato da un cortina laterizia a corsi ondulati. Anche le sostruzioni della residenza sono realizzate con la stessa tecnica che mostra cinque filari di blocchi sulla parete nord: sotto il rozzo muro in mattoni che fodera questo lato della residenza, a contatto col terreno, si intravedono i blocchi di tufo del IX secolo; del muro est invece sono visibili all'interno di alcuni ambienti addossati i due filari di blocchi più alti, fra i quali si insinua la cortina laterizia. La restante parte della sostruzione che rimane oggi visibile dalla strada (locali n. 24 e 16 in Fig. 4.3.2) mostra un uniforme cortina laterizia, in cui alla base sono inseriti blocchi di tufo disposti in maniera irregolare e sormontati da archi di scarico in laterizi di recupero.

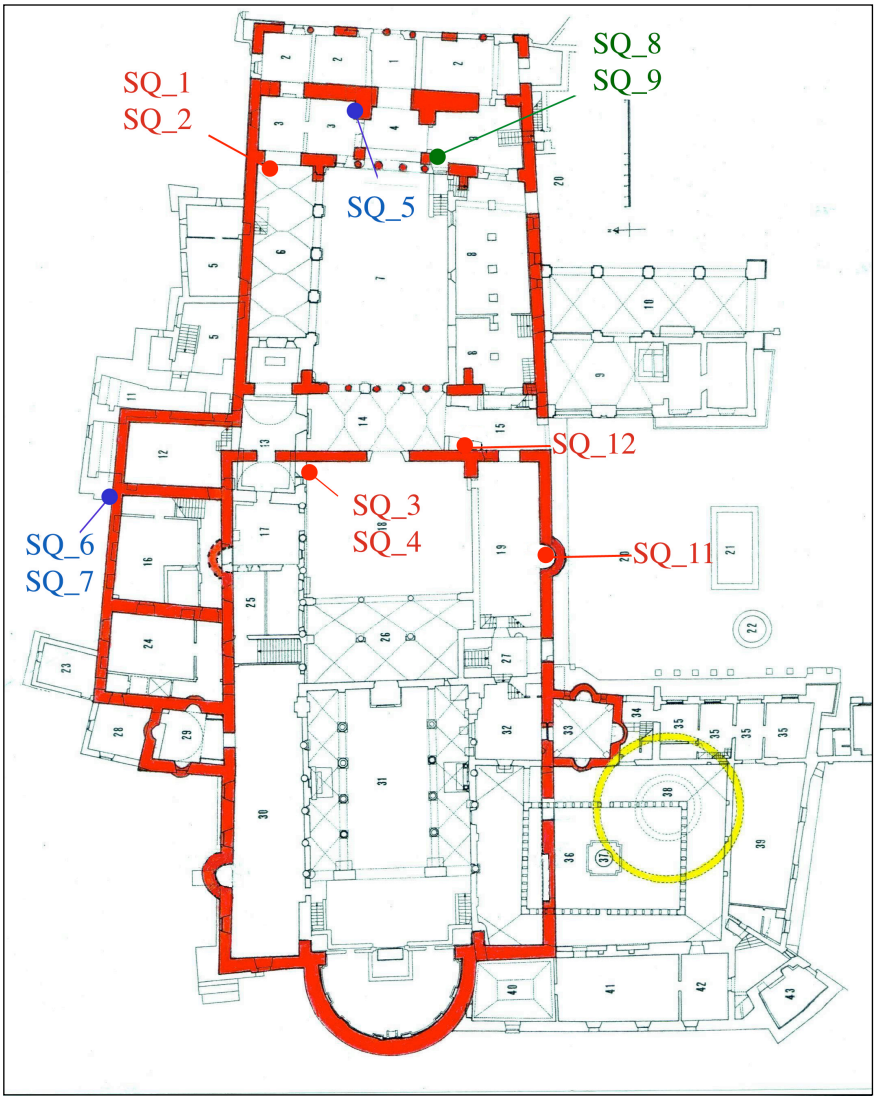


Figura 4.3.2. Pianta del titolo dei SS. Quattro Coronati (Roma). Localizzazione dei punti di prelievo. In rosso sono segnati i campioni prelevati al piano terra, in blu al piano interrato, in verde al piano superiore della torre.

L'obiettivo dello studio delle malte carolinge, sia per la basilica di S. Francesca Romana sia per i SS. Quattro Coronati, era di evidenziare caratteristiche simili dei materiali analizzati per fornire conferme o smentite sul periodo di costruzione e sulle caratteristiche della tecnica muraria impiegata. Per questo motivo sono state campionate le zone che, da indagini storico-documentali, risultano essere state edificate in epoca carolingia durante il pontificato di Leone IV. Le murature studiate sono costituite da blocchi di tufo a *opus quadratum* oppure da laterizi e malta in grossi spessori.

Tabella 4.3.1. Elenco dei campioni prelevati (Fig. 4.3.2.)

EDIFICIO	CAMPIONE	TIPOLOGIA
SS. Quattro Coronati	*SSA_1*	Intonaco a calce
	SSA_2	Malta di calce
	SSA_3	Malta di calce
	SSA_4	Malta di calce
	SSA_5	Malta di calce
	SSA_6	Malta di calce
	SSA_7	Malta di calce
	SSA_8	Intonaco a calce
	SSA_9	Malta di calce
	SSA_11	Intonaco a calce
	SSA_12	Intonaco a calce
S. Francesca Romana	*SFR_10*	Malta di calce

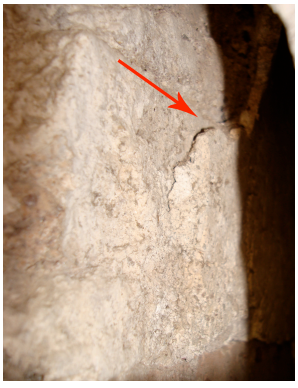
Campioni SSA_1 e SSA_2

Piedritto dell'arco del primo cortile, parete ovest: prelievo di intonaco (SSA_1) e malta (SSA_2)

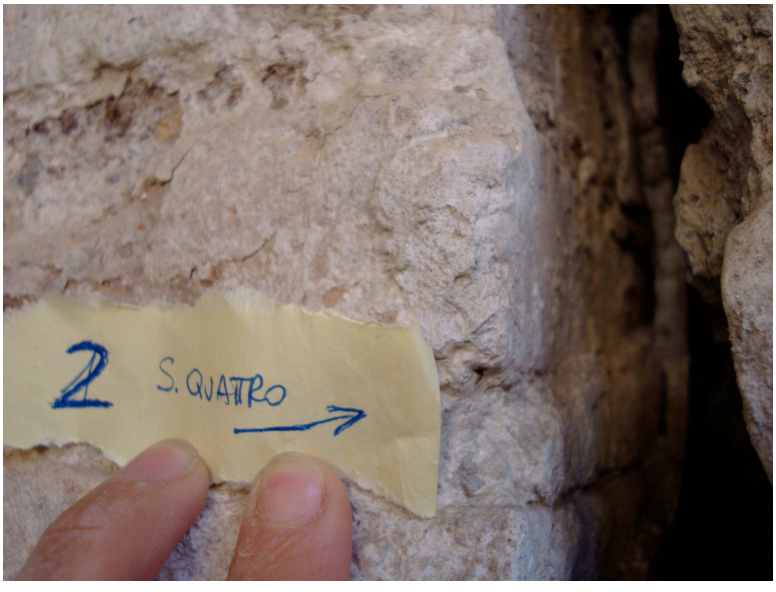


SSA_1 - intonaco di epoca carolingia su muratura in laterizi pieni e malta di calce





SSA_2 - malta di calce carolingia in muratura di laterizi pieni.



Campione SSA_3

Parete orientale della navata centrale della basilica carolingia: prelievo di malta (SSA_3)



SSA_3 - malta carolingia su parete in laterizi pieni



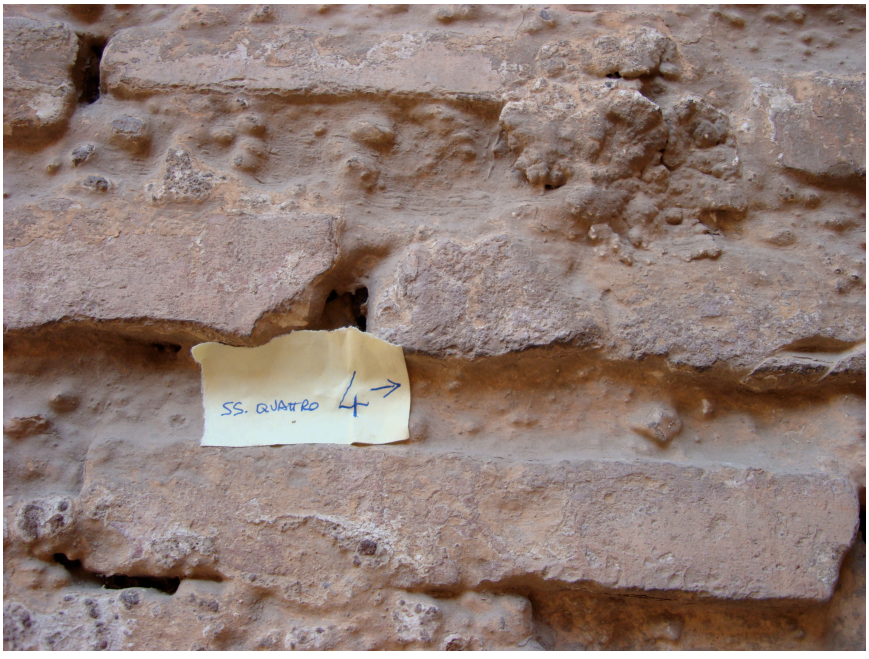


Campione SSA_4

Parete nord della navata centrale della basilica carolingia: malta carolingia (SSA_4)



SSA_4 - malta carolingia all'interno di una muratura in laterizi pieni



Campione SSA_5

Ambienti ricavati nel braccio est del quadriportico carolingio (grottoni): prelievo di malta (SSA_5)

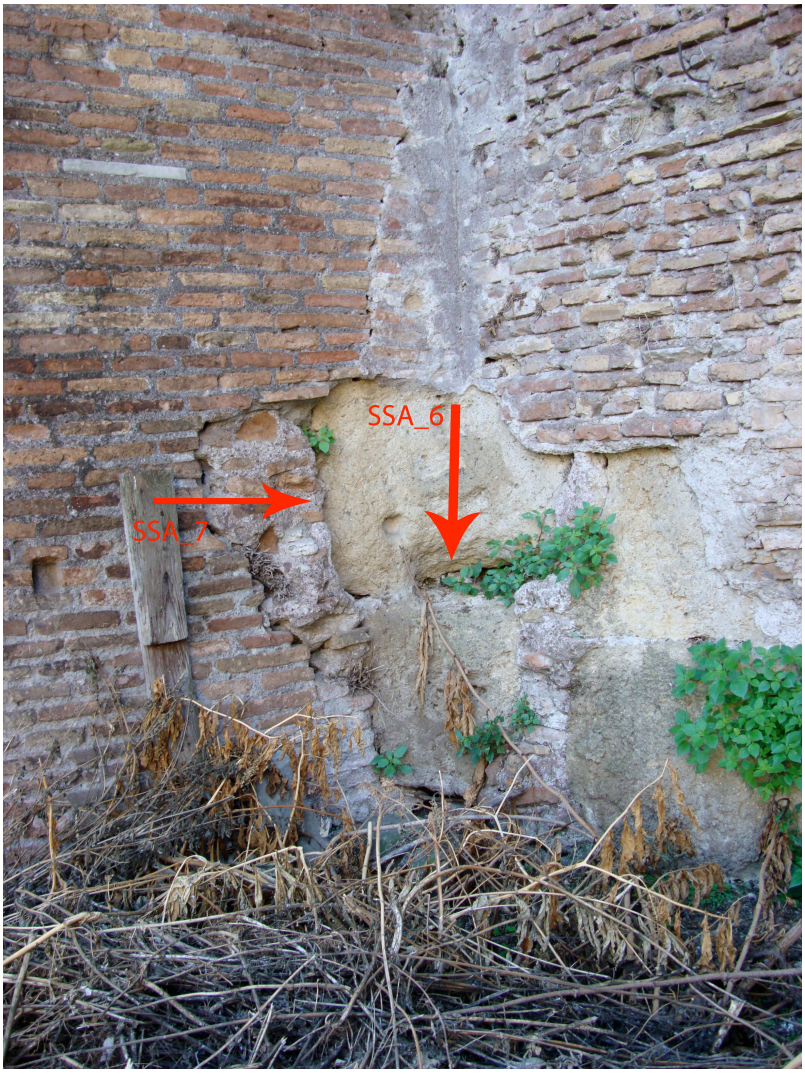


Campione SSA_5: malta carolingia di riempimento in muratura di blocchi di tufo squadrati (opus quadratum)

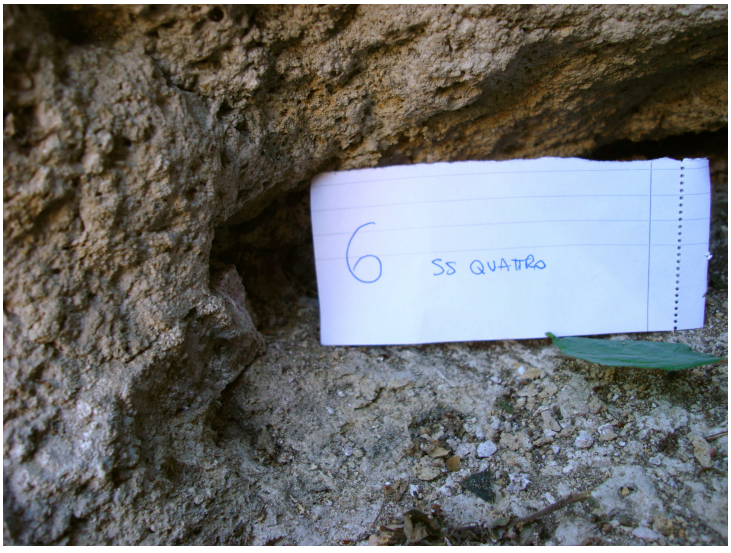


Campione SSA_6 e SSA_7

Parete esterna nord dell'edificio: malte carolinge prelevate tra i blocchi di tufo (SSA_6) e tra i mattoni (SSA_7)



SSA_6 - malta carolingia prelevata tra i blocchi di tufo



SSA_7 - malta di riempimento tra la muratura in mattoni e i blocchi di tufo



Campione SSA_8 e SSA_9

Pilastro della torre carolingia: intonaco carolingio steso sopra ai mattoni e alla malta (SSA_8) malta carolingia (SSA_9)



SSA_8 intonaco carolingio su muratura esterna in laterizi pieni



SSA_9 malta di calce carolingia in muratura di laterizi pieni



Campione SSA_11

Nicchia/abside che si apriva sulla navata sinistra: intonaco carolingio steso sopra ai mattoni e a pietre (SSA_11).



SSA_11 intonaco carolingio su muratura interna della navata sinistra della chiesa in laterizi pieni

---

Il campione era staccato dal supporto, ma conservato grazie alla tamponatura della nicchia. Sono visibili tracce di colore.



Campione SSA_12

Facciata esterna della basilica carolingia di Leone IV (all'interno, sotto il tetto del quadriportico): intonaco carolingio steso sopra ai mattoni e a pietre (SSA_12).



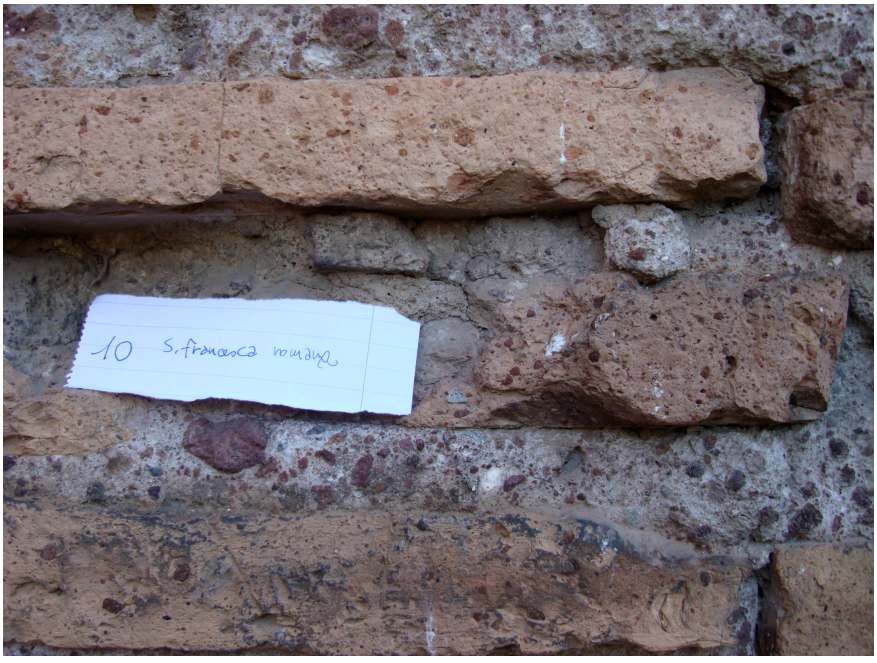
Si è conservato perché finito nel rinfianco della volta costruita nel 1632, sopra il braccio di quadriportico aderente alla facciata. Messo in luce nel 1995 da lavori della soprintendenza (oggi ricoperto per sempre). L'intonaco era finito a pigmento, si intravedevano tracce di un disegno geometrico giallo.

Campione SFR_10

Parete nord esterna della chiesa: malta carolingia



SFR_10 malta di calce carolingia in muratura esterna di laterizi pieni



Risultati delle analisi

Sono stati prelevati campioni di malta e intonaco analizzati mediante:

1) Osservazione macroscopica in situ; in particolare, colore, struttura, aspetto superficiale, tecniche di lavorazione e patologie presenti;
2) Microscopia ottica. Con microscopio a luce polarizzata trasmessa e riflessa in grado di raggiungere approssimativamente 600 ingrandimenti;
3) Diffrattometria a raggi x (PHILLIPS PW-1710, Cu K_α radiation);
4) Microscopia a scansione elettronica (SEM, JEOL 6400) e microanalisi EDS (OXFORD ISIS 300);
5) Analisi chimiche con metodo *Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy* (ICP-AES): componenti maggiori, componenti minori e CO_2.

Da un punto di vista compositivo le malte campionate sono risultate molto simili: le due malte di finitura SQ_1 e SQ_9 sono identiche per morfologia e composizione chimica; le altre, dall'analisi ottica, chimica e diffrattometrica, sono risultate molto simili. Alcuni campioni contengono gesso, derivante con tutta probabilità dalla solfatazione del carbonato di calcio.

Nell'impasto delle malte sono distribuiti uniformemente clasti di pozzolana al cui interno sono contenuti cristalli scheletrici di leucite analcimizzata (Figura 4.3.3), cristalli di leucite e, nel campione SQ_2, clasti di leucite cribrosa.

Le similitudini confermano la contemporaneità degli interventi, durante il pontificato di Leone IV, nella costruzione del titolo dei SS.Quattro Coronati a Roma e nella basilica di S. Francesca Romana; la malta di quest'ultima si differenzia dalle altre per una maggiore serialità granulometrica degli inerti.

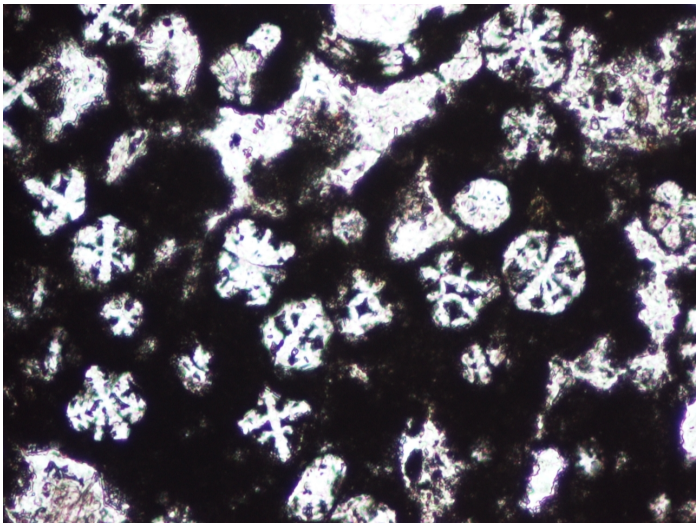


Figura 4.3.3. Campione SQ_9. Cristalli scheletrici di analcime (originaria leucite), a diverso sviluppo, presenti all'interno di un clasto pozzolanico.

I risultati delle analisi sono riportati schematicamente nelle Tabelle 4.3.2 4.3.3. Le malte sono state suddivise in 3 gruppi:

f. *CaO e moderata concentrazione di SiO_2*. In questo gruppo la quantità di SiO_2 corrisponde al 11.03-14.6% wt e MgO intorno al 1.18-1.48%. A questo gruppo appartengono i campioni SQ_1 e SQ_8 eterogenei

per caratteristiche mineralogiche degli aggregati e del legante. Entrambi i campioni contengono inoltre bassissimi tenori di K_2O e ossidi/idrossidi di ferro. Il diagramma di Figura 4.3.4 indica una bassa percentuale di gesso di neoformazione presente nei campioni.

g. *Dominante SiO_2 e CaO (in quantità decrescente)*. Questo gruppo ha un'alta concentrazione di SiO_2 (30.36-33.71% wt). Inoltre il campione SQ_4 possiede un elevato tenore di K_2O, pari a 4.29% wt. Il gruppo include i campioni SQ_2, SQ_4, SQ_6.

h. *Dominante SiO_2, CaO e gesso (in quantità decrescente)*. Questo gruppo è assimilabile per composizione mineralogica e chimica al gruppo b), i campioni si differenziano per la presenza di gesso, probabilmente di neoformazione. Il campione SQ_3, così come il campione SQ_4 del gruppo b), possiede un elevato tenore di K_2O (3.68% wt) rispetto agli altri campioni. Appartengono a questo gruppo le malte SQ_3, SQ_5, SQ_7, SQ_9 e SF_10.

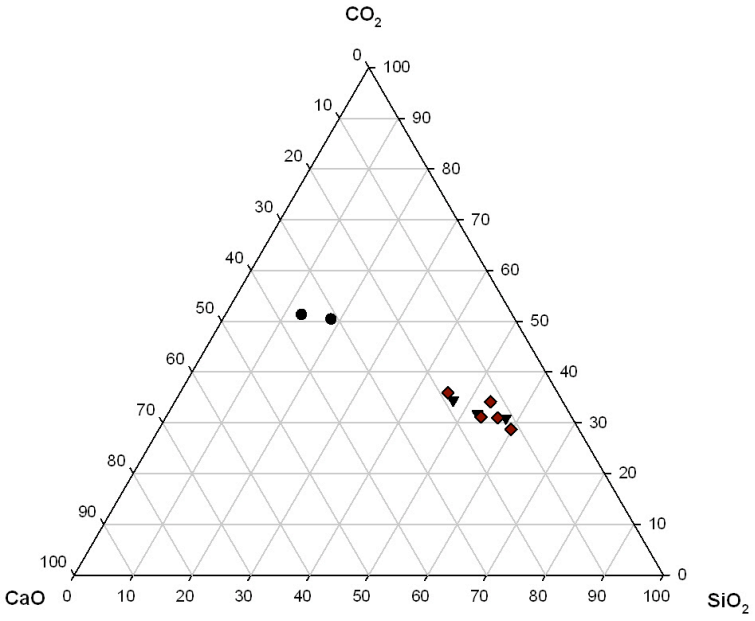


Figura 4.3.4. Diagramma triangolare CO_2-CaO-SiO_2 (%wt). Le differenze tra i gruppi b) e c) non sono chiaramente rilevabili, infatti il contenuto di CaO e SiO_2 è il medesimo ma si differenziano per la presenza di gesso. Simboli: cerchio, gruppo a; triangolo, gruppo b; rombo rosso, gruppo c.

Tabella 4.3.2. Risultati della diffrattometria a raggi x, del microscopio ottico e indice del colore delle malte analizzate.

	COLORE	XRD	ANALISI OTTICA		DIM. (mm)
			AGGREGATO	LEGANTE	
SQ_1	5 R 8/2	**Cal**, An, *MA*	Poco inerte, clasti con cristalli scheletrici, frammenti carbonatici e pozzolanici	carbonatico	3,5
SQ_2	10 R 6/2	**Cal,** An, Pxm, *MA*	Cristalli scheletrici all'interno dei grani di pozzolana, pirosseni rari, clasti di leucite cribrosa (corona di inclusioni)	carbonati e leuciti	3
SQ_3	5 YR 6/1	**Cal, Pxm,** An, Le, *Gy, MA*	Cristalli scheletrici, fespatoidi e miche all'interno dei grani di pozzolana, clasti di leucite, pirosseni	carbonatico	5
SQ_4	10 R 6/2	**Cal,** An, Pxm, Le	Cristalli scheletrici all'interno dei grani di pozzolana, pirosseni ricchi di ferro (clinopirosseni)	carbonatico	2
SQ_5	5 R 6/2	**Cal,** An, Pxm, *Gy, Le, MA*	Cristalli scheletrici all'interno dei grani di pozzolana, pirosseni, leucite	carbonatico	4
SQ_6	5 R 6/2	**Cal,** Pxm, An, *Le, MA*	Frammenti litici con leucite, clasti pozzolanici con molti cristalli aciculari scheletrici	carbonatico	9

	COLORE	XRD	ANALISI OTTICA		DIM. (mm)
SQ_7	5 R 6/2	**Cal,** Pxm, An, *Le, Gy, MA*	Cristalli scheletrici all'interno dei grani di pozzolana, pirosseni, leucite	carbonatico	12
SQ_8	5 R 8/2	**Cal,** Gy, An, *Qtz, MA*	Cristalli scheletrici all'interno dei grani di pozzolana, pirosseni, leucite	carbonatico	4
SQ_9	5 YR 6/1	**Cal,** An, Pxm, *Le, Gy*	Clasti pozzolanici con cristalli scheletrici in gran quantità	carbonatico	9
SF_10	5 R 6/2	**Cal, Pxm, An,** *Le, Gy, MA*	Cristalli scheletrici e miche alterata all'interno dei grani di pozzolana, clasti di leucite, pirosseni, frammenti di rocce. Granulometria più seriata rispetto alle altre.	carbonatico	8

Indice dei colori di Goddard et al., 1984. An = analcime, Cal = calcite, Gy = gesso, Phy = phyllosilicates, Le= leucite, MA= minerali argillosi, Pxm= pirosseno monoclino. **Grassetto** = minerale principale, normale = minerale secondario, *corsivo* = minerale accessorio.

Tabella 4.3.3. Composizione chimica delle malte analizzate.

	SiO2	Al2O3	Fe2O3(T)	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	LOI	Total	Ba	Sr	Y	Sc	Zr	Be	V	CO2
SS. QUATTRO CORONATI																				
SQ-1	11,03	4,02	2,3	0,048	1,18	43,9	1,02	0,5	0,215	0,24	36,29	100,8	585	838	11	3	107	5	56	30,6
SQ-2	30,36	10,56	6,45	0,123	3,11	22,2	2,76	1,35	0,599	0,55	22,23	100,3	2988	1138	30	8	302	10	182	11,9
SQ-3	30,03	10,17	6,14	0,111	2,8	23,7	1,4	3,68	0,568	0,5	21,26	100,3	1815	1149	29	8	289	10	172	12,3
SQ-4	33,36	11,87	7,21	0,133	3,01	20,1	1,39	4,29	0,658	0,61	16,54	99,2	2028	1182	33	9	341	12	199	9,95
SQ-5	32,38	11,09	6,6	0,124	2,94	17,8	2,9	1,12	0,608	0,52	23,59	99,66	1955	1393	30	8	313	11	180	7,24
SQ-6	33,71	11,26	6,93	0,133	3,3	18	2,8	1,39	0,639	0,57	21,52	100,3	1333	1222	32	9	333	12	183	6,59
SQ-7	29,32	9,78	6,01	0,114	3,01	18,7	2,89	1,33	0,56	0,49	27,59	99,78	1511	1226	28	8	284	10	161	6,73
SQ-8	14,6	4,93	2,96	0,059	1,48	40,1	0,64	0,44	0,275	0,24	32	97,73	718	817	14	4	144	6	88	24,8
SQ-9	34,13	11,84	7,05	0,157	2,94	19,9	2,21	1,49	0,659	0,56	18,48	99,43	2505	1034	33	10	338	11	199	9,8

Fe2O3 (T) = Fe totale come Fe2O3; L.O.I. = *loss on ignition* a 1100°C meno CO2.

APPENDICE 4.3.A.

Notazioni storiche

L'opus quadratum a Roma nei secoli VIII e IX

Tra la seconda metà dell'VIII secolo e la prima metà del IX, durante la cosiddetta età carolingia, a Roma gli edifici furono costruiti utilizzando per lo più blocchi di tufo di grandi dimensioni, sia per realizzare un vero e proprio *opus quadratum*, sia come corsi o elementi isolati inseriti in murature di altra tipologia (per livellare piani di fondazione, per rafforzare punti particolari della struttura, etc.)[i].

Rispetto ad analoghe murature di età romana, l'*opus quadratum* carolingio presenta alcune caratteristiche, quali:

- l'uso esclusivo di blocchi di tufo; è plausibile che la scelta di questo materiale, rispetto al travertino e al marmo già impiegati in età antica per questo tipo di muratura, sia stata dettata non solo dalla maggior quantità disponibile, ma anche dal peso ridotto che rendeva i blocchi più facili da manovrare;
- I blocchi sono, almeno all'apparenza, sempre di recupero. L'analisi delle strutture ha permesso di rivelare origini varie, dopotutto la muratura in blocchi tufacei è stata usata a Roma per un lungo periodo di tempo che va dall'età arcaica a tutto il II secolo d.C. Sembra che i blocchi, una volta recuperati, non subissero nuove lavorazioni prima della rimessa in opera, come indicano sia le differenza dimensionali, sia gli spigoli spesso scheggiati o danneggiati dalle operazioni di trasporto. Pertanto ai fini della datazione delle strutture l'analisi delle dimensioni dei blocchi ha un'importanza relativa[ii];
- Una delle caratteristiche più significative dell'*opus quadratum* carolingio è la messa in opera poco accurata dei blocchi. I piani di posa

non seguono un andamento lineare orizzontale, ma sono irregolari e ondulati; spesso i singoli blocchi non sono a piombo, né disposti parallelamente alla superficie del muro; gli interstizi tra i blocchi sono spesso colmati con zeppe di mattoni. La malta è abbondante e in prevalenza di colore violaceo per la presenza di pozzolana rossa;
- In alcuni casi i blocchi costituiscono l'intera struttura, ma per grandi spessore rimane incerto se il nucleo sia sempre composto da blocchi o da un impasto cementizia, così come avveniva in età romana;
- L'*opus quadratum* carolingio raramente veniva usato da solo. In genere si accompagna a murature con cortine miste di laterizi e tuteli (VIII secolo) oppure con soli laterizi (IX secolo). Anche le cortine sono fatte con materiali di recupero e posato in opera con tessiture irregolari e caotiche. Il passaggio da una tipologia muraria ad un'altra presenta varie soluzioni: una semplice sovrapposizione secondo una linea continua oppure un diradamento dei blocchi tra cui sono interposti dei laterizi con funzione di ammorsatura.

Non sappiamo se nella città l'uso di questa tipologia muraria fosse diffuso già in un periodo antecedente all'età post-classica. Nei primi secolo dell'alto medioevo, infatti, l'attività edilizia a Roma fu abbastanza ridotta e i pochi edifici rimasti non mostrano l'uso di blocchi, tranne qualche rara eccezione[iii].
Non è noto con esattezza quando questa pratica edilizia così ben definita sia stata abbandonata e perché, ma tale momento sembra coincidere con

la fine del pontificato di Leone IV (847-855); con la sua morte termina la grande stagione costruttiva della Roma carolingia.

La serie pressoché ininterrotta di edifici in cui compare l'uso dei blocchi di tufo comincia nella seconda metà dell'IVII secolo con le chiese di S. Angelo in Pescheria (755 o 770) e di S. Silvestro *in Capite* (757-767). In entrambe le costruzioni sono stati trovati filari di blocchi di dimensioni variabili per altezza e per lunghezza, alcuni anche dell'ordine dei 70-110 cm.

A papa Adriano I (771-775) spettano numerosi interventi in cui ricorre l'uso dei grandi blocchi: la ricostruzione della basilica di S. Maria in Cosmedin, in cui furono riutilizzati i blocchi di un *maximum monumentum de Tubertino tufos*; il restauro di S. Lorenzo in Lucina; il rinforzo dell'argine del Tevere; il restauro dell'acquedotto Claudio e Iovio (l'attuale Alessandrino).

Anche a papa Leone III (795-816) sono attribuiti numerosi interventi in cui ricorre l'uso dei blocchi tufacei: nei SS. Nereo e Achilleo; in S. Stefano degli Abissini; nella costruzione di S. Pellegrino in Naumachia e di S. Susanna. Mentre a Gregorio IV (827-844) si deve la ricostruzione della basilica di S. Marco.

La chiesa di S. Martino ai Monti, iniziata da Sergio II, fu completata da Leone IV, promotore di numerose altre imprese edilizie in cui ricorre l'uso dei blocchi di tufo.

Nella zona anteriore di Santa Maria Nova (S. Francesca Romana), all'interno di alcune tombe, furono trovate fondazioni in blocchi di tufo.

La principale costruzione religiosa intrapresa da Leone IV fu senza

dubbio la ricostruzione del titolo dei SS. Quattro Coronati: la nuova basilica fu dotata di un quadriportico con un portico anteriore e di una residenza per il clero, in tutte queste strutture sono presenti blocchi di tufo usati in modo differenziato.

Ai papi altomedievali sono attribuiti anche numerosi interventi di restauro delle Mura Aureliane, in prevalenza individuabili nel tratto sud-sud/est, dove sono spesso presenti blocchi tufacei usati in modo vario.

E' difficile collegare gli interventi ai singoli papi: per il periodo di cui questo studio si occupa sono testimoniati restauri di Adriano I e Leone IV. In particolare, lo spazio dedicato a quest'ultimo per la descrizione degli interventi sul *Liber Pontificalis*, lascia supporre che molte delle strutture individuate risalgano proprio a Leone IV.

A Roma esistono numerosi altri esempi di opus quadratum di datazione incerta, ma riconducibili all'altomedioevo, che testimoniano un uso della tecnica al di fuori della committenza papale e per strati sociali diversi anche se comunque elevati. Ben radicato fu dunque l'uso dei blocchi tufacei che in alcuni casi si tradusse in un vero *opus quadratum* nel periodo compreso tra la fine dell'VIII secolo e la prima metà del IX, quando con la morte di papa Leone IV terminò la grande stagione costruttiva della Roma carolingia.

La disomogeneità e la rozzezza delle caratteristiche costruttive, per quanto riportato nel *Liber Pontificalis*, sembra imputabile all'impiego di manodopera non specializzata chiamata appositamente dai territori di dominio papale o dall'Urbe, di differente formazione tecnica e di diseguale esperienza costruttiva. Il reclutamento massiccio di operai era

in uso anche per importanti imprese di architettura religiosa, quale ad esempio S. Maria in Cosmedin. Le costruzioni civili in questo periodo risultano per contro realizzate con una tecnica superiore rispetto a molte opere di committenza papale; i privati erano probabilmente costretti, al contrario del papa, a rivolgersi a operai di mestiere.

I motivi che spinsero all'uso dei blocchi tufacei in questo arco di tempo furono legati sia a ragioni tecniche, il facile recupero, il montaggio relativamente facile e rapido e la grande disponibilità di materiale; sia per ragioni simboliche, l'uso dei blocchi recuperati da monumenti romani ben corrispondeva all'idea di un *firmum fundamentum*, la forza visiva dell'*opus quadratum* poteva assumere il valore simbolico della rinnovata potenza di Roma antica, mito ricorrente dell'età carolingia.

[i] Le informazioni annotate sono parte di un progetto di ricerca condotto dal prof. Carbonara, insieme alla prof. Barelli, presso il Dipartimento di Storia dell'Architettura, Restauro e Conservazione dei Beni Architettonici dell'Università 'La Sapienza' di Roma:
Barelli L., Fabbri M.C., Asciutti M., *Lettura storico-tecnica di una muratura altomedievale: l'*opus quadratum *a Roma nei secoli VIII e IX*, in Fiorani D, Esposito D. (a cura di), *Tecniche costruttive dell'edilizia storica. Conoscere per conservare*, viella ed., Roma 2005, pp. 59-76.
Barelli L., *La diffusione e il significato dell'*opus quadratum *a Roma nei secoli VIII e IX*, in AA.VV., *Quaderni dell'Istituto di Storia dell'Architettura*, fascicolo 50 (2007), Bonsignori ed, Roma 2007, pp. 67-74.

[ii] Le dimensioni dei blocchi rispecchiano per lo più la metrica degli edifici di appartenenza e spesso coincidono con multipli del piede romano.

[iii] Le uniche due eccezioni forse riconducibili al VII secolo sono: l'abside aggiunta all'aula della *Curia Senatus* al Foro Romano, il cui spiccato è in blocchi di peperino e che potrebbe risalire alla trasformazione dell'edificio nella chiesa di S. Adriano avvenuta sotto Onorio I (625-638); un muro e la tamponatura di un'arcata entrambi in grossi blocchi di tufo situati nell'edificio adiacente alla chiesa di S. Lucia in Selci, anch'essa fondata da Onorio I. Cfr. Barelli L., *La diffusione e il significato dell'*opus quadratum *a Roma nei secoli VIII e IX*, in AA.VV., *Quaderni dell'Istituto di Storia dell'Architettura*, fascicolo 50 (2007), Bonsignori ed, Roma 2007, pp. 68.

4.4. *I laterizi e le malte farnesiane della fabbrica di S. Maria del Quartiere in Parma*[i]

Il paramento murario che costituisce la struttura della chiesa di Santa Maria del Quartiere è costituito da mattoni posati in modo irregolare per fascia, con alternanza di mattoni posati di testa e sfalsati. I molteplici interventi, che nel corso dei secoli hanno modificato la forma iniziale della fabbrica, sono ben riconoscibili nelle discontinuità della muratura (Fig. 4.4.1).

Sono stati analizzati i materiali costituenti le murature della chiesa (laterizi e malte) e le malte all'estradosso della cupola e all'interno del campanile. Differenze di età di realizzazione dell'opera sono state confermate dalle diverse caratteristiche petrografiche dei mattoni campionati: l'uno prelevato a Sud-Est, nella parete più antica dell'edificio; l'altro prelevato a Nord-Ovest, nell'addossato risalente con tutta probabilità al 1710.

I giunti e i letti di posa hanno spessore irregolare, con lacune frequenti e degradi talora marcati. A causa della presenza di strati eterogenei di malte -frutto di rappezzi puntuali effettuati nel paramento murario durante gli interventi di manutenzione sulle parti ammalorate- e delle modifiche apportate alla struttura non è facile identificare le malte più antiche.



Figura 4.4.1. Varietà tessiturale della muratura esterna in laterizio della chiesa (Nord-Ovest).

Sono stati effettuati prelievi casuali in diverse zone della muratura, in particolare nella parte bassa della parete Sud-Est, la più antica. I campioni sono stati caratterizzati petrograficamente utilizzando le seguenti tecniche analitiche:

- Osservazione macroscopica *in situ* dei mattoni e delle malte impiegate, in particolare colore, aspetto della superficie, metodo di lavorazione e degrado.

- Osservazione microscopica. Realizzata con un microscopio ottico da mineralogia che può raggiungere circa 600 ingrandimenti dotato di due

polarizzatori della luce. Esso consente di osservare i caratteri mineralogici di cotti e malte utilizzando sezioni sottili di campioni osservati a luce trasmessa o riflessa.

- Osservazione mediante diffrazione ai raggi X.
- Osservazioni al microscopio elettronico (SEM) accoppiato a sistema di microanalisi (EDS). Questa tecnica, integrata con la microscopia ottica, fornisce preziose indicazioni sui processi di alterazione a cui sono sottoposti i minerali a seguito dell'esposizione agli agenti atmosferici.

Tabella 4.4.1. - Mineralogia di malte e laterizi di Santa Maria del Quartiere (analisi in microscopia ottica, microscopia elettronica-EDS e diffrattometria di raggi X).

Campione	**Materiale**	**Posizione indicativa**	**Minerali***
S1a	malta	interno Nord-Ovest	**Cal**, Qtz, *Chl, Fls*
S1o	malta	interno Sud-Est	**Cal**, Qtz, *Chl ,Mu, Fls*
S1p	malta	interno campanile	**Cal**, Qtz, *Chl, K-fls*
S1ec	malta	esterno Nord-Ovest	**Cal**, **Qtz**, *Chl, Phl, K-fls, Plg, Mi*
S1e	malta	esterno Sud-Est	**Cal**, **Qtz**, *Chl, Fls, Mi, Fe-ox*
S1c	malta	estradosso cupola	**Cal**, Qtz, *Chl, Fls, K-fls*
S2c	malta	estradosso cupola	**Cal**, Qtz, *Chl, Dol*, *Fls*
S1mev	mattone	esterno Sud-Est	**Qtz**, K-fls, *Wol/Di, Bi, Mu, Tr?, Fe-ox, Mul?, Cal, Gl*
S1mea	mattone	esterno Nord-Ovest	**Qtz**, Fls, K-fls, *Mu, Bi, Di, Fe-ox, Cal, Mul?, Gl*

*In grassetto, minerale dominante; in carattere normale, minerale poco abbondante; in corsivo, minerale accessorio.

Sigle e formule chimiche schematiche dei minerali

Bi = mica biotite: $K(Fe, Mg)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

Cal = calcite: $Ca[CO_3]$

Chl = clorite: $(Mg,Al,Fe)_{12}[(Si,Al)_8O_{20}](OH)_{16}$

Di = Ca-clinopirosseno: $Ca(Mg,Fe)[Si_2O_6]$

Dol = dolomite: $CaMg[CO_3]_2$

Fe-ox = ossidi di ferro, prevalentemente ematite, Fe_2O_3

Fls = feldspati generici

Gl = porzioni vetrificate

K-fls = K-feldspato: $(K,Na)[AlSi_3O_8]$

Mi = miche generiche

Mu = mica muscovite/illite: $K_{1-x}Al_2[Al_{1-x}Si_{3+x}O_{10}](OH)_2$

Mul = mullite: $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ $0.17 \leq x \leq 0.59$

Phl = fillosilicati generici

Plg = Na-Ca-feldspato (plagioclasio): $Na_{1-x}Ca_x[Al_{1+x}Si_{3-x}O_8]$ $0 \leq x \leq 1$

Qtz = quarzo: SiO_2

Tr = tridimite: SiO_2

Wol = wollastonite: $Ca[SiO_3]$

Le malte

Le analisi mediante diffrazione di raggi X e l'osservazione al microscopio sono risultate molto utili per definire alcune tipologie di

malte presenti (Tab. 4.4.1). Tutti gli impasti sono caratterizzati da calcite quale legante prevalente e da aggregato formato soprattutto da quarzo e feldspati.

Particolare attenzione è stata prestata alle malte interposte tra i laterizi campionati. Il campione S1ec, proveniente dalla parete sud-est, è costituito da un'inerte a granulometria seriata (massima dimensione dei granuli 0.28 mm) con frammenti di calcite, quarzo -per lo più metamorfico-, frammenti di calcare e di rocce ultramafiche (peridotiti serpentinizzate), miche di piccole dimensioni, feldspati (plagioclasio e K-feldspato). Il legante carbonatico è molto compatto e presenta lievi interazioni con ricristallizzazione di fasi non identificabili disposte ai bordi dei frammenti di quarzo.

Il campione S1e, proveniente dalla parete nord-ovest, presenta un inerte a granulometria piuttosto costante (fino a 0.24 mm) con granuli di calcite, quarzo, feldspati, miche alterate e minerali molto ossidati non identificati. Il legante carbonatico è molto compatto e presenta sensibili interazioni con i cristalli di quarzo.

I giunti di malta sono in condizioni di considerevole degrado e lacunosi (malta assente o fortemente dilavata). Le cause sono da cercasi nei cicli di gelo e disgelo stagionali e nel processo di dissoluzione provocato dall'acqua piovana. La presenza di piccioni e piante infestanti ha sicuramente aggravato il degrado del manufatto (Fig. 4.4.2).



Figura 4.4.2. Lo stato avanzato del degrado di laterizi e giunti di malta, per lo più provocato da interazioni con l'acqua piovana e dai cicli stagionali di gelo e disgelo, è aggravato dalla presenza di piante infestanti cresciute su ampie zone di muratura.

I laterizi

L'estrema variabilità tessiturale e cromatica dei laterizi è da riferirsi alle diverse fasi costruttive. Si riscontrano spesso livelli e aree di colore disomogeneo con notevoli differenze dello stato di conservazione. Ad

esempio, numerosi laterizi della parte più antica sono caratterizzati da un colore giallastro.

I laterizi analizzati sono stati prelevati nella parte più antica della chiesa (S1_mev) e nella muratura esterna delle cappelle di nord-ovest (S1_mea). I due cotti hanno entrambi un basso tenore di carbonati e presentano caratteristiche molto diverse:

i. Il mattone più antico (S1_mev) ha una pasta a grana minuta con mineralogia pre-cottura che include quarzo -frequentemente di origine metamorfica-, frammenti di selce, biotite, calcite, clinopirosseno (Fig. 4.4.3) oltre, ovviamente, a residui di minerali argillosi. Durante la cottura si hanno processi di ricristallizzazione che generano anche nuove fasi, quali tridimite e probabile mullite, e incipiente vetrificazione. La morfologia dei presunti cristalli di mullite è del tutto simile a quella della mica da cui derivano[ii]. La scarsa vetrificazione della pasta di fondo e l'elevata porosità riscontrata nel campione lasciano supporre che la temperatura di cottura non fosse particolarmente elevata (inferiore a circa 850°C).
ii. Il campione (S1_mea) presenta un impasto a granulometria più grossolana. La mineralogia originaria dell'impasto includeva quarzo -soprattutto di origine metamorfica-, feldspati, muscovite, biotite, calcite, forse clinopirosseno oltre a minerali argillosi; mullite e forse parte del pirosseno sono di neoformazione. Il fondo è caratterizzato da vetrificazione diffusa, ciò che indica il raggiungimento di temperature piuttosto elevate in fase di cottura. (Fig. 4.4.4).

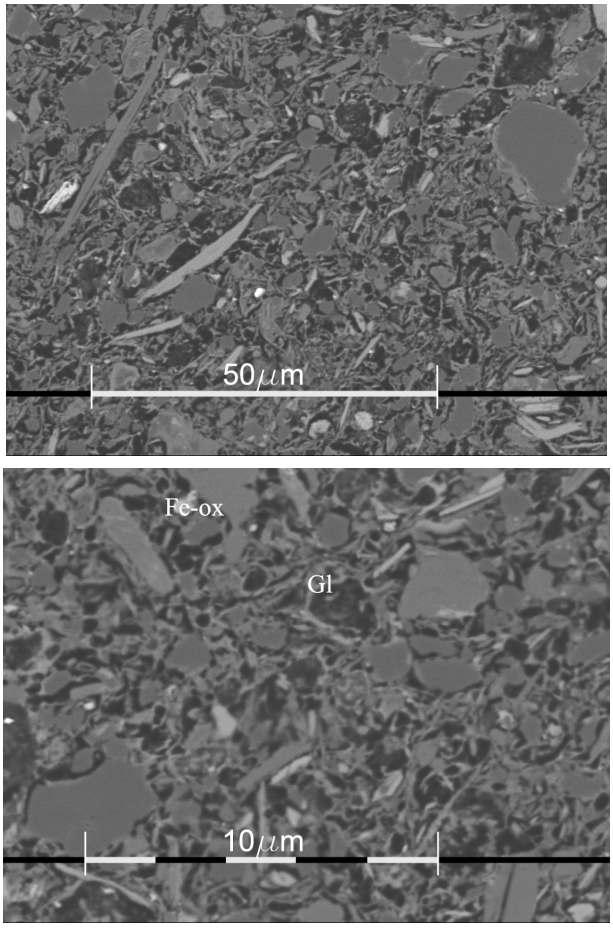


Figura 4.4.3. Immagine al microscopio elettronico (elettroni retrodiffusi) di una porzione del campione di laterizio S1_mev. Nella fotografia a sinistra, molte delle lamine allungate di colore grigio chiaro sono costituite da biotite, i granuli rotondeggianti da K-feldspato e quarzo. Nella fotografia a destra sono indicati ossidi di ferro (Fe-ox) e un'area (Gl) del reticolato vetroso generato da incipiente fusione durante la cottura.

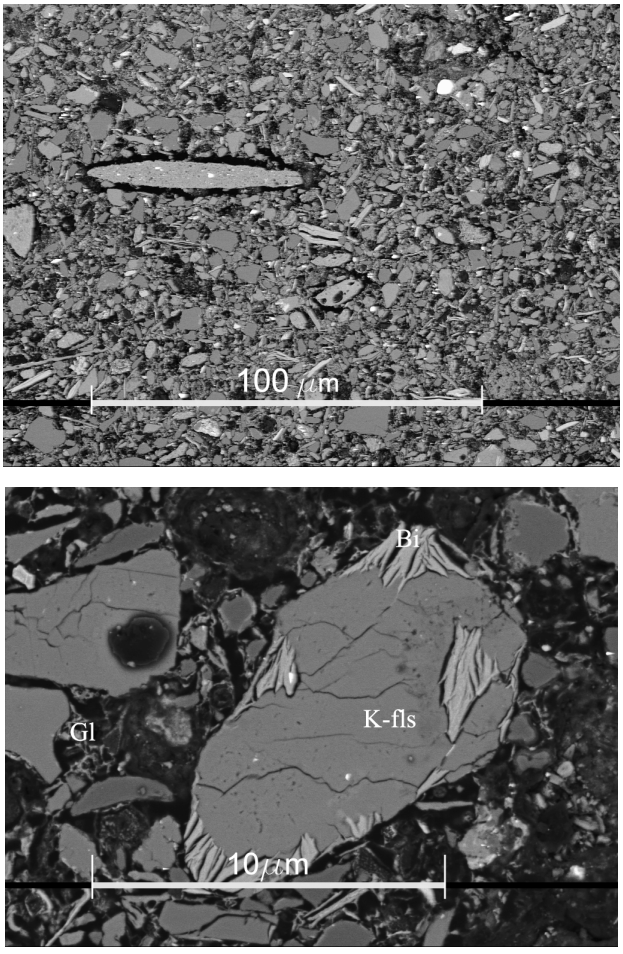


Figura 4.4.4. Immagine al microscopio elettronico (elettroni retrodiffusi) di una porzione del campione di laterizio S1_mea. Nella fotografia in basso, il grosso cristallo è costituito da K-feldspato (K-fls) con associata biotite (Bi). Gl indica una parte vetrificata.

Una digressione: effetti del gelo-disgelo e della cristallizzazione di sali in pori e fessure di laterizi e malte

La porosità dei materiali riveste sempre grande rilevanza per il degrado dal momento che i pori interconnessi e le microfratture consentono la migrazione dei fluidi (aria, soluzioni acquose) all'interno del materiale con possibile congelamento di acqua e sviluppo di reazioni chimiche di dissoluzione o rideposizione di fasi minerali. Queste reazioni a loro volta, possono danneggiare sensibilmente i materiali coinvolti. La diffusione all'interno del materiale di soluzioni acquose lievemente acide in origine (piogge) porta alla dissoluzione progressiva dei minerali -soprattutto carbonati-, mentre la cristallizzazione di fasi minerali per evaporazione delle soluzioni o per abbassamento della temperatura (congelamento dell'acqua) porta allo sviluppo di pressioni interne al sistema con conseguente possibilità di fratturazione del manufatto.

E' ben noto, ad esempio, che la reazione

$H_2O_{liquido} \rightarrow H_2O_{ghiaccio}$,

cioè la reazione di congelamento dell'acqua, se avviene a 0°C comporta un aumento di volume di circa il 9.1% (100 x $[V_{ghiaccio} - V_{liquido}]/ V_{liquido}$= +9.1, dove V rappresenta il volume di una mole di acqua liquida o di ghiaccio), a -20°C di circa il 16.8%. Inoltre, se si tengono in considerazione i valori della temperatura di congelamento al variare della pressione, si osserva che, ad esempio, alla temperatura di -10°C, il ghiaccio può arrivare ad esercitare una pressione dell'ordine di centinaia

di atmosfere prima di cominciare a sciogliersi per eccesso di pressione[iii]. Anche altre specie cristalline possono esercitare una pressione elevata durante la loro cristallizzazione: la pressione massima è diversa secondo le varie facce dei cristalli prese in considerazione, dalla sovrasaturazione della soluzione nella specie chimica considerata e dalla forma e dimensione dei pori in cui ha luogo il processo. Ad esempio, Correns, nel suo noto lavoro del 1949[iv], mostra sperimentalmente come per un cristallo di allume in equilibrio con una soluzione acquosa con grado di saturazione $C/C_s > 1.3$ (C e C_s sono rispettivamente la concentrazione reale di allume dissolto e quella in condizioni di saturazione), la pressione esercitata perpendicolarmente alle facce dell'ottaedro {111} sia sicuramente maggiore rispetto a quella esercitata sulle facce del prisma {110}; in ambedue le direzioni del cristallo, la pressione è di qualche decina di atmosfere.

Le osservazioni sperimentali

Il degrado del laterizio e della malta avviene prevalentemente attraverso processi chimico-fisici fortemente dipendenti da (i) porosità, (ii) composizione mineralogica attuale e (iii) struttura del materiale.

Per quanto riguarda il laterizio, il degrado è determinato anche dalla composizione mineralogica del materiale di impasto e dal processo di cottura. E' quindi necessario distinguere tra gli eventuali difetti originari e quelli provocati dalla successiva alterazione dovuta a fattori esterni.

La composizione e le caratteristiche di cotti e laterizi utilizzati nell'antichità e nelle epoche recenti sono stati oggetto di numerosi studi. Esiste, inoltre, una vasta bibliografia sul comportamento delle argille durante la cottura[v], sugli aspetti microstrutturali e sull'influenza della composizione mineralogica dell'impasto e della temperatura di cottura sulla porosità dei mattoni e delle ceramiche[vi]. Tali lavori risultano molto utili per comprendere l'importanza della composizione mineralogica dell'impasto originario e le cause che portano al degrado in opera.

A causa dei processi di dissoluzione e cristallizzazione a cui abbiamo accennato, i laterizi del paramento murario della Chiesa del Quartiere sono stati sottoposti, e lo sono tuttora, a processi degenerativi che hanno portato in alcuni casi ad alterazioni cromatiche della superficie, in altri casi addirittura alla frammentazione e polverizzazione del materiale.



Figura 4.4.5. Processi di degrado hanno portato ad alterazioni cromatiche della superficie, frammentazione e polverizzazione dei laterizi.

Durante la fase d'indagine si sono evidenziate zone in cui i laterizi presentano un'avanzata erosione alveolare e, specialmente nella zona più esposta del tamburo, sgretolamento facilitati dalla cristallizzazione di sali presso la superficie. Nel campione S1_mea compaiono grumi di ossido di calcio (calcinelli) e di argilla; i primi tendono ad essere facilmente dissolti dalle acque meteoriche, i secondi tendono ad idratarsi provocando tensioni che possono danneggiare il laterizio. La frantumazione in scaglie dei laterizi è invece imputabile essenzialmente al ciclo gelo-disgelo in pori di piccole dimensioni e anche, in aree limitate, all'azione dirompente della vegetazione infestante. In superficie sono presenti anche patine di origine organica (guano, licheni).

[i] Il seguente testo è tratto dal saggio: Adorni E., Venturelli G., *I fenomeni di degrado. I paramenti murari* pubblicato nel volume: Giandebiaggi P., Mambriani M., Ottoni F., *Santa Maria del Quartiere in Parma. Storia, rilievo e stabilità di una fabbrica farnesiana*, Grafiche STEP, Parma 2009.

[ii] Cultrone G., Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., Cazalla O., de la Torre M.J, *Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing*, Eur. J. Mineral 13 (2001), pp. 23-29;

[iii] Everett D.H., *The thermodynamics of frost damage to porous solids,* Trans. Faraday Soc. 57 (1961), pp. 1541-1551;

[iv] Correns C.W., *Growth and dissolution of crystals under linear pressure,* discussion of The Faraday Soci. 5 (1949), pp. 267-271;

[v] Dondi M., Marsigli M., Venturi I. , *Comportamento in cottura delle argille italiane per laterizi,* CNR-IRTEC, Faenza 2006;

Elert K., Cultrone G., Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., *Durability of bricks used in the conservation of historic buildings - Influence of composition and microstructure*, Journal of Cultural Heritage 4 (2003), pp. 91-99;

[vi] Cultrone G., Sebastian E., Elert K., de la Torre M.J., Cazalla O., Rodriguez-Navarro C., *Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks*, Journal of European Ceramic Society 24 (2004), pp. 547-564;

Cultrone G. de la Torre M.J., Sebastian E., Cazalla O., Rodriguez-Navarro C., *Behavior of brick sample in aggressive environments*, Water, Air, and Soil Pollution 119 (2004), pp. 191-207;

Cultrone G., Sebastian E., Ortega Huertas M., *Durability of masonry system: a laboratori study*, Construction and Building Materials 21 (2005), pp.40-51;

Cultrone G., Sebastian E., de la Torre M.J., *Mineralogical and physical behavior of solid bricks with additives*, Construction and Building Materials 19 (2005), pp.39-48.

4.5. *Una lettura dei materiali raccolti in alcune località abruzzesi colpite dal terremoto del 6 aprile 2009*

Il 6 aprile 2009 alle ore 1.32 (UTC) - 3.32 (ora locale), la zona dell'Aquila è stata interessata da un evento sismico di magnitudo Richter Ml = 5.8 e magnitudo momento Mw = 6.3, il cui epicentro è stato localizzato a circa 6 km a sud-ovest della città e con ipocentro stimato ad una profondità di circa 9 km.

I rapporti pubblicati dall'INGV indicano tre eventi di magnitudo superiore a 5 mentre quelli di magnitudo locale (Ml) compresa tra 3.5 e 5 sono stati oltre 30, in un contesto di oltre 20000 scosse conteggiate, quasi tutte localizzate nella crosta superiore, entro i primi 10-12 km di profondità.

I dati relativi alle caratteristiche dei materiali utilizzati per le costruzioni degli edifici, di seguito analizzati, sono stati raccolti nell'ambito delle operazioni di verifica delle costruzioni danneggiate dal sisma nella città dell'Aquila e in alcune località vicine, svolte dalle Università di Parma, Bologna e Ferrara insieme ai tecnici del Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli della Regione Emilia-Romagna. I materiali, prelevati principalmente da edifici in muratura, sono corredati di una esaustiva documentazione fotografica che illustra le tecniche costruttive e i danni subiti a causa del sisma.

Caratteristiche geologiche delle località visitate[i]

Poggio di Roio e Colle di Roio sono frazioni del Comune di L'Aquila (circoscrizione di Roio), localizzate a pochi chilometri a sud-ovest del capoluogo e pochi chilometri a nord-est dell'epicentro della scossa principale.

Le condizioni geologiche della zona di Roio sono piuttosto diversificate.

Poggio di Roio sorge in parte su rilievi rocciosi costituiti da calcareniti e calciruditi in strati medi e spessi e da calcari micritici e calcareniti con selce in strati sottili e medi; la parte più antica di Poggio di Roio sorge invece su depositi detritici di versante. L'abitato di Roio Colle sorge in fondovalle su depositi fluvio-lacustri. In fondovalle sono presenti anche edifici sparsi che sorgono su depositi fluvio-lacustri olocenici.

Il danneggiamento nell'area di Roio è stato piuttosto elevato; ciò è dovuto senz'altro alla vicinanza all'epicentro; tuttavia, i maggiori danni nella circoscrizione di Roio sono concentrati soprattutto nei centri storici, tutti localizzati su depositi detritici quaternari. Sembra quindi che anche le condizioni geologiche locali, oltre alla severità dell'evento e alla vulnerabilità degli edifici, abbiano avuto un ruolo non trascurabile nel danneggiamento.

Poggio Santa Maria sorge su rilievi rocciosi costituiti da arenarie grigiastre o giallastre, talora scistose, mioceniche.

Villa Sant'Angelo é un piccolo comune che sorge nella valle del fiume Aterno, a circa 15 km a sud-est di L'Aquila; il centro dell'abitato sorge su

calcarei fluvio-lacustri e travertini del Quaternario recente. Considerata la maggiore distanza dall'epicentro, le condizioni geologiche hanno con tutta probabilità contribuito agli ingenti danni.

La cittadina di Paganica è collocata nei pressi di un cono di deiezione del torrente Raiale del Quaternario.

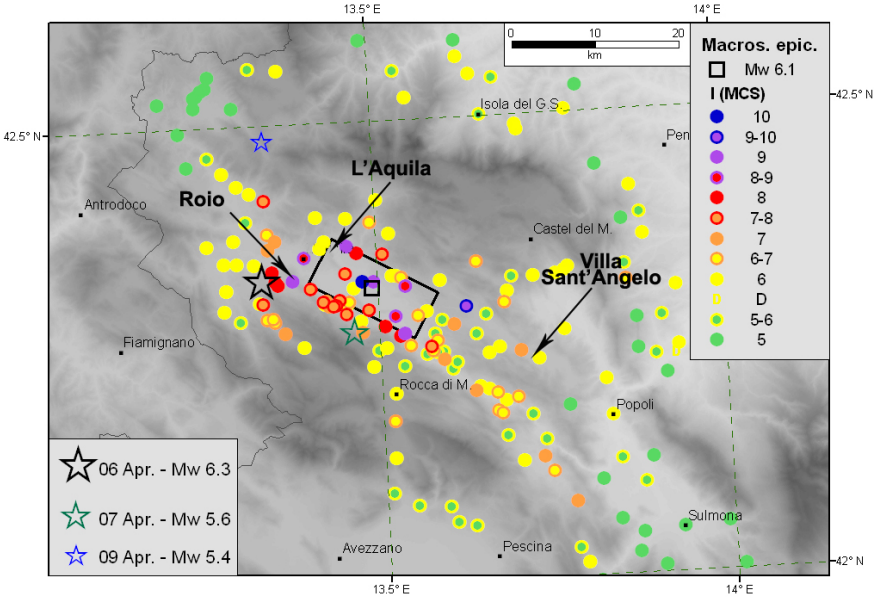


Figura 4.5.1. Mappa indicante le località coinvolte e gli epicentri dei tre eventi con Ml > 5.

Ulteriore evidenza di effetti di sito è la massima intensità macrosismica, I = X MCS (Gradi scala Mercalli), attribuita all'abitato di Onna, localizzato nel fondovalle del fiume Aterno, su depositi alluvionali grossolani. Inoltre, come evidente dalla Figura 1, zone prossime

all'epicentro, ma localizzate su massicci rocciosi, come ad esempio alcune frazioni del comune di Lucoli nell'area a sud e ad ovest dell'epicentro, hanno registrato effetti di minore intensità (I = VII-VIII MCS).

Caratteristiche degli edifici considerati

La tradizione costruttiva locale predilige l'impiego di materiali naturali quali: pietre calcaree e arenarie, di cava o di fiume, terra cruda e calce. Il paramenti murari sono costituiti per lo più da pietre grezze con tessitura irregolare.

I litotipi impiegati sono di diversa natura: calcari biancastri, calcari lacustri, travertini e, nella zona di Poggio S. Maria, arenarie grigiastre o giallastre.

Le pietre sono di forma irregolare e di varie dimensioni (per lo più frammenti di pietra e scapoli di cava), con zeppe in laterizio o pietra, fissate con malta di calce oppure, nelle costruzioni più antiche, legate tra loro da terra cruda e poca calce. I muri, dello spessore di circa 60/80 cm, sono spesso formati da due paramenti singoli affiancati e scarsamente ammorsati tra loro, in alcuni casi sono presenti ricorsi passanti di mattoni pieni e pietre angolari.

Un solo campione è stato prelevato da una costruzione in muratura in foglio di blocchetti di calcestruzzo pieni, con giunti di grosso spessore (oltre 3 cm) in malta cementizia e composta con inerti grossolani.

Tabella 4.5.1. Elenco dei campioni prelevati, delle località e delle tipologie edilizie studiate. Informazioni più dettagliate sui punti di prelievo e le caratteristiche materico-strutturali degli edifici in esame sono raccolte nell'Appendice 4.5.

LOCALITÀ	EDIFICIO	DANNI	CAMPIONE	TIPOLOGIA
POGGIO S. MARIA				
PM	Edificio rurale dismesso	Illesa	*PM_1*	*Malta di calce e argilla*
	Abitazione	Danni struttura interna	*PM_2*	*Malta di calce*
	Abitazione	Lesioni muratura	*PM_3*	*Malta di calce*
	Abitazione ristrutturata	Lesioni muratura	*PM_4*	*Malta di calce e argilla*
POGGIO ROIO				
PR	Abitazione	Rotazione su piano orizzontale	*PR_3*	*Malta cementizia*
	Abitazione	Lesioni a taglio	*PR_4*	*Malta di calce*
	Abitazione	Crolli e lesioni a taglio	*PR_5*	*Malta di calce*
COLLE DI ROIO				
CR	Chiesa	Ribaltamento della facciata	*CR_1*	*Malta di calce*
	Scuola	Lesioni a taglio	*CR_2*	*Malta di calce*
	Abitazione	Crollo	*CR_3*	*Malta di calce e argilla*
	Abitazione	Crollo parziale	*CR_4*	*Malta di calce e argilla*
VILLA S. ANGELO				
SA	Abitazione	Illeso	*SA_1*	*Malta di calce*
	Abitazione	Lesioni a taglio	*S_1*	*Malta di calce*

LOCALITÀ	EDIFICIO	DANNI	CAMPIONE	TIPOLOGIA
L'AQUILA				
AQ	Chiesa	Crollo parziale	*AQ_1*	*Malta di calce*
	Palazzo	Lesioni muratura	*AQ_2*	*Malta di calce*
	Chiesa	Crollo parziale	*AQ_3*	*Malta di calce*
	Palazzo	Crollo	*AQ_4*	*Malta di calce*
	Chiesa	Ribaltamento	*AQ_5*	*Malta di calce*
	Scuola	Crollo parziale	*AQ_6*	*Malta di calce*

Metodologia di studio

Per valutare la composizione e le caratteristiche dei materiali da costruzione impiegati tradizionalmente negli edifici colpiti dal sisma sono state campionate alcune malte appartenenti a murature in pietrame non squadrato che compongono l'impianto originale più antico dell'edificio. Sono state invece volutamente tralasciate quelle appartenenti ad ampliamenti più recenti, in laterizio forato o cemento armato, poiché a base cementizia di probabile derivazione commerciale.

Oltre alla caratterizzazione delle caratteristiche dei materiali, intento dell'analisi è individuare una correlazione tra qualità dei materiali impiegati e danni causati dalle scosse sismiche.

Inoltre, poiché le *Norme Tecniche per le costruzioni* prescrivono che, per le verifiche sismiche sugli edifici esistenti, il fattore di confidenza sia strettamente correlato al livello di conoscenza acquisito dell'edificio e quindi al tipo di indagini effettuate, le indagini sui materiali sono state

finalizzate alla caratterizzazione del tipo di legante e aggregato della malta e al rapporto legante/aggregato[ii]. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 4.5.2 e Tabella 4.5.3.

I campioni raccolti sono stati analizzati mediante:

- Analisi chimica con metodo ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) del campione totale ridotto in polvere (inerte e aggregato insieme): componenti maggiori, componenti minori e CO_2;
- Diffrattometria a raggi X del campione ridotto in polvere (inerte e aggregato insieme) con diffrattometro Phillips PW-1710 (Cu Ka);
- Microscopia ottica con microscopio a luce polarizzata su sezione sottile del campione;
- Microscopia elettronica a scansione e microanalisi SEM-EDS (Scanning Electron Microscope) su sezione lucida metallizzata del campione (JEOL JSM-6400 accoppiato con sistema di microanalisi Oxford-ISIS 300 EDS).

Le malte. Analisi critica dei risultati

I risultati ottenuti dalle analisi di laboratorio hanno condotto ad una suddivisione delle malte raccolte in macrogruppi, distinti per similitudine nella composizione chimico-mineralogica.

Le analisi chimiche sui campioni di malta hanno permesso di appurare che, ad eccezione del campione PR_3 ricco di MgO e dei campioni di malte prelevate nella località di Poggio Santa Maria (gruppo PM), i campioni presentano percentuali simili tra loro di CaO. Questo testimonia una tradizione costruttiva locale diffusa con l'impiego di materiali simili per provenienza e composizione. Eccezione fatta per i campioni sopraddetti, le differenze da un punto di vista chimico sono determinate pertanto dal quantitativo di fasi della silice e silicati presenti nei diversi campioni. Le malte raccolte sono state suddivise nei seguenti gruppi valutando le *abbondanze relative* di SiO_2 e CaO:

(a) *Alta SiO_2 e basso CaO*. Questo gruppo è caratterizzato da un quantitativo elevato di SiO_2 (64.6-46.9%) e bassi tenori di CaO (9.5-16.9%). La presenza di percentuali elevate di Ba, K_2O e Na_2O evidenzia la presenza di feldspati, confermata dall'analisi ottica e dalla diffrattometria ai raggi X. Queste malte presentano un ben rilevabile contenuto di ossidi/idrossidi di ferro (elevata concentrazione di FeO tot. e TiO_2). L'analisi mineralogica ha evidenziato anche la presenza di minerali micacei costituiti, nei campioni PM_2 e PM_3, da strati misti illiti-montomirillonite. Il campione PM_3 presenta inoltre clasti di calcite impregnarti di ossidi di ferro e quarzo di origine metamorfica. La granulometria della malta PM_4 è più grossolana rispetto alle altre.

Fanno parte di questo gruppo le malte raccolte nella località di Poggio S. Maria (AQ): campioni PM_1, PM_2, PM_3, PM_4.

(b) *Elevato CaO e basso SiO_2*. In questo gruppo la percentuale di CaO è compresa tra 53.3 e 48.8%, mentre SiO_2 varia da 1.3 a 8.3%. Il campione SA_1 si distingue per un più alto tenore di MgO (2.4%). Alcune malte di questo gruppo contengono calcare fossilifero (CR_1 e PR_5) e minerali argillosi (CR_1 e SA_1).

Fanno parte di questo gruppo la maggior parte delle malte analizzate:campioni AQ_1, AQ_2, AQ_3, AQ_4, AQ_6, PR_4, PR_5, CR_1, SA_1.

(c) *CaO e SiO_2 dominanti*. Questo gruppo che include i campioni CR_2, CR_3, CR_4, AQ_5 e S_1 ha concentrazioni di CaO pari a 40.5-34.9% e di SiO_2 di 19.6-27.1%. I valori più elevati di TiO_2 e V, rispetto al gruppo (b), indicano la presenza di ossidi/idrossidi di ferro. In particolare, il campione S_1 ha calcite fossilifera, miche conservate e carbonati fossiliferi; il campione CR_4 contiene quarzo di origine metamorfica, feldspato potassico e clasti fossiliferi ben integrati (selce, fossili carbonatici); i campioni CR_3 e CR_2 contengono miche, feldspati e frammenti di ettringite (CR_2).

(d) *Elevato MgO*. Appartiene a questo gruppo il solo campione PR_3 caratterizzato da un'alta percentuale di MgO (19.29%) e bassissimo contenuto di SiO_2 (1.64%).

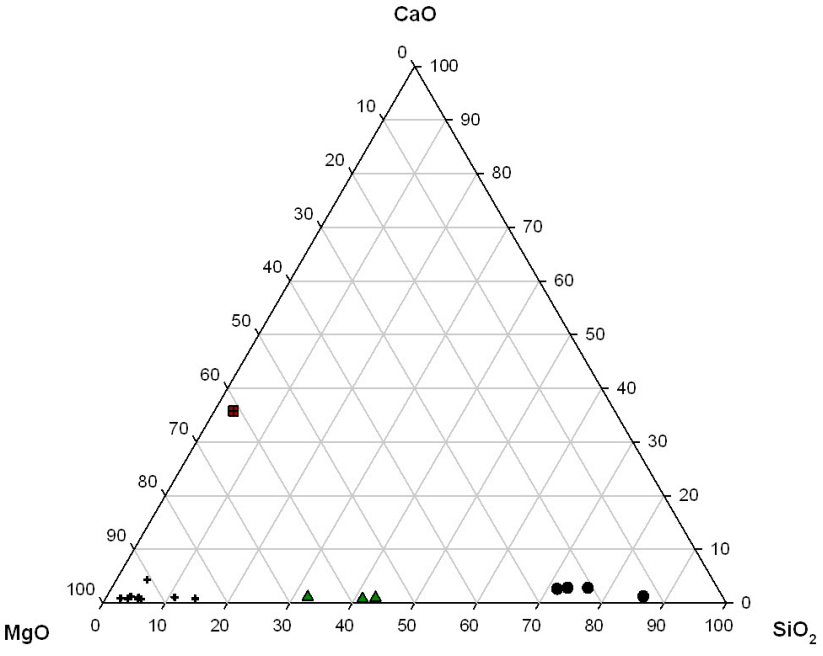


Figura 4.5.2. Diagramma triangolare MgO-CaO-SiO_2 (%wt) delle malte analizzate. I gruppi individuati sono ben distinguibili. Simboli: cerchio nero, gruppo a; croce, gruppo b; triangolo verde, gruppo c; quadrato rosso, group d.



Figura 4.5.2. Diagramma della Diffrattometria ai raggi X eseguita sul campione CR_2, contenente ettringite, con analisi semi-quantitativa dei picchi rilevati.

Fattori di degrado

1. Ettringite

E' stata rilevata nel campione di malta a calce idraulica CR_2 la presenza di ettringite, un trisolfo-alluminato di calcio idrato ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$) chiamato anche sale di Candlot (o più raramente *bacillo del cemento*). Si forma nel calcestruzzo per reazione tra l'alluminato tricalcio, o C_3A, che è uno dei componenti principali del clinker, e il gesso (la cui presenza nel *clinker* può essere voluta o casuale). Questo composto è caratterizzato dalla formazione di minuti cristalli aciculari.

L'effetto di questa fase sulle prestazioni del conglomerato cementizio può essere negativo quando essa si forma per ingresso di SO_4^{2-} proveniente dall'ambiente esterno (soluzioni acquose, atmosfera, ecc.) a contatto con il calcestruzzo indurito.

Infatti lo ione solfato reagisce con la calce, generando gesso; successivamente quest'ultimo reagisce con gli alluminati idrati di alluminio (C-A-H) con formazione di ettringite secondaria:

$$SO_4^{2-} + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2OH^-$$

$$5(CaSO_4{\cdot}2H_2O)_{gesso} + (CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}H_2O)_{calcio\ alluminato\ idrato} + 23H_2O = [Ca_6Al_2[(OH)_4{\cdot}SO_4]_3{\cdot}26H_2O + 2SO_4^- + 4H^+$$

La formazione di ettringite provoca:

a. la formazione di H^+ in soluzione, che esercita un'azione corrosiva nei confronti della calcite.

b. la messa in soluzione di SO_4^-, che trasportato in soluzione si deposita a distanza sotto forma di gesso.

c. aumento di volume che determina l'insorgere in seno alla matrice cementizia di tensioni di trazione superiori alla resistenza a trazione del conglomerato, provocando la formazione di fessurazioni, delaminazioni e distacchi.

2. Calcinelli

Molti dei campioni prelevati contenevano numerose inclusioni calciche (calcinelli), anche di notevoli dimensioni, distinguibili sia a vista che al microscopio. I calcinelli sono difetti della malta causati da calce non idratata durante la fase di miscela, o causati da un errato rapporto di acqua-calce-inerte. Le inclusioni sono fortemente igroscopiche e aumentano di volume quando si idratano creando tensioni all'interno dell'impasto con formazione di fratture e di scagliature.



Figura 4.5.3. Campione di malta SA_1. Sono presenti numerosi inclusi calcarei anche di notevoli dimensioni.

Conclusioni

Le analisi hanno permesso di evidenziare alcune caratteristiche comuni di composizione delle malte nelle zone studiate. In particolare: a) il legante è carbonatico; b) gli inerti presentano composizione mista di carbonati e quarzo; c) vi è la presenza di minerali argillosi e miche anche in forma di strati misti illite-montomorillonite.

Le malte sono state raggruppate secondo la composizione chimica e mineralogica.

I campioni prelevati da Poggio S. Maria si distinguono per un elevato contenuto di SiO_2 e per la presenza di inerti in arenaria; il gruppo (b), cui appartengono la maggior parte delle malte dell'Aquila e altre provenienti dalle diverse località visitate, sono caratterizzate da un alto contenuto di CaO e minerali argillosi; al gruppo (c) appartengono i campioni prelevati a Colle di Roio, oltre a pari concentrazioni di CaO e di SiO_2 sono presenti elevate quantità di ossidi/idrossidi di ferro/titanio; il solo campione PR_3 presenta elevata percentuale di MgO che suggerisce l'impiego di calce di origine dolomitica.

Nelle composizioni delle malte è stata rilevata inoltre la presenza di alcuni fattori che peggiorano le prestazioni in opera della malta, quali calcinelli e ettringite.

L'analisi delle malte, relazionata al crollo, ha evidenziato che gli edifici maggiormente danneggiati dal sisma presentano malte fortemente

decoese con un'alta percentuale di componenti argillose. La qualità dei materiali, così come riscontrata dalle analisi, consente di attribuire a quasi tutti gli edifici la classe inferiore: *muratura in pietrame disordinata (ciottoli, pietre erratiche e irregolari)* come riportato in Tabella C8A.2.1 dell'Allegato C8A delle *Norme Tecniche per le costruzioni*. Alcuni edifici in particolare necessitano di un'ulteriore correzione con coefficiente 0,9 (*nucleo scadente e/o ampio*) come indicato in Tabella C8A.2.2 dell'allegato stesso.
A quest'ultimo caso appartiene, ad esempio, l'edificio n.10 a Colle di Roio, crollato in conseguenza dello sciame sismico, l'esame a vista di una piccola porzione di muratura rimasta intatta ha permesso di caratterizzare il paramento costituito da pietrame non squadrato, senza ricorsi o diatoni e con numerosi vuoti all'interno; dalle analisi la malta è risultata incoerente, povera di inerti e contenente calcinelli di notevoli dimensioni.

Alcuni edifici della zona di Poggio S. Maria (n.1 e n.2) non hanno subito danni alla struttura muraria nonostante la muratura a tessitura irregolare in pietra e laterizi di recupero, con zeppe in cotto e malta di calce povera di inerti e ricca di minerali argillosi.

Alcuni crolli non sono strettamente connessi alla qualità dei materiali impiegati. La facciata della chiesa di Santa Maria degli Angeli a Mausonia (n.8), ad esempio, è ruotata a causa di un ammorsamento insufficiente della muratura alle pareti laterali. In questo caso la scarsa

qualità della malta di calce non è stata la causa del danno strutturale, ma solo della disgregazione e crollo della murature degli angoli superiori della facciata.

[i] Le informazioni riguardanti le caratteristiche del sisma sono state ricavate dai dati rilevati dall'INGV - Istituto Nazionale di Geologia e Vulcanologia. *La sequenza sismica de L'Aquilano - 6 aprile 2009* (http://portale.ingv.it/).

Le condizioni geologiche delle località studiate sono riportate in: Centamore E., Crescenti U., Dramis F., *Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000, Foglio 359 L'Aquila*, APAT, Dip. Difesa del Suolo, Serv. Geol. D'It. – Regione Abruzzo, Serv. Difesa del Suolo, S.EL.CA., Firenze 2005.

I dati relativi hai danni subiti nella zona di Roio sono stati elaborati dal gruppo di lavoro QUEST (2009), *Rapporto sugli effetti del terremoto aquilano del 6 aprile 2009* (http://www.mi.ingv.it/eq/090406/quest.html),

[ii] Le *Norme Tecniche per le costruzioni* riportano al paragrafo C8A.1.A.3 dell'Allegato A la seguente prescrizione per la caratterizzazione dei materiali da costruzione: *"Di rilievo risulta anche la caratterizzazione di malte (tipo di legante, tipo di aggregato, rapporto legante/aggregato, livello di carbonatazione), di pietre e/o mattoni (caratteristiche fisiche e meccaniche) mediante* prove sperimentali*"*.

Tabella 4.5.2. Risultati della diffrattometria a raggi x, del microscopio ottico e indice del colore delle malte analizzate.

	COLORE	XRD	ANALISI OTTICA		RAPPORTO	DIM.
POGGIO S. MARIA			AGGREGATO	LEGANTE	Legante:Aggregato	(mm)
PM_1	10 YR 7/4	**Qtz**, Cal, Fs, MA	Abbondante quarzo, carbonati, feldspati e clasti silicatici	carbonatico	1:1	4
PM_2	10 YR 7/4	**Qtz,** Cal, Fs (Pl), Phy, *Nt*	Abbondante quarzo, carbonati, feldspati (plagioclasio), clasti selciferi, strati misti di illite-montomorillonite (miche)	carbonatico	1:1	1
PM_3	10 YR 7/4	**Qtz**, Cal, Fs (Pl), Phy	Clasti di carbonati ossidati, quarzo metamorfico, frammenti litoidi ricchi di miche (da roccia metamorfica), plagioclasio e epidoti	carbonatico	1:1	1
PM_4	10 YR 7/4	**Qtz**, Cal, Fs, Phy	Abbondante quarzo, carbonati a grana più grossa, plagioclasio e feldspati	carbonatico	1:1	5
POGGIO ROIO						
PR_3	N 9	**Dol**, Phy	Clasti di carbonati e fillosilicati	carbonatico	1:1	4
PR_4	5 YR 8/1	**Cal**, Phy		carbonatico	1:1	6
PR_5	10 YR 8/2	**Cal**, *Phy*	Clasti di carbonati con frammenti fossiliferi	carbonatico	1:2	10

	COLORE	XRD	ANALISI OTTICA		RAPPORTO	DIM.
COLLE DI ROIO			AGGREGATO	LEGANTE	Legante:Aggregato	(mm)
CR_1	10 YR 8/2	**Cal**, Phy, *Qtz*	Grossi clasti di calcite anche fossilizzare (provenienze diverse), poco quarzo, minerali argillosi e miche alterate	carbonatico	1:4	15
CR_2	10 YR 8/2	**Cal**, **Qtz**, Fs (Pl), *Phy*, *Et*	Clasti di quarzo e carbonati, feldspati (plagioclasio), miche	carbonatico	4:1	4
CR_3	10 YR 8/2	**Cal**, **Qtz**, Fs (Pl), *Phy*, *MA*	Clasti di carbonati e quarzo, pochi minerali argillosi, miche	carbonatico	3:1	6
CR_4	10 YR 8/2	**Cal**, Qtz, K-Fs	Quarzo metamorfico, carbonati, feldspati potassici, clasti fossiliferi ben integrati (fossili e selci), clasti alterati di rocce alterate di origine metamorfica	carbonatico	1:2	8
VILLA S. ANGELO						
SA_1	5 YR 8/1	**Cal**, *MA*	Clasti di carbonati e minerali argillosi	carbonatico	2:1	3
S_1	10 YR 7/4	**Cal**, Qtz, Phy	Carbonati fossiliferi (ciottoli), miche strutturate, minerali micacei fossiliferi	carbonatico	1:3	11

	COLORE	XRD	ANALISI OTTICA		RAPPORTO	DIM.
L'AQUILA			AGGREGATO	LEGANTE	Legante:Aggregato	(mm)
AQ_1	N 9	**Cal**, *MA*	Clasti di carbonati e pochi minerali argillosi	carbonatico	2:1	8
AQ_2	5 YR 8/1	**Cal**, MA	Clasti di carbonati e minerali argillosi	carbonatico	2:1	10
AQ_3	N 9	**Cal**, *MA*	Clasti di carbonati e pochi minerali argillosi	carbonatico	2:1	9
AQ_4	10 YR 8/2	**Cal**, *MA*	Clasti di carbonati e pochi minerali argillosi	carbonatico	1:1	11
AQ_5	5 YR 8/4	**Cal**, Qtz	Clasti di carbonati e quarzo	carbonatico	2:1	5
AQ_6	N 9	**Cal**, *MA*	Clasti di carbonati e pochi minerali argillosi	carbonatico	1:2	8

Indice dei colori di Goddard et al., 1984. Cal = calcite, Dol = dolomite, Fs = Feldspato, Et = ettringite, K-Fs = Feldspato potassico, MA = minerali argillosi, Nt = niter, Phy = phyllosilicates, Pl = plagioclasio, Qtz = quarzo.
Grassetto = minerale principale, normale = minerale secondario, *corsivo* = minerale accessorio.

Tabella 4.5.3. Composizione chimica delle malte analizzate.

	SiO2	Al2O3	Fe2O3(T)	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	LOI	Total	Ba	Sr	Y	Sc	Zr	Be	V
POGGIO S. MARIA																			
PM_01	64,56	8,24	2,08	0,04	0,92	9,52	1,74	2,01	0,346	0,09	9,66	99,2	310	126	14	5	148	2	35
PM_02	47,93	8,72	2,73	0,046	1,85	15,74	1,7	2,22	0,397	0,14	17,67	99,15	303	188	16	7	126	2	54
PM_03	46,89	9,02	3,41	0,048	1,72	16,91	1,65	2,04	0,382	0,17	18,03	100,3	301	198	18	7	127	2	55
PM_04	52,59	10,04	3,31	0,053	1,93	14,31	1,53	2,23	0,445	0,13	14,11	100,7	339	178	18	9	134	2	64
POGGIO ROIO																			
PR_03	1,64	0,51	0,27	0,006	19,29	33	0,06	0,19	0,024	0,04	45,14	100,2	51	158	2	< 1	14	< 1	< 5
PR_04	1,96	0,62	0,19	0,006	0,43	51,8	0,13	0,15	0,021	0,07	43,51	98,88	25	361	3	< 1	20	< 1	< 5
PR_05	2,15	0,65	0,28	0,013	0,69	52,93	0,04	0,11	0,026	0,09	42,88	99,86	19	515	7	1	42	< 1	10
COLLE DI ROIO																			
CR_01	6,16	1,64	0,6	0,01	0,6	49,25	0,1	0,31	0,071	0,17	40,71	99,64	37	571	8	2	30	< 1	12
CR_04	19,64	2,62	0,84	0,017	0,69	40,47	0,3	0,56	0,115	0,1	33,8	99,15	98	567	9	2	67	< 1	22
VILLA S. ANGELO																			
SA_01	2,75	0,61	0,29	0,01	2,41	50,51	0,08	0,1	0,025	0,67	41,97	99,42	24	258	6	< 1	15	< 1	< 5
S_01	27,13	4,08	1,52	0,057	0,63	34,96	0,31	0,76	0,171	0,13	29,69	99,44	601	355	14	3	94	2	30
L'AQUILA																			
AQ_01	2,93	0,32	0,13	0,01	0,44	52,72	0,03	0,08	0,013	0,06	42,57	99,3	13	227	4	< 1	18	< 1	< 5
AQ_02	1,33	0,28	0,12	0,007	0,52	54,2	0,04	0,07	0,011	0,05	43,13	99,75	9	336	4	< 1	10	< 1	< 5
AQ_03	3,31	0,5	0,26	0,013	0,42	53,29	0,03	0,09	0,018	0,07	42,12	100,1	19	168	5	1	17	< 1	< 5
AQ_04	8,29	1,37	0,49	0,014	0,46	48,82	0,02	0,18	0,047	0,08	39,52	99,3	24	162	10	2	25	< 1	12
AQ_05	27,18	1,86	0,7	0,012	0,53	38,18	0,11	0,29	0,077	0,07	31,18	100,2	76	168	10	2	54	1	16
AQ_06	2,88	0,6	0,23	0,008	0,57	51,58	0,05	0,1	0,024	1,98	42,36	100,4	21	293	6	1	20	< 1	< 5

Fe2O3 (T) = Fe totale come Fe2O3; L.O.I. = *loss on ignition* a 1100°C meno CO2.

APPENDICE 4.5.A.

Casi studio - Campioni prelevati

Poggio S. Maria (PM)

Edificio 1: Edificio rurale dismesso.

Caratteristiche della muratura: la tessitura muraria irregolare è costituita da litotipi di pietre diversi, zeppe di laterizi e frammenti di terraglie.

Danni subiti: la struttura non ha subito crolli e la muratura è rimasta intatta.



Campione: PM_1

Malta con consistenza terrosa, con pochi inerti di piccole dimensioni e porosità visibile a occhio nudo. La consistenza terrosa e l'esigua quantità di inerti rende la malta particolarmente friabile



Edificio 2: Abitazione

Caratteristiche della muratura: muratura irregolare in pietra e zeppe di laterizio.

Danni subiti: l'edificio ha subito crolli nella struttura interna (solai e copertura), la muratura in pietra e laterizio con ricorsi in legno è rimasta intatta.



Campione PM_2:

Malta poco coerente con pochi inerti di piccole di dimensioni. A vista sono visibili piccole inclusioni carbonatiche e pori di modeste dimensioni.



Edificio 3: Abitazione

Caratteristiche della muratura: muratura irregolare in pietra non squadrata, scapoli in cotto e malta poco coerente.

Danni subiti: la muratura in pietrame irregolare ha ceduto in corrispondenza di una discontinuità della tessitura.



Campione PM_3

La malta si presenta poco coerente, gli inerti sono quasi assenti. La porosità è elevata e sono ben visibili inclusi di carbonati (calcinelli) di piccole dimensioni.



Edificio 4: Abitazione recentemente ristrutturata.

Caratteristiche della muratura: Muratura in pietra non squadrata, ciottoli e malta incoerente. La canna fumaria ha indebolito ulteriormente la struttura che sostiene parte della copertura in legno.

Danni subiti: La muratura in pietrame, zeppe in pietra e malta poco coerente del sottotetto ha ceduto dopo il sisma.



Campione PM_4:

Malta di consistenza terrosa con inerti costituiti da pietre carboniche di diversa granulometria. Sono presenti piccoli inclusi carbonatici (calcinelli).



Poggio di Roio (PR)

Edificio 5: Abitazione

Caratteristiche della muratura: in muratura di blocchi di calcestruzzo e malta cementizia.

Danni subiti: Il sisma ha provocato una rotazione su piano orizzontale del primo piano, favorita dalla forma irregolare a L.



Campione PR_3:

Malta di consistenza tenace costituita da un legante cementizio e inerti carbonatici con granulometria seriata.



Edificio 6: Abitazione

Caratteristiche della muratura: muratura di pietrame non squadrato di diversa dimensione, laterizi e malta di calce poco coerente.

Danni subiti: l'edificio ha subito molti danni in seguito al sisma, la muratura ha subito per lo più lesioni a taglio in corrispondenza delle aperture e lesioni verticali nei punti di discontinuità della tessitura muraria.



Campione PR_4:

Malta di calce fortemente decoesa, con consistenza friabile, con inerti grossolani di pietre carboniche.



Edificio 7: Abitazione

Caratteristiche della muratura: muratura in pietra non squadrata, ciottoli e malta di calce.

Danni subiti: l'edificio ha subito molti danni, crolli parziali e lesioni a taglio nella muratura in pietrame.



Campione PR_5:

Malta di calce con media coerenza, inerti carbonatici con granulometria seriata ed elevata porosità.



Villa Sant'Angelo

Edificio 8: Chiesa di Santa Maria degli Angeli a Mausonia

Caratteristiche della muratura: muratura costituita da due paramenti in pietrame malamente ammorsati.

Danni subiti: in conseguenza al sisma la facciata ha subito un ribaltamento fuori dal piano, il muro si è staccato dalle pareti laterali e una parte del cornicione è crollato. Le catene in legno, marcescenti e degradate, non sono state sufficienti a evitare il distacco dai muri d'ambito.



Campione SA_1:

La malta ha una consistenza compatta e poco friabile con inerti di calcare marnoso. Sono presenti calcinelli di grandi dimensioni (circa 1,5 cm).



Edificio 9: Struttura scolastica

Caratteristiche della muratura: muratura di pietrame (calcare marnoso) non squadrato di varie dimensioni e malta di calce. La muratura in pietrame presenta ricorsi in laterizio ogni 60 cm circa

Danni subiti: Lesioni a taglio e cedimenti della muratura hanno compromesso la stabilità della struttura.



Campione S_1:

La malta si presenta dura al tatto, con media consistenza. La granulometria dell'inerte è seriata con grani arrotondati di dimensioni minori del centimetro. Sono presenti numerosi calcinelli di grandi dimensioni (fino a 1,5 cm).



Colle di Roio (CR)

Edificio 10: Abitazione

Caratteristiche della muratura: la muratura era in pietra non squadrata e malta incoerente. Negli anni ’80 sono stati eseguiti degli interventi di consolidamento: la copertura in legno è stata sostituita da una copertura in cemento armato a due falde, rigida e non spingente; a livello del primo piano le strutture verticali portanti in pietra sono state rinforzate con intonaco armato sia internamente che esternamente, mentre il piano terra ha conservato la muratura in pietra a vista. I solai in legno sono stati anch’essi sostituiti con solai in travetti di acciaio e voltine in laterizio. La struttura presentava incatenamenti al livello della copertura, nell’intervento degli anni ottanta sono state inserite ulteriori catene, a rinforzo delle esistenti, sempre a livello del tetto.

Danni subiti: l’edificio è crollato in seguito alla sciame sismico, solo una piccola porzione di muratura è rimasta intatta.



Campione CR_1:

La malta si presenta decoesa, friabile al tatto, con consistenza terrosa. Gli inerti sono grossolani, con grani di ghiaia di media grandezza (inferiori a 1 cm). Nell'impasto sono presenti numerosi calcinelli di piccole dimensioni (<2 mm), più rari sono quelli con dimensioni superiori al centimetro.



Edificio 11: Abitazione

Caratteristiche della muratura: muratura mista di pietre non squadrate, laterizi forati e malta di calce.

Danni subiti: Crollo parziale del primo piano e lesioni a taglio nella porzione non crollata.



Campione CR_2:

Malta di consistenza incoerente, con calcinelli e pochi inerti.



Edificio 12: Abitazione

Caratteristiche della muratura: muratura costituita da pietrame non squadrato, con tessitura irregolare e malta di calce tra i conci e a rasatura della superficie del muro.

Danni subiti: l'edificio è rimasto illeso.



Campione CR_3:

Malta di calce con consistenza terrosa e friabile con pochi inerti. Sono presenti alcune inclusioni carboniche (calcinelli).



Edificio 13: abitazione

Caratteristiche della muratura: muratura costituita da pietre non squadrate di varie dimensioni posate in modo irregolare, da zeppe in laterizio e malta di calce

Danni subiti: lesioni a taglio.



Campione CR_4:

La consistenza della malta è friabile, gli inerti sono pochi e di granulometria varia.



L'Aquila

Edificio 14: Chiesa di S. Maria Paganica

Caratteristiche della muratura: la muratura è costituita da pietrame non squadrato con listature costituite da un doppio corso di mattoni pieni e malta di calce.

Danni subiti: parte delle facciate laterali e la cupola sono crollate durante il sisma.



Campione AQ_1: Malta coerente con una buona consistenza, inerti di pietra calcarea seriati di piccoli dimensioni.

Edificio 15: Palazzo Perrone Oliva Cappa

Caratteristiche della muratura: muratura in pietra non squadrata e arrotondata posata in modo irregolare con malta di calce.

Danni subiti: crollo dei solai interni, lesioni a taglio nella muratura portante.



Campione AQ_2: Malta coerente con una buona consistenza, inerti di pietra calcarea seriati di piccoli dimensioni.

Coppito

Edificio 16: Chiesa di San Pietro

Caratteristiche della muratura: Muratura in pietra arrotondata posata in modo irregolare con malta di calce con listature agli angoli in laterizio.

Danni subiti: crollo della muratura superiore libera della facciata.



Campione AQ_3:

Malta abbastanza coerente, inerti di pietra calcarea seriati di piccoli dimensioni.

L'Aquila

Edificio 17: Palazzo in via Roma

Caratteristiche della muratura: muratura mista di laterizio, pietra non squadrata, ciottoli e malta di calce.



Campione AQ_4: Malta abbastanza coerente, inerti di pietra calcarea seriati di piccoli dimensioni. Sono presenti numerose inclusioni carbonatiche.

Edificio 18: Chiesa di S. Domenico

Caratteristiche della muratura: muratura in pietrame non squadrato e zeppe in laterizio con apparecchiatura irregolare.
Danni subiti: lesione da ribaltamento.



Campione AQ_5: Malta abbastanza coerente, inerti calcarei di varia natura a granulometria seriata.

Edificio 19: Scuola elementare De Amici

Caratteristiche della muratura: Muratura il pietra non squadrata di piccole dimensioni, apparecchiata in modo irregolare e malta di calce.



Campione AQ_6: Malta poco coerente, inerti calcarei di varia natura a granulometria fine e seriata.

Criteri di catalogazione dei materiali tradizionali

5.1- *La divulgazione dei dati sui materiali. Modelli di archiviazione e consultazione*

L'evoluzione dello studio diagnostico-conoscitivo, oltre al vantaggio di consentire notevoli approfondimenti, ha comportato la produzione di una significativa quantità di dati. I risultati diagnostici sono spesso frammentari e disomogenei, difficilmente correlabili tra loro e utilizzabili in studi successivi.

La condivisione dei dati è una condizione indispensabile alla ricerca[i] e non solo.

La normativa che regola la valutazione della vulnerabilità sismica del patrimonio culturale[ii], per limitare il numero di indagini, permette l'identificazione delle caratteristiche meccaniche anche per analogia con murature simili, considerando i fenomeni di degrado presenti. Per permettere la raccolta e la gestione della documentazione storica e scientifica la stessa normativa auspica la creazione e l'implementazione di sistemi informativi di archiviazione permanenti contenenti:

- almanacchi delle diverse tipologie murarie presenti nell'area in esame;
- tabelle con valori di riferimento delle proprietà meccaniche desunti da *sperimentazioni eseguite per singoli interventi e studi*.

Oggi la 'documentazione' consiste di due fasi:

- la raccolta di informazioni relative alla storia, alle caratteristiche fisiche (indagini di laboratorio) e ai problemi conservativi dei monumenti;
- il processo di organizzazione, gestione e conservazione dei dati raccolti in una tipologia di schedatura personale, non standard.

Il primo punto descrive il processo conoscitivo alla base di un corretto studio preliminare finalizzato al restauro, mentre il secondo consiste in una rielaborazione dei dati e delle conoscenze acquisite organizzate mediante un procedimento logico personale che le rende fruibili in futuro dallo stesso operatore.

Lo scambio di dati fra utenti diversi richiede un ulteriore passo avanti. E' necessario a questo scopo definire la 'struttura' della documentazione, ovvero consentire una 'normalizzazione' del sistema informativo attraverso una stesura codificata dei risultati che sia per altro capace di contenere dati particolari relativi alla molteplicità e unicità dei singoli casi-studio[iii].

Come si possono schedare i dati raccolti dal campionamento e i risultati della diagnostica di laboratorio?

Come si può ottimizzare il sistema di relazione tra dati scientifici e edificio?

Alcune delle caratteristiche indispensabili ad un sistema di raccolta per l'archiviazione e condivisione dei dati per la conservazione del patrimonio architettonico sono le seguenti:

a. Rendere disponibili, per ulteriori applicazioni, approfondimenti e studi, i dati raccolti e i risultati delle analisi tecnico-scientifiche;
b. Rendere più agevole l'integrazione e il confronto dei risultati (utili all'elaborazione di una sintesi critica efficace) fra i diversi campi specialistici;
c. Costituire una base di dati aggiornabile in futuro;
d. Permettere una correlazione e un'interpolazione dei dati inseriti per consentire ricerche trasversali differenziate;
e. Impiegare un linguaggio condiviso dai diversi utenti (per esempio quello proposto dalle UNI *Normal*[iv]);
f. Permettere ricerche legate a periodi storici di costruzione (datazione), tipologie costruttive, caratteristiche di lavorazione, peculiarità dei materiali presenti;
g. Rendere il sistema adattabile a molteplici applicazioni e casitiche mediante l'inserimento di campi aperti.

Un database così strutturato permetterebbe ai diversi operatori che si occupano della conservazione e del consolidamento (architetti, strutturisti, geologi, chimici, tecnici) di utilizzare e confrontare i dati sperimentali e incrementare a loro volta il sistema informativo.

All’oggi non è stato ancora messo a punto un sistema informativo capace di riunire tutte le caratteristiche sopra elencate in un sistema semplice, fruibile e condivisibile, tuttavia in letteratura non mancano diversi tentativi sperimentali di archiviazione dati legati perlopiù alle esigenze di singoli casi di studio.

[i] Francesca Romana Liserre e Carla Bartolomucci nel saggio *Tecnologie per la conoscenza della fabbrica*, in Fiorani D. (a cura di), *Restauro e tecnologie in architettura*, Carocci, Roma 2009, pp. 97-105, ribadiscono la necessità di conservare le informazioni relative allo stato di conservazione di un bene.

[ii] AA.VV., "*Linee Guida per la valutazione e riduzione del rischio sismico del patrimonio culturale con riferimento alle norme tecniche per le costruzioni"*, luglio 2006 e *"Direttiva P.C.M. per la valutazione e riduzione del rischio sismico del patrimonio culturale con riferimento alle norme tecniche per le costruzioni"* del 12 ottobre 2007, pubblicata sulla G.U. del 29 gennaio 2008

[iii] Musso S.F., *Recupero e restauro degli edifici storici. Guida pratica al rilievo e alla diagnostica*, EPC libri, Roma 2006.
Così come indicato dal professor Musso, non sono possibili protocolli standard di analisi. Tuttavia la stesura codificata dei dati raccolti per ogni campione è necessaria per il raffronto dei risultati e delle caratteristiche di uno specifico materiale.

[iv] Nel database di seguito presentato sono state volutamente apportate modifiche alla terminologia delle UNI Normal, in quanto non corrette da un punto di vista geologico.

5.2. *Stato dell'arte: sperimentazioni e modelli*

A partire dal secolo scorso sono stati fatti vari tentativi di catalogazione informatizzata dei beni culturali. I tentativi sperimentali sono nati con l'obiettivo di fornire una documentazione aggiornabile sul manufatto artistico e gli interventi di restauro a cui è stato sottoposto, una "cartella clinica" [i] del manufatto.

I primi esempi di raccolte informatizzate sono state applicate a restauri pittorici, la banca dati realizzata nel 1986 per i restauri sui dipinti di Michelangelo nella Cappella Sistina in Vaticano, in quell'occasione vennero archiviate in via informatica 15000 fotografie relative a più di 1000 mq di superficie dipinta è uno dei primissimi casi in questo campo.

Il Chiostro di S. Chiara a Napoli e le mura serviane a Roma sono invece i primi esempi di registrazione dati applicata alla conservazione architettonica, in entrambi i casi il software impiegato ha permesso di associare le informazioni relative allo stato di conservazione (materiali e degrado) a una griglia grafica di riferimento[ii]. Sono stati i precursori del moderno sistema database GIS (*Geographic Information System,* sistemi in grado di gestire informazioni con riferimento geografico), adottati e sviluppati come supporto a progetti di restauro architettonico monumentale. In letteratura si trovano numerose applicazioni di questo

sistema di gestione, sia in campo nazionale, come la documentazione del restauro sulle superfici lapidee della Torre di Pisa (AKIRA GIS *Server*), realizzato dall'Istituto Centrale per il Restauro e dal Centro ricerche informatiche per i beni culturali della Scuola Normale Superiore di Pisa[iii], con informazioni relative alla mappatura dei lapidei e alle tipologie di degrado; sia in campo internazionale, come il *Monumento Watch Flanders* (Flamisch Region) e *The Jordan Archaeological Database & Information System* (JADIS)[iv].

Le esperienze sopra citate evidenziano il contributo determinante che gli strumenti GIS forniscono al problema della documentazione del restauro, tuttavia non possono fornire informazioni esaurienti sui risultati delle analisi diagnostiche eseguite sui materiali. Resta infatti irrisolto il problema legato alla 'struttura' della documentazione, ovvero alla 'normalizzazione' del sistema informativo indispensabile ai fini dello scambio fra utenti diversi.

Inoltre è necessario rivolgere maggiore attenzione ai contenuti, ovvero al tipo e alla qualità delle informazioni da archiviare; non basta limitarsi a registrare informazioni tecniche sui materiali e sul degrado, è indispensabile che questi dati siano connessi alle *informazioni storiche* e alle *tecniche costruttive adottate*, con i quali è possibile compiere ricerche trasversali sui dati raccolti.

Nonostante gli importanti risultati ottenuti da sperimentazioni per la creazione di "cartelle cliniche del monumento", quali: la facciata si S.

Maria di Collemaggio a L'Aquila[v] e il restauro del sito archeologico della *domus* di *Coiedii* a Castelleone di Suasa (Ancona)[vi], sono ancora limitati i tentativi di creazione di un sistema di archiviazione in grado di collegare l'edificio alla tipologia e ai risultati diagnostici sui materiali.

In letteratura si trovano modelli legati a problematiche specifiche, quali: l'organizzazione e gestione dei dati, la documentazione di cantiere o la creazione di "sistemi esperti" in grado di compiere valutazioni dello stato di conservazione attraverso procedimenti automatizzati. Per quest'ultimo caso è portato come esempio il sistema in fase di sperimentazione *MDDS - Monument damage diagnostic system*[vii].

Un interessante tentativo di informatizzazione compatibile, a scala nazionale, con i sistemi di catalogazione ministeriali (SIGeC) è rappresentato da *Artview*[viii]: un sistema di catalogazione e gestione di archivi di beni culturali che utilizza alcuni degli standard ministeriali emanati dall'Istituto Centrale per il Catalogo e la Documentazione (ICCD). Questo sistema di catalogazione dati consente, come altri archivi informatici, di gestire le schede di catalogo, le immagini e altri documenti eventualmente associati ma, a differenza di altri, mette a disposizione un *Vocabolario di controllo* (come previsto dall'ICCD) per facilitare e regolare l'inserimento e la modifica dei dati e un *Vocabolario di campo* (insieme dei termini già utilizzati per un certo campo) costruito automaticamente dal sistema durante l'inserimento dei dati.

L'adozione di un vocabolario condiviso è la particolarità più interessante di questo sistema di archiviazione poiché rappresenta un primo tentativo, a livello nazionale, di creazione di un linguaggio condiviso per la raccolta di dati su un'opera d'arte. Tuttavia nel sistema *Artview* non possiede un sistema di catalogazione, organizzazione e condivisione dei risultati delle analisi materiche poiché i campi per l'inserimento delle caratteristiche mineralogico-petrografiche e chimiche sono insufficienti e incompleti.

In conclusione, l'utilità degli archivi informatizzati finora sviluppati è ridotta a casi specifici e ricerche singole. I pochi tentativi di condivisione a livello nazionale dei dati delle ricerche effettuate sul patrimonio storico si limitano alla creazione di schede "oggetto-immagine-descrizione" che non predispongono di campi adatti a contenere risultati delle indagini scientifiche sui materiali.

[i] Torraca G., *Il progetto di restauro tra artigianato e industria. Lo studio scientifico e la documentazione*, in Biscontin G., Vassallo E., Volpin S., *Le scienze, le istituzioni, gli operatori alla soglia degli anni '90*, atti del Convegno di Studi di Bressanone, Libreria Progetto, Padova 1988, pp. 205-217.
Torraca introduce il problema della carenza di documentazione relativa agli interventi precedenti eseguiti sul monumento, auspicano la creazione di una 'cartella clinica' dell'edificio quale strumento per la gestione della futura conservazione.
E' interessante sottolineare che Torraca non suggerisce l'adozione di schede rigide e conchiuse, ma la creazione di un "*documento (cartella) aperto a tutti i possibili contenuti e suscettibile di una continua espansione"*.
Sul finire degli anni '80 si era già fatta avanti l'idea di una cartella clinica computerizzata, facilmente consultabile da più operatori; naturalmente l'arretratezza informatica e i problemi di estensione di memoria ponevano degli ostacoli che al giorno d'oggi sono facilmente superabili.

[ii] Ferragni D., Malliet J., Torraca G., *La registrazione computerizzata dello stato di conservazione delle superfici di interesse monumentale*, in Biscontin G., Angeletti R., *Conoscenze e sviluppi teorici per la conservazione di sistemi costruttivi tradizionali in muratura*, atti del Convegno di Studi di Bresanone, Libreria Progetto, Padova 1987, pp. 239-250.

[iii] Capponi G. et al., *Un'applicazione nella mappatura dei materiali costitutivi e dello stato di degrado della Torre di Pisa*, in *Usi e consumi dell'informazione geografica*, Atti della 3^ conferenza MondoGis, Roma 2001, pp. 229-236.
D'Elia M., et al, *Il sistema informatico di gestione dei dati AKIRA GIS Server*, in Settis S., et al., *La torre restituita*, Bollettino d'arte n.3, pp. 419-425.

[iv] Santana-Quintero, M. Addison, A. C., *Digital tools for heritage information management and protection: the need of trainin*g (https://lirias.kuleuven.be/bitstream/.../1/07VSMM_santanaaddison.pdf).
UNESCO's World Heritage Centre: *Development of a World Heritage Information Management capacity in the Arab States* (http://whc.unesco.org/en/activities/58/ - Last reviewed 19/06/2007).
World Monuments Fund – *Getty Conservation Institute Iraq Cultural Heritage Conservation Initiative* (http://www.getty.edu/conservation/field_projects/iraq/index.html - http://www.wmf.org/iraq.html - Last reviewed 19/06/2007).

[v] Notizie riguardo al restauro di S. Maria di Collemaggio sono riportate in:
Bartolomucci C., *Santa Maria di Collemaggio: interpretazione critica e problemi di conservazione*, Palombi, Roma 2004.
Bartolomucci C., *Una proposta di "cartella clinica" per la conoscenza e la conservazione programmata del patrimonio culturale*, in *Arkos* n.5/2004, pp. 59-65.

[vi] Cacace C., *GIS: uno strumento per la rappresentazione organizzata delle informazioni sui processi di restauro e conservazione*, in *Bollettino ICR* n. 13/2006, pp. 19-26.

[vii] A questo proposito si riporta il Sistema *MDDS* (Monument damage diagnostic system), messo a punto dal TNO e ancora in fase di sperimentazione.
Questo 'sistema esperto' fornisce, tramite l'inserimento dei materiali e dei degradi presenti, una valutazione dello stato di conservazione e delle possibili cause di degrado delle murature in mattoni.

[viii] *Artview. Sistema per la gestione di schede di catalogo e fotografie*, versione 6.1.2. Milano.

5.3. *Il progetto di un database per l'organizzazione e condivisione dei risultati*

La creazione di un sistema di archiviazione dati nasce dall'esigenza di rendere disponibili per ulteriori studi e confrontabili tra loro i risultati delle analisi scientifiche sugli edifici.
L'informatizzazione dei dati permette il confronto e l'integrazione dei dati attraverso l'adozione di un lessico condiviso nei diversi campi specialistici che operano nel settore della conservazione e del consolidamento del patrimonio architettonico, quali: architetti, chimici, geologi, tecnici restauratori, etc.

A questo proposito è stata preparata una prima bozza di database, chiamato MAIDA - *Mansory Analysis Interpretation Data Archive*, organizzato in schede: una scheda identificativa dell'edificio (Figura 5.3.2) a cui si collegano le schede di identificazione delle tipologie murarie.
Ad ogni scheda-muratura (Figura 5.3.3) sono associate le schede dei campioni divise per materiale, contenenti tutti i dati delle analisi di laboratorio. In base al materiale campionato, malta (Figura 5.3.4),

intonaco, pietra e laterizio, il sistema indirizza automaticamente l'utente all'apposita scheda.

Alla scheda della muratura è possibile collegare anche la scheda che riporta le caratteristiche meccaniche della stessa, individuate in base a prove e sperimentazioni.

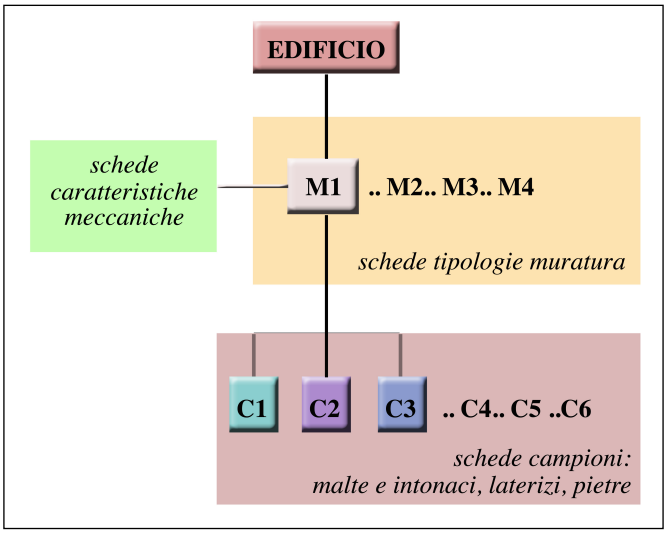


Figura 5.3.1. Schema del sistema di schedatura organizzato per settori. Al momento dell'immissione dei dati del campione il sistema indirizza l'utente alla scheda appropriata a seconda che si tratti di una malta, un intonaco, un laterizio o una pietra. Il settore che raccoglie le caratteristiche meccaniche è collegato alla tipologia muraria.

La suddivisione in schede permette la consultazione rapida e sistematica dei dati raccolti e consente di effettuare ricerche per campi, anche attraverso l'applicazione di filtri multipli: ad esempio per tipologia

muraria, per materiali presenti, per caratteristiche mineralogiche del campione, etc.

E' possibile inoltre effettuare confronti diretti tra campioni: sullo schermo vengono affiancati i dati relativi a due/tre campioni selezionati.

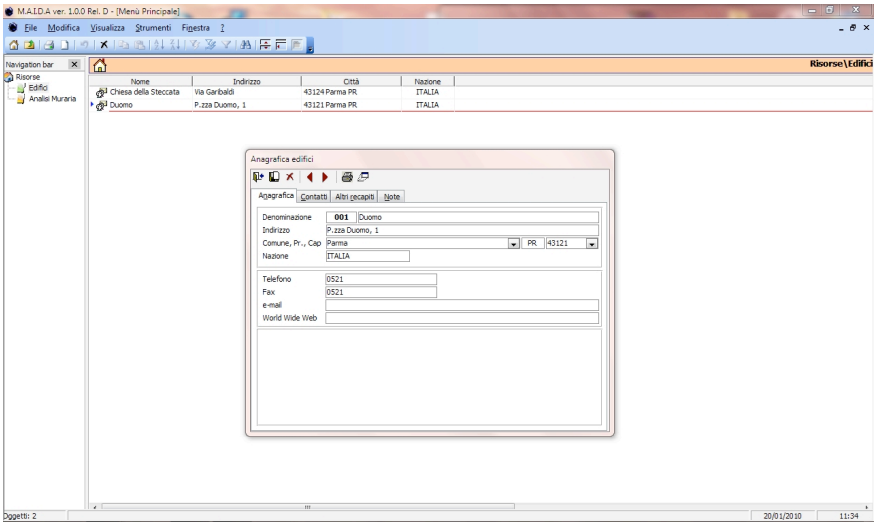


Figura 5.3.2. Interfaccia del database MAIDA progettato per raccogliere e confrontare i risultati delle analisi di laboratorio. Scheda anagrafica dell'edificio per l'archiviazione di dati, riferimenti e immagini.

Le schede contengono diversi campi alcuni guidati, collegati a liste di vocaboli da selezionare, ad esempio lo spazio dedicato alla caratterizzazione mineralogica (mediante analisi ottica e diffrattometrica) permette di accedere a una lista dei minerali presenti nei materiali da costruzione indicati con la nomenclatura convenzionale. Altri campi

aperti permettono l'inserimento di annotazioni e particolarità non riconducibili a un sistema multiscelta predefinito.

In fase di elaborazione del programma è possibile aggiornare e personalizzare sia le schede che i campi per aggiungere altre annotazioni e dati.

Il programma è completato con un sistema di raccolta e visualizzazione delle immagini e di tutta la documentazione che viene raccolta sul manufatto (Figura 5.3.5).

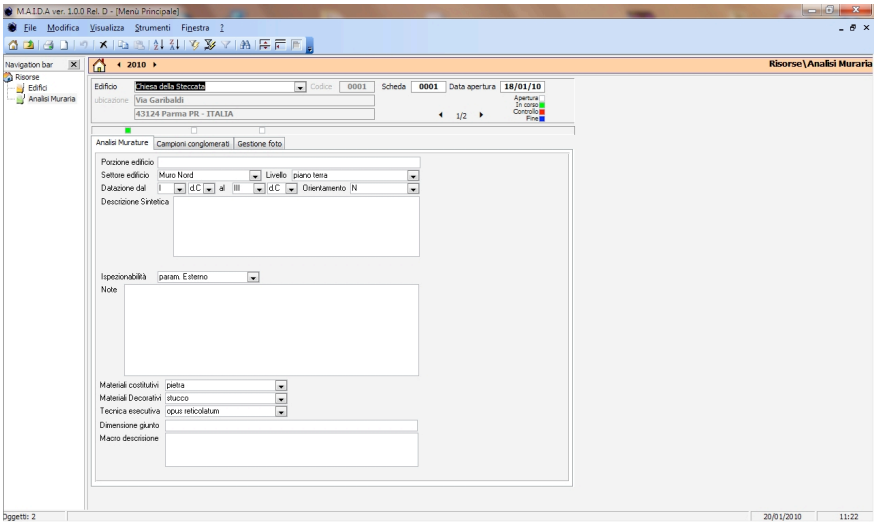


Figura 5.3.3. Interfaccia del database MAIDA. Scheda per la caratterizzazione delle murature: in particolare sono indicati i materiali e la tipologia.

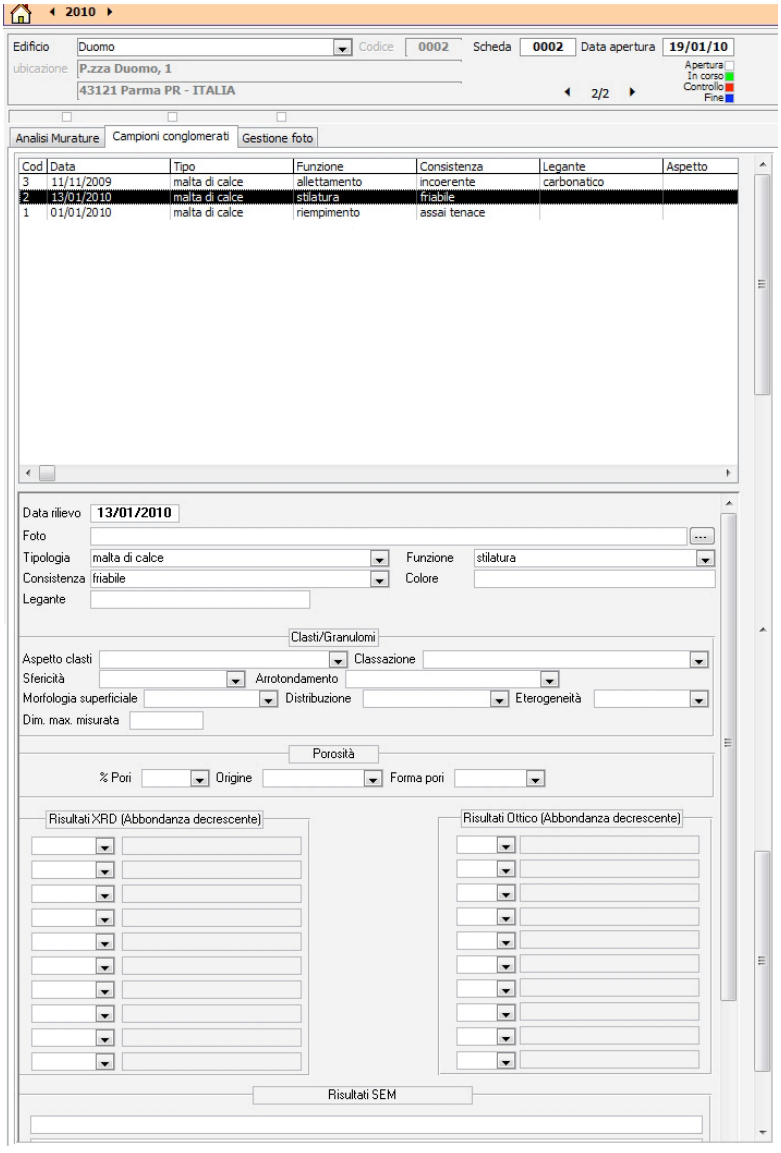


Figura 5.3.4. Database MAIDA. Scheda di archiviazione dei risultati diagnostici sui campioni di malte e, in generale, conglomerati.

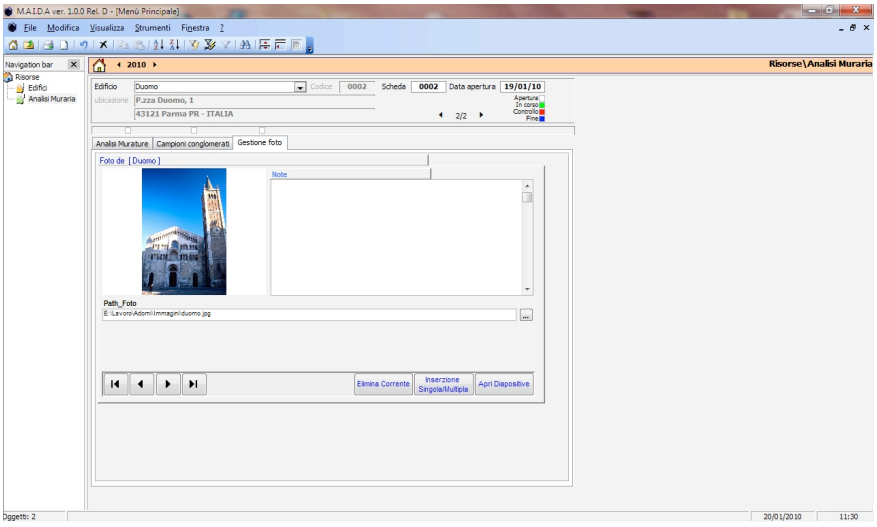


Figura 5.3.5. Interfaccia del programma MAIDA. Sistema di visualizzazione e catalogazione delle immagini.

Il sistema MAIDA è stato concepito per permettere la condivisione dei dati archiviati anche mediante l'utilizzo di un server. In questo modo, il sistema di archiviazione può essere aggiornato e consultato da diversi utenti, rendendo possibile il confronto fra campioni di una stessa area e/o provenienti da località diverse. Da un punto di vista operativo questo è possibile se vengono normalizzate le diverse informazioni, così da favorire scambi fra i diversi centri di ricerca.

Il sistema di archiviazione MAIDA adotta il linguaggio raccomandato dalla Commissione Normal[i], suggerendo, ove possibili, risposte multiple selezionabili.

Sono state tuttavia apportate alcune modifiche rispetto alla terminologia suggerita dalle Raccomandazioni Normal per uniformarla al linguaggio correntemente in uso in ambito scientifico, in particolare:

- Normal 12/83, *Aggregati artificiali di clasti a matrice legante non argillosa*. Per la descrizione microscopica dei clasti di intonaci, malte e stucchi il termine *Addensamento* è stato sostituito con il termine *Eterogeneità*;
- Normal 10/82, *Descrizione petrografica dei materiali lapidei naturali*. Il termine *Granulometria* è stato preferito al termine *Grana*; il termine *Tessitura* è petrograficamente assimilabile alla descrizione della *Struttura*;
- Normal 15/84, *Manufatti e aggregati a matrice argillosa*. Per la macro descrizione di laterizi, cotti e crudi e terrecotte, è stato sostituito il termine *Fase secondaria* per la descrizione del deterioramento, improprio dal punto di vista chimico, con il termine *Prodotto secondario*.

E' importante riportare alcune note esplicative delle schede:

COLORE identifica il colore della pasta, in frattura fresca, basandosi secondo le "Munsell Soil Charts".

COESIONE i campioni sono definiti in base al tocco: *incoerenti*; *friabili,* se si sbriciolano per pressione delle dita; *tenaci,* se si spezzano senza sbriciolarsi; *assai tenaci,* se non si spezzano.

CLASSAZIONE la distinzione si basa sulle dimensioni dei granuli, da abbastanza omogenea ad assortita.

SFERICITA' e ARROTONDAMENTO indica la sfericità media dei granuli, riferendosi alle tavole opportune (Normal 12/83, Fig. 2).

ETEROGENEITA' esprime il rapporto clasti-matrice indicando la percentuale di clasti presenti (Normal 12/83, Fig. 3).

POROSITA' percentuale dei pori rispetto al volume della malta

XRD e MICROSCOPIO OTTICO è necessario indicare le singole fasi minerali rilevate e, per l'analisi diffrattometrica ai raggi X, fornire una stima comparativa basata sull'altezza di picco di intensità 100.

SEM è necessario indicare eventuali particolarità morfologiche, stati di alterazione presenti e clasti non risolvibili.

[i] In particolare le *Raccomandazioni NORMAL* n° 2/80, 3/80, 8/81, 10/82, 12/83, 14/83, 15/84, 16/84, 20/85 e 34/91.

Conclusione

Gli studi di carattere mineralogico-petrografico sui materiali tradizionali da costruzione, condotti a supporto di progetti di restauro e consolidamento del patrimonio architettonico storico, forniscono risultati importanti per valutare lo stato di conservazione dell'edificio e per incrementare le conoscenze di carattere storico e archeometrico.
I risultati scientifici derivanti dalle analisi di laboratorio risultano maggiormente fruibili agli operatori del restauro e del consolidamento se queste sono condotte da operatori tecnico-scientifici in grado di caratterizzare i materiali, di interpretare i risultati e di correlarli direttamente con le caratteristiche storico-architettoniche del manufatto.

Le tecniche di indagine scientifica sono numerose; quelle afferenti alle discipline delle Scienze della Terra sono in grado di fornire ottimi risultati utili allo studio e alla caratterizzazione di pietre, laterizi e malte. Alla luce delle tecniche sperimentate e degli studi che si stanno compiendo in campo diagnostico, ulteriori approfondimenti sui metodi analitici, impiegati già in altri campi scientifici possono essere condotti per meglio rispondere ai problemi presenti nel campo del restauro e del consolidamento.

Un problema strettamente connesso al progetto di consolidamento riguarda la vulnerabilità sismica degli edifici esistenti, in particolare la valutazione e la riduzione del rischio sismico del patrimonio culturale. Come riporta la normativa[i] in vigore, per intervenire in modo più leggero è necessario approfondire e accrescere il livello di conoscenza del manufatto.

La caratterizzazione dei materiali costruttivi e la valutazione del loro stato di conservazione rientra nella prima fase conoscitiva e può contribuire a ridurre l'entità dell'intervento. L'elevato numero di tipologie costruttive non permette di definire parametri di giudizio univoci per valutare la qualità del materiale.

Neanche la normativa riporta valori di confronto cui attenersi e che potrebbero essere desunti per confronto attraverso l'istituzione di archivi permanenti con tabelle di riferimento delle proprietà meccaniche e chimico-fisiche che possono essere ricavate da sperimentazioni o singoli interventi.

L'analisi dei materiali costruttivi ha un elevato numero di applicazioni, per questo motivo il percorso diagnostico-conoscitivo richiede un approccio critico nei confronti dell'oggetto che si sta studiando e delle problematiche ad esso collegate.

L'applicazione a diversi casi di studio, differenti per tipologia di materiale e per finalità, ha consentito di avvalorare un approccio diagnostico che interpreta e risponde alle esigenze di ogni singolo caso. E' da considerare

inoltre che la molteplicità delle problematiche legate ad un edificio non pone limiti alle variabili legate ai materiali, all'ambiente e alle vicende storiche che lo hanno interessato e quindi alla varietà delle casistiche che possono essere affrontate.

Sia per quanto riguarda la normativa sismica sugli edifici esistenti, sia per studi tecnico-scientifici e storici, è necessario individuare un sistema di raccolta dei dati scientifici forniti dalle analisi per renderli accessibili ai diversi utenti che si occupano del restauro e del consolidamento del patrimonio architettonico. A questo proposito, è stata impostata la prima bozza di un sistema informativo di archiviazione dati con schede per la caratterizzazione delle murature e per l'identificazione dei campioni raccolti e analizzati di malte, pietre e laterizi.
Il programma per il momento è predisposto per la consultazione e l'archiviazione di dati chimico-fisici e mineralogico-petrografici di malte e conglomerati.

Il completamento del sistema informativo richiede ulteriori sperimentazioni a lungo termine, quali: l'inserimento delle sezioni dedicate a pietre e laterizi; la creazione di una banca dati completa comprensiva delle caratteristiche meccaniche delle murature come supporto al progetto di consolidamento.

[i] Le "*Linee Guida per la valutazione e riduzione del rischio sismico del patrimonio culturale con riferimento alle norme tecniche per le costruzioni",* pubblicate nella Gazzetta Ufficiale del 28/01/2008, riferite alle *Norme Tecniche per le costruzioni*, e in particolare l'Ordinanza P.C.M. 3274/03.

Bibliografia

Saggi e manuali

AA.VV., *Arc Laboratory Handbook. Introduction*, vol.1, ICCROM, Roma 1999

AA.VV., *Calcestruzzi antichi e moderni*. Atti del convegno di studi, Bressanone 6-9 Luglio 1993, Libreria Progetto Editore, Padova 1993

AA.VV., *Chimica e restauro*, Marsilio, Venezia 1984

AA.VV., *Metodi spettroscopici in mineralogia e scienza dei materiali: appunti delle lezioni*, Scuola di mineralogia, 12-16 giugno 1995, Castro Marina (LE), Università degli Studi di Bari, Bari 1995

AA.VV., *Metodologìa de diagnòstico y evaluaciòn de tratamientos para la conservaciòn de los edificios històricos*, Instituto Andaluz del Patrimonio Històrico, Granada 2003

AA.VV., *Le pietre nell'architettura: struttura e superfici*. Atti del convegno di studi, Bressanone 25-28 Giugno 1991, Libreria Progetto Editore, Padova 1991

AA.VV., *L'intonaco: storia, cultura e tecnologia* da Atti del convegno di Studi di Bressanone 1985, Libreria progetto Editore, Padova 1985

AA.VV., *Metodi spettroscopici in mineralogia e scienza dei materiali: appunti delle lezioni*, Scuola di mineralogia, 12-16 giugno 1995, Castro Marina (LE), Università degli Studi di Bari, Bari 1995

AA.VV., *Mortars, Cements and Grouts used in the conservation of Historic Buildings*, Symposium ICCROM Roma 3-6 Novembre 1981

AA.VV., *Selected Powder Diffraction Data for Minerals*, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia 1974

Adam J.P., *L'arte di costruire presso i romani. Materiali e tecniche*, Longanesi, Milano 1988

Alberti L. B., *De re aedificatoria*, il Polifilo, Milano 1966 [1485]

Adams A.E., McKenzie W.S., Guilford C., *Atlante delle rocce sedimentarie al microscopio*, Zanichelli, Bologna 1988

Alessandrini G., Biscontin G., Peruzzi R., *La conservazione dei materiali lapidei: diagnosi di degrado e intervento*, in Bellini A. (a cura di), *Tecniche della conservazione*, ex Fabbrica Franco Angeli, Milano 2001

Amoroso G., Camaiti M., *Scienza dei materiali e restauro: la pietra: dalle mani degli artisti e degli scalpellini a quelle dei chimici macromolecolari*, Alinea, Firenze 1997

Arcolao C., *La diagnostica nel restauro architettonico. Tecniche, procedure, protocolli*, Marsilio ed., Venezia 2008

Arcolao, C. *Le ricette del restauro: Malte, Intonaci, Stucchi dal XV al XIX secolo*, Marsilio, Venezia 1998

Artini E., *Le rocce*, Hoepli, Milano 1979

Aveta A. (a cura di), *Diagnostica e conservazione. L'insula 14 del Rione Terra*, Edizioni Scientifiche Italiane, Napoli 2008

Barelli L., *La diffusione e il significato dell'*opus quadratum *a Roma nei secoli VIII e IX*, in *Quaderni dell'Istituto di Storia dell'Architettura*, Bonsignori Editore, Roma 2007

Barelli L., Fabbri M.C., Asciutti M., *Lettura storico-tecnica di una muratura altomedievale: l'*opus quadratum *a Roma nei secoli VIII e IX*, in Fiorani D, Esposito D. (a cura di), *Tecniche costruttive dell'edilizia storica. Conoscere per conservare*, viella ed., Roma 2005

Bartolomucci C., *Santa Maria di Collemaggio: interpretazione critica e problemi di conservazione*, Palombi, Roma 2004

Bellini A., *Tecniche della conservazione*, Franco Angeli, Milano 1986

Berti G. e Mannoni T. nel testo *Rivestimenti vetrosi e argillosi su ceramiche medievali dei secoli XI-XV. Problematiche relative alla identificazione e risultati emersi da ricerche archeologiche e analisi chimiche e mineralogiche,* in Scienze in archeologia, II ciclo di lezione sulla ricerca applicata in archeologia, Firenze, 1990

Binda L., Penazzi D., Mirabella Roberti G., Baronio G., Tedeschi C., Tiraboschi C., *Indagini per la caratterizzazione dei materiali*, nel sito http://gndt.ingv.it/

Biscontin G., Mietto D. (a cura di), *Le pietre nell'architettura: struttura e superfici*, Atti del Convegno di studi, Bressanone 25-28 giugno 1991, Libreria Progetto ed., Padova 1991

Blanco G., *Dizionario dell'Architettura di pietra. I materiali*, vol. 1, Carocci ed., Roma 1999

Bonissoli G., Ricci Bitti R., *La diffrattometria dei raggi X per materiali policristallini. Aspetti pratici,* Tecniche Nuove, Milano 1988

Boscarino S., *Aspetti tecnici nel restauro dei monumenti*, in Simposio ASSIRCCO, Siracusa, 15 marzo 1984

Boschetti T., *Studio geochimico e geochimico-isotopico di acque a composizione estrema e termali dell'Appennino Settentrionale*, Tesi di dottorato XV ciclo, Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Parma 2003

Brandi C., *Teoria del restauro*, Einaudi, Torino 1977

Calvino I., *Tutte le cosmicomiche*, Mondadori, Milano 1997

Calzecchi Onesti C., *Il restauro dei monumenti*, in “Le Arti”, anno XXXII, serie III, a. I, fasc. II, 1938

Capponi G. et al., *Un’applicazione nella mappatura dei materiali costitutivi e dello stato di degrado della Torre di Pisa*, in *Usi e consumi dell’informazione geografica*, Atti della 3^ conferenza MondoGis, Roma 2001

Carbonara G., *La reintegrazione dell’immagine*, Bulzoni, Roma 1976

Carbonara, G. *Avvicinamento al restauro. Teoria, storia, monumenti*, Liguori, Napoli 1997

Carbonara, G. *Atlante del restauro*, 2 voll., UTET, Torino 2004

Cardinali M., De Ruggieri M.B., Falcucci C., *Diagnostica artistica: tracce materiali per la storia dell'arte e per la conservazione*, Palombi, Roma 2002

Carobbi G., *Trattato di mineralogia*, vol.I, USES ed., Firenze 1971

Carria F., *La conservazione delle facciate: materiali e tecniche per il recupero*, Tecniche nuove, Milano 2004

Colleparti M., *La lezione dei Romani: durabilità e sostenibilità delle opere architettoniche e strutturali*, in Atti del III Convegno AIMAT “Restauro e Conservazione dei Beni Culturali: materiali e tecniche”, Cassino (FR) 2003

Dalla Costa M., Carbonara G. (a cura di), *Memoria e restauro dell'architettura. Saggi in onore di Salvatore Boscarino*, Ex Fabbrica Franco Angeli, Milano 2005

D’Argenio B., Innocenti F., Sassi F.B., *Introduzione allo studio delle rocce*, UTET, Torino 1994

Dezzi Bardeschi M., *Restauro: punto e a capo. Frammenti per una (impossibile) teoria*, Franco Angeli, Milano 1991

Fassina V., Ott H., Zezza F., *La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo: materiali lapidei e monumenti: metodologie per l'analisi del degrado e la conservazione*, Atti del III Simposio Internazionale, Venezia, 22-25 giugno 1994, Padova 1994

Feiffer C., *La conservazione delle superfici intonacate. Il metodo e le tecniche*, Skira, Milano 1997

Ferragni D., Malliet J., Torraca G., *La registrazione computerizzata dello stato di conservazione delle superfici di interesse monumentale*, in Biscontin G., Angeletti R., *Conoscenze e sviluppi teorici per la conservazione di sistemi costruttivi tradizionali in muratura*, atti del Convegno di Studi di Bressanone, Libreria Progetto, Padova 1987

Fiorani D. (a cura di), *Restauro e tecnologie in architettura*, Carocci ed. Roma 2009

Fiorani D., Esposito D. (a cura di), *Tecniche costruttive dell'edilizia storica. Conoscere per conservare*, Viella ed., Roma 2005

Franchi R., et altri, *Caratterizzazione degli intonaci mediante l'impiego di tecniche mineralogico-petrografiche*, in Atti del Convegno di studi *L'intonaco: storia, cultura e tecnologia*, Bressanone 1985

Gioia C., *Lo studio delle ceramiche antiche attraverso le indagini mineralogico-petrografiche e geochimiche. Valutazione ai fini archeometrici delle possibilità e dei limiti delle metodiche adoperate*, Tesi di Dottorato di Ricerca in Geochimica, Istituto di Mineralogia Petrografia e Geochimica, Università degli studi di Palermo, Palermo 1994

Giovannoni G., *Gli architetti e gli studi di architettura in Italia*, in *Rivista d'Italia*, XIX, 1916.

Giuliani C.F., *L'edilizia nell'antichità*, Carocci ed., Roma 1990, pp. 147-189.

Gnoli R., *Marmora romana*, Edizioni dell'Elefante, Roma 1971

Goddard E.N., Trask P.D., De Ford R.K., Rove O.N., Singewald J.T. jr, Overbeck R.N., *Rock color chart*, Geological Society of America, Boulder 1984

Gottfried A. (a cura di), *I materiali tradizionali*, Hoepli, Milano 2003

Hannisch H., *Die ayyubidischen Toranlagen der Zitadelle von Damaskus. Ein Beitrag zur Kenntnis des mittelalterlichen Festungsbauwesens in Syrien*, Wiesbaden 1996

Herz N., Waelkens (a cura di), Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade, NATO ASI series, Dordrecht 1988

Iannucci A.M., Grillini G.C., Bevilacqua F., *Indagini e interventi di restauro sulle murature alto medievali ravennati*, in Gelichi S., Novara P. (a cura di), *I laterizi nell'alto medioevo italiano*, Società di Studi Ravennati, Ravenna 2000

Jedrzejewska H., *Principi di restauro*, Fiesole 1983

Joint Committee on Powder Diffraction Standards (a cura di), *Selected powder diffraction data for minerals*, Swarthmore 1974

Klugh H.P., Alexander L.E., D*iffrazione dei raggi X: metodi per le sostanze policristalline e amorfe*, Alba, Torino 1969

Lalli C.G., Lanterna G., *Il campionamento ed il prelievo: fasi critiche per la corretta impostazione di una campagna analitica*, in *Kermes*, n. 14, maggio/agosto, pp. 3-10

Lazzarini L. (a cura di), *Pietre e marmi antichi. Natura, caratterizzazione, origina, storia d'uso, diffusione, collezionismo*, CEDAM, Padova 2004

Manganelli Del Fa C., *La porosità nei materiali lapidei naturali e artificiali. Problematiche di determinazione della porosità: correlazione tra caratteristiche fisiche dei materiali, porosità, dinamica dei fluidi, degrado e trattamenti conservativi*, Modena 2002

Magrelli B., Meucci C. (a cura di), *Degrado e conservazione dei materiali lapidei*, CEFME, Edilroma, Roma 2000

Mannoni T., *Lo stato dell'archeologia del costruito in Italia*, in Notiziario di Archeologia Medievale 66, 1995

Marconi, P. *Il recupero della bellezza*, Skira, Milano 2005

Marconi, P. *Il restauro e l'architetto: teoria e pratica in due secoli di dibattito*, Marsilio Ed., Venezia 2002

Marino, B.G., *Restauro e autenticità. Nodi e questioni critiche*, in *RestauroConsolidamento*, Edizioni Scientifiche Italiane, Napoli 2006

Matteini M., Moles A., *Scienza e restauro. Metodi di indagine*, Nardini, Firenze 1984

Matteini M., Moles A., *La chimica nel restauro: i materiali dell'arte pittorica*, Nardini, Firenze 2002

McKenzie W.S., Guilford C., Donaldson C.M., *Atlante delle rocce magmatiche e loro tessiture*, Zanichelli, Bologna 1990

Menicali U., *I materiali dell'edilizia storica*, La Nuova Italia Scientifica, Roma 1992

Montagni C., *Materiali per il restauro e la manutenzione*, UTET, Torino 2000

Mugnoz Vinas S., *Contemporary theory of conservation*, Elsevier, Oxford 2005

Musso S.F., *Architettura, segni e misura: repertorio di tecniche analitiche*, Esculapio, Bologna 1997

Musso S.F., *Recupero e restauro degli edifici storici. Guida pratica al rilievo e alla diagnostica*, EPC, Roma 2004

Pecchioni E., Fratini F., Cantisani E., *Le malte antiche e moderne: tra tradizione ed innovazione*, Pàtron, Bologna 2008

Pedemonte E., Fornari G., *Chimica e restauro. La scienza dei materiali per l'architettura*, Marsilio, Venezia 2003

Pedretti B., Gregotti V., *Il Progetto del passato: Memoria, Conservazione, Restauro, Architettura*, Mondadori Ed., Milano 1997

Perkins D., Henke K.R., *Minerales en Làmina Delgada*, Prentice Hall, Madrid 2002

Pieri M., *I marmi d'Italia. Graniti e pietre ornamentali*, Hoepli, Milano 1950

Plinio Secondo G. (detto Plinio il Vecchio), *Naturalis Historia*, Venezia 1988 [1469]

Popper K.R., *Le fonti della conoscenza e dell'ignoranza*, Il Mlino, Bologna 2007

Primavori P., *I materiali lapidei ornamentali: marmi, graniti e pietre*, ETS, Pisa 1997

Primavori P., *Pianeta pietra*, Giorgio Zusi ed., Verona 1999

Ricci A., *Il marmista*, Hoepli ed., Milano 1895

Rinaldi S., *Le forme del degrado*, Edizioni Scientifiche Italiana, Napoli 1992

Rodolico F., *Le pietre delle città italiane*, Le Monnier, Firenze 1995

Rockwell P., *Lavorare la pietra. Manuale per l'archeologo, lo storico dell'arte e il restauratore*, NIS, Roma 1989

Ruskin, J., *Le sette lampade dell'architettura*, Jaca Book, Milano 1993

Teutonico J.M., *A Laboratory manual for architectural conservation*, ICCROM, Roma 1988

Torraca G., *Il progetto di restauro tra artigianato e industria. Lo studio scientifico e la documentazione*, in Biscontin G., Vassallo E., Volpin S., *Le scienze, le istituzioni, gli operatori alla soglia degli anni '90*, atti del Convegno di Studi di Bressanone, Libreria Progetto, Padova 1988

Torraca G., *La cura dei materiali nel restauro dei monumenti*, Bonsignore ed., Roma 2001

Torraca G., *Lezioni di scienza e tecnologia dei materiali per il restauro dei monumenti*, Scuola di Specializzazione in restauro dei monumenti, Università degli Studi di Roma 'La Sapienza', Roma 2002

Vitruvio P., *Architettura*, vol. VII, BUR, Milano 2002

Zevi L.(a cura di), *Il manuale del restauro architettonico*, Mancosu Editore, Roma 2001

Normative

Direttiva P.C.M. per la valutazione e riduzione del rischio sismico del patrimonio culturale con riferimento alle norme tecniche per le costruzioni del 12 ottobre 2007. Pubblicata sulla G.U. del 29 gennaio 2008

D.M. 14/01/2008 del Ministero delle Infrastrutture, *Nuove Norme Tecniche per le costruzioni* e Circolare n. 617 del 2/02/2009: *Istruzioni per l' applicazione delle Nuove Norme Tecniche per le costruzioni di cui al D.M. 14/01/2008*, G.U. n. 47 del 26/2/2009

Raccomandazioni NORMAL 2/80 - *Archiviazione materiali lapidei: schema di scheda*, ed. CNR-ICR, Roma 1980

Raccomandazioni NORMAL 3/80, *Materiali lapidei: campionamento*, ed. CNR-ICR, Roma 1980

Raccomandazioni NORMAL 8/81, *Esame delle caratteristiche morfologiche al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)*, ed. CNR-ICR, Roma 1981

Raccomandazioni NORMAL 10/82 - *Descrizione petrografica dei materiali lapidei naturali,* ed. CNR-ICR, Roma 1982

Raccomandazioni NORMAL 12/83 - *Aggregati artificiali di clasti e matrice legante non argillosa: schema di descrizione,* ed. CNR-ICR, Roma 1983

Raccomandazioni NORMAL 14/83, *Sezioni sottili e lucide di materiali lapidei: tecnica di allestimento*, ed. CNR-ICR, Roma 1983

Raccomandazioni NORMAL 15/84, *Manufatti e aggregati a matrice argillosa: schema di descrizione*, ed. CNR-ICR, Roma 1984

Raccomandazioni NORMAL 16/84, *Caratterizzazione dei materiali lapidei in opera e loro stato di conservazione: sequenza analitica*, ed. CNR-ICR, Roma 1984

Raccomandazioni NORMAL 20/85, *Interventi conservativi: progettazione, esecuzione e valutazione preventiva*, ed. CNR-ICR, Roma 1985

Raccomandazioni NORMAL 34/91, *Analisi di materiali "Argillosi" mediante XRD*, ed. CNR-ICR, Roma 1991.

Articoli scientifici internazionali

Barnes B.D., Diamond S., Dolch W.L., *The contact zone between portland cement paste and glass 'aggregate surface'*, in Cement and Concrete Research, 8/1978

Boqvist M. *L'étude technique du bâti: l'état des recherches dans le secteur de la salle à colonnes*, Institut français de Damas: Bulletin d'études orientales, tome LIII-LIV supplément (2002)

Brett N.H., *An X-ray investigation of the thermal decomposition of portlandite*, *Mineralogical Magazine*, 28 (1969)

Bartolomucci C., *Una proposta di "cartella clinica" per la conoscenza e la conservazione programmata del patrimonio culturale*, in *Arkos* n.5/2004

Cacace C., *GIS: uno strumento per la rappresentazione organizzata delle informazioni sui processi di restauro e conservazione*, in *Bollettino ICR* n. 13/2006

Charola A.E., *Review of the literature on the topic of acidic deposition on stone*. The National Center for Preservation Technology and Training, US/ICOMOS 1998

Charola A.E., Dupas M., Sheryll R.P., Freund G.G., *Characterization of ancient mortars: chemical and instrumental methods*, atti del Congresso Internazionale Scientific Methodologies Applied to Work of Art, Arcadia ed., Firenze 1986

Centamore E., Crescenti U., Dramis F., *Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000, Foglio 359 L'Aquila*, APAT, Dip. Difesa del Suolo, Serv. Geol. D'It. – Regione Abruzzo, Serv. Difesa del Suolo, S.EL.CA., Firenze 2005

Correns C.W., *Growth and dissolution of crystals under linear pressure,* discussion of The Faraday Soci. 5 (1949)

Cultrone G., Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., Cazalla O., de la Torre M.J, *Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing*, in Eur. J. Mineral 13 (2001)

Cultrone G., Sebastian E., Elert K., de la Torre M.J., Cazalla O., Rodriguez-Navarro C., *Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks*, Journal of European Ceramic Society 24 (2004)

Cultrone G. de la Torre M.J., Sebastian E., Cazalla O., Rodriguez-Navarro C., *Behavior of brick sample in aggressive environments*, Water, Air, and Soil Pollution 119 (2004)

Cultrone G., Sebastian E., Ortega Huertas M., *Durability of masonry system: a laboratori study*, Construction and Building Materials 21 (2005)

Cultrone G., Sebastian E., de la Torre M.J., *Mineralogical and physical behavior of solid bricks with additives*, Construction and Building Materials 19 (2005)

D'Elia M., et al, *Il sistema informatico di gestione dei dati AKIRA GIS Server*, in Settis S., et al., *La torre restituita*, Bollettino d'arte n.3

Dondi M., Marsigli M., Venturi I. , *Comportamento in cottura delle argille italiane per laterizi,* CNR-IRTEC, Faenza 2006;

Elert K., Cultrone G., Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., *Durability of bricks used in the conservation of historic buildings - Influence of composition and microstructure*, in Journal of Cultural Heritage 4 (2003)

Everett D.H., *The thermodynamics of frost damage to porous solids,* in Trans. Faraday Soc. 57 (1961)

Giavarini C., Santarelli M.L., Natalizi R., and Freddi F., *A non-linear model of sulphation of porous stones: numerical simulations and preliminary laboratory assessments*, in *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008)

Guidoboni E., Comastri A., *Catalogue of earthquakes and tsunamis in the Mediterranean area from the 11th to the 15th century*, National Institute of Geophysics and Vulcanology, Roma 2005

Kuckova S., Hynek R., Kodicek M., *Application of peptide mass mapping on proteins in historical mortars*, in Journal of Cultural Heritage 10 (2009)

Lanas J. e altri, *Compositional changes in lime-base mortars exposed to different enviroments*, in Thermochimica Acta 429/2005

Lewin S.Z., *X-ray diffraction and scanning electron microscope analysis of conventional mortars*, atti del Symposium ICCROM, Roma 1981

Luxan M.P., Sotolongo R., Dorrego F., *Estudios preliminares de muestras de morteros de cal hidrofugados para restauraciòn y rehabilitaciòn de edificios antiguos*, atti del III Congreso Internacional de Rehabilitacion del Patrimonio Arquitectonico y Edificacion, Granada 1996

Mills J.S., *The Gas Chromatographic Examination of Paint Media. Part 1. Fatty Acid Composition and Identification of Dried Oil Films*, in Studies in Conservation, Vol. 11, No. 2 (1966)

Moropoulou A., Bakolas A., Bisbikou K., *Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques*, in Thermochimica Acta 269/270 (1995)

Moropoulou A., Bakolas A., Bisbikou K., *Investigation of the tecnology of historic mortas*, in Journal of Cultural Heritage 1/2000

Newman R., *Some application of infrared spettroscopy in the examination of painting materials*, J. AIC, 19 (1980)

Neubauer C.M., Jennings H.M., *The role of the environmental Scanning Electron Microscope in the investigation of Cement-based materials*, in Scanning 18/1996

Nemati K.N., *Fracture Analysis of Concrete using Scanning Electron Microscopy*, in Scanning 19/1997

Nielsen C.B., *Salt in Porous Building Materials*, LBM-DTH, Tecnical Report 243/91

Poli T., Toniolo L., Valentini M., Bizzaro G., Melzi R., Tedoldi F., Cannazza G., *A portable NMR device for the evaluation of water presence in building materials*, in Journal of Cultural Heritage 8 (2007)

Reda Sbeinati M., Darawcheh R., Mouty M., *The historical earthquakes of Syria: an analysis of large and moderate earthquakes from 1365 B.C. to 1900 A.D.*, Annals of Geophysics 48-3 (2005)

Sansonetti A. e Colombo C., *La diagnostica per la conservazione dei beni architettonici*, in Recupero e conservazione 55 (2004)

Santana-Quintero, M. Addison, A. C., *Digital tools for heritage information management and protection: the need of train*ing (https://lirias.kuleuven.be/bitstream/.../1/07VSMM_santanaaddison.pdf)