



**Corso di Laurea Magistrale in Metodologie per la
Conservazione e il Restauro dei Beni Culturali (LM-11)**

***Analisi stratigrafiche e composizionali degli intonaci della
Basilica di Nostra Signora della Rosa (Santa Margherita
Ligure) ai fini del restauro della facciata principale***

Candidato: Mariaserena Matilde Piva

Relatori: Prof. Pietro Marescotti

Correlatore: Prof. Nicola Campomenosi

Relatore Esterno: Dott.ssa Eleonora Parravicini

Anno Accademico 2023/2024

Indice

1. Introduzione
 2. La Basilica di Nostra Signora della Rosa di Santa Margherita Ligure
 - 2.1. Inquadramento storico artistico della Basilica
 - 2.2. Interventi di restauro
 3. Gli intonaci
 - 3.1. Definizioni, nomenclatura, classificazioni
 - 3.2. I leganti
 - 3.3. Gli aggregati
 - 3.4. Stratificazioni e classificazione degli strati
 - 3.5. Il restauro degli intonaci delle murature esterne
 - 3.6. La coloritura dei prospetti
 4. Metodologie di indagine
 - 4.1. Rilevamento di cantiere e campionamento
 - 4.2. Metodi di analisi e condizioni analitiche
 5. Risultati analitici
 6. Discussione
 7. Conclusioni
- Bibliografia

1. Introduzione

Questo lavoro di tesi è stato realizzato al fine di effettuare un'indagine di tipo stratigrafico e compositivo degli intonaci del prospetto principale della Basilica di Nostra Signora della Rosa (Santa Margherita Ligure), che a partire dalla sua consacrazione (1770) ha subito multipli interventi di restauro.

Il lavoro è stato realizzato in collaborazione con la restauratrice Dott.ssa Eleonora Parravicini in occasione di un intervento urgente di restauro che è attualmente in corso, che si è reso necessario per l'ammaloramento significativo che interessa il prospetto principale della Basilica (Fig.1.1.). A causa del degrado della facciata si sono determinati distacchi parziali o totali di intere porzioni di colore, ma anche di strati di finitura e di elementi decorativi.



Fig.1.1. Elaborazione di fotografie realizzate dalla restauratrice Dott.ssa Eleonora Parravicini e durante i rilevamenti di cantiere. Sono in evidenza i distacchi parziali e totali di colore, finiture, elementi decorativi. Sono inoltre visibili gli effetti della cristallizzazione salina.

L'elaborato di tesi comprende l'inquadramento storico-artistico della Basilica di Nostra Signora della Rosa e dei restauri effettuati oltre un approfondito inquadramento sui diversi tipi di malte, intonaci e coloriture dei prospetti murali, basato sia su documentazione bibliografica sia su norme tecniche specifiche.

Il lavoro sperimentale è stato sviluppato con un approccio multi-scala e multi-analitico che ha compreso tre fasi distinte: indagini preliminari di cantiere e relativo campionamento; analisi di laboratorio; ricostruzione grafica della stratigrafia degli intonaci.

La fase preliminare di cantiere ha compreso: i) rilevamenti propedeutici al campionamento; ii) descrizione e interpretazione delle evidenze stratigrafiche superficiali e delle sintomatologie di degrado della facciata; iii) prelievo di campioni rappresentativi sia della stratigrafia sia delle eterogenee condizioni di conservazione.

La fase analitica di laboratorio si è avvalsa di una serie di tecniche comprendenti:

a) indagini sul campione macroscopico e mediante microscopia stereoscopica per l'identificazione della stratigrafia e per la selezione delle aree più rappresentative per la preparazione dei campioni analitici;

b) analisi in microscopia ottica in luce polarizzata trasmessa (MOLP) per: i) analisi microscopica della stratigrafia, ii) analisi mineralogico-petrografica dei costituenti dei singoli strati secondo la normativa NorMal 12/83 e UNI 11176:2006, iii) analisi morfologica e granulometrica dei clasti dell'aggregato e stima quantitativa dei principali costituenti mineralogici e litologici; iv) selezione delle aree per le analisi in microscopia elettronica;

c) analisi in microscopia elettronica a scansione e microanalisi in dispersione di energia (SEM-EDS) con particolare attenzione alle matrici leganti dei singoli strati;

d) analisi in spettroscopia μ -Raman per l'identificazione dei componenti degli strati di colore e di finitura.

Per la restituzione dei risultati analitici complessivi è stata progettata una scheda tecnica riassuntiva per ogni campione. La struttura della scheda comprende tre sezioni: i) caratteristiche generali del campione e suo inquadramento nel contesto generale del prospetto principale della Basilica; ii) risultati analitici e ricostruzione della stratigrafia di dettaglio; iii) considerazioni conclusive e collocazione spaziale e temporale del campione nel contesto stratigrafico generale. La scheda è progettata in modo che possa essere leggibile nella sua interezza anche in modo scollegato dal testo per una più immediata fruibilità nel progetto di restauro in atto.

I risultati riportati nelle schede di tutti i campioni sono stati successivamente interpretati e associati alle informazioni storiche e di cantiere per ricostruire la stratigrafia

complessiva del prospetto anche in relazione ai diversi interventi di restauro conosciuti o supposti.

I dati ottenuti hanno anche permesso di identificare le principali posizioni stratigrafiche di degrado del prospetto principale che si manifestano con distacchi parziali o totali che interessano non solo gli strati di colore ma anche le finiture e talvolta gli strati di arriccio.

2. La Basilica di Nostra Signora della Rosa a Santa Margherita Ligure

In questo capitolo sono presenti un inquadramento storico della Basilica di Nostra Signora della Rosa a Santa Margherita Ligure con particolare attenzione al suo affermarsi come il luogo principale di culto della città; una breve descrizione storico-artistica degli interni della Basilica e una presentazione dei restauri effettuati con un'analisi degli interventi realizzati durante l'ultimo restauro del 2000.

2.1. Inquadramento storico artistico della Basilica



Fig.2.1.1. La Basilica di Nostra Signora della Rosa nel 2002, dopo il restauro effettuato dalla Borini Costruzioni e dallo Studio Tecnico Stella-Franzese e Associati di Genova (FRANZESE 2002).

La Basilica è certamente un luogo di straordinaria importanza per la città di Santa Margherita Ligure. Nel Medioevo i toponimi¹ attestati nel comprensorio comunale sono Nozarego, Corte e Pescino², che, seppur ancora informalmente molto utilizzati, sono oggi sostituiti con il nome di Santa Margherita Ligure³. La chiesa antica è stata identificata con la primitiva chiesa di Pixini (Pescino) documentata all'inizio del XIII⁴ sec. d.C. (ROSSINI, 2002).

La collocazione del luogo è singolare rispetto alle altre chiese del comprensorio, si trova infatti in prossimità della foce dei torrenti San Siro e Magistrato, da cui deriverebbe il toponimo di Piscina. È stato inoltre ipotizzato che la chiesa fosse legata a una comunità di Canonici; il luogo, infatti, oltre a trovarsi vicino allo scalo marittimo presso la foce del San Siro, si trova alla fine di un sentiero che da Ruta porta a Santa Margherita⁵. La chiesa si inserirebbe quindi nella tradizione agostiniana dei precetti di ospitalità ai pellegrini, sulla scorta della quale sono nate tantissime chiese sulle principali vie di comunicazione, soprattutto nel XII sec. d.C. L'ipotesi sarebbe ulteriormente avvalorata dalla sua dedica a Santa Margherita di Antiochia, alla quale erano spesso dedicati edifici assistenziali. In Liguria vi sono molti esempi di dediche alla Santa, tra i quali: la cappella nella chiesa inferiore di San Giovanni di Pré (Genova)⁶, la chiesa di Santa Margherita a Mendatica (Imperia)⁷, la pieve dei Santi Stefano e Margherita di Arcola (La Spezia)⁸, la chiesa di

¹ I toponimi sono spesso citati in atti relativi alla riorganizzazione ecclesiastica della pieve di Rapallo; in particolare nell'atto del 1162 con il quale papa Alessandro III conferma al monastero di San Fruttuoso di Capodimonte la giurisdizione su alcune chiese (DIOLI, LEALI RIZZI 1985) (ROSSINI, 2002).

² Il toponimo Pescino, che indica la zona dove si colloca la basilica in esame, viene nominata per la prima volta in un documento del 986 del monastero di San Fruttuoso (GIARDINO et al., 2013).

³ Eccetto Nozarego, che è ancora riconosciuta formalmente come frazione.

⁴ La chiesa viene scelta come luogo di sepoltura nel 1215 e nel 1221 viene menzionato il chiostro annesso di una comunità canonica.

⁵ Rossini cita un sentiero di crinale che passa da San Lorenzo della Costa e quindi si può pensare intenda il sentiero che incrocia l'attuale Aurelia. Sarebbe interessante capire le dinamiche che legano il periodo di crisi demografica e economica della Basilica nel Cinquecento con la costruzione dell'Oratorio della Buona Morte e Orazione risalente al 1523 (attualmente consacrato alla Madonna del Suffragio) e sede di un'altra Confraternita. L'oratorio, infatti, si trova all'angolo di via Costasecca e della piazza dove ha sede l'attuale comune di Santa Margherita Ligure, ma soprattutto è il punto di arrivo di un altro sentiero che collega Ruta di Camogli con Santa Margherita Ligure, passando per la località Pietrestrette. Pietrestrette è il fulcro e crocevia di tutti o quasi i sentieri attuali del Monte di Portofino e permette di porre in comunicazione Ruta di Camogli, San Rocco, San Fruttuoso e Camogli centro con Santa Margherita.

⁶ Costruita nel 1180 dall'Ordine di San Giovanni di Gerusalemme per ospitare pellegrini e malati in partenza verso la Terra Santa. Conserva un ciclo di affreschi del XIII secolo raffiguranti le Storie di Santa Margherita, che ne descrivono il martirio.

⁷ Piccolo edificio medievale isolato lungo una mulattiera tra la Riviera di Ponente e il Piemonte. Costruita alla fine del XV secolo, presenta affreschi che illustrano la vita della santa.

⁸ Chiesa plebana isolata, citata nel 1296-97 come *plebes de Arcula cum hospitale*.

Santa Margherita de Conscenti (Val di Vara, Carro)⁹, la chiesa di Santa Margherita a Vernazza (La Spezia)¹⁰ (ROSSINI, 2002), la chiesa di Santa Margherita Vergine e Martire a Testana (Recco)¹¹, la chiesa di Santa Margherita di Marassi (Genova)¹², la chiesa di Santa Margherita di Sant'Olcese (Genova)¹³, la chiesa di Santa Margherita di Antiochia di Sori (Genova)¹⁴, la chiesa di Santa Margherita in Fossa Lupara (Sestri Levante)¹⁵, la chiesa di Santa Margherita di Pallare (Savona)¹⁶, la chiesa di Santa Margherita a Noli (Savona)¹⁷, la chiesa di Santa Margherita a Lusignano (Albenga)¹⁸, la chiesa di Santa Margherita di Pontedassio (Imperia)¹⁹, la chiesa di Santa Margherita di Diano Arentino (Imperia)²⁰, la chiesa di Santa Margherita a Poggio (Sanremo)²¹ (GANDOLFO, 2005).

Le prime testimonianze documentali riguardanti la basilica risalgono al Duecento: vi è infatti notizia dell'acquisto da parte dei Fieschi di un appezzamento nella valle Pixini²² nel 1209, di una sepoltura nel 1215²³ e di una controversia (nel 1226) tra un canonico di Santa Margherita e il rettore della chiesa²⁴. Il progressivo consolidamento dell'importanza della realtà ecclesiastica e della sua comunità è documentato nella risoluzione delle controversie di poco successive tra l'abate di San Fruttuoso e rettore di Santa Margherita e alcuni cittadini genovesi, accusati di aver usurpato i beni del cenobio, e per cui fu necessario l'intervento di Papa Gregorio IX. L'urbanistica riflette la stabilità della

⁹ Documentata dal 1239, sorgeva presso un ponte sul fiume Vara lungo un antico percorso per i valichi appenninici.

¹⁰ Un esempio di architettura antelamica genovese, risalente ai primi decenni del XIII secolo. Costruita presso il porto, aveva funzioni sia religiose che assistenziali per pellegrini e marinai.

¹¹ La chiesa esisteva già nel sec. XIII, probabilmente in un'altra località, ricostruita nel Cinquecento.

¹² Già presente nel 1027, la facciata venne ricostruita nel 1866.

¹³ Presente già sicuramente nel 1212 poiché citata in un documento testamentario di un Simone Doria. Anche in questa chiesa è presente una Madonna del Rosario con altare dedicato nel 1600, inizialmente concepita per la Chiesa di Santa Maria delle Vigne (Genova).

¹⁴ Edificio religioso risalente al XII sec. d.C. e ricostruito dl 1711.

¹⁵ Risalente al XVII sec. d.C.

¹⁶ Risalente al 1658, anche questa chiesa ha un gruppo ligneo dedicato alla Signora del Rosario (1791).

¹⁷ Rimangono le vestigia di questa chiesa bombardata durante la Seconda guerra mondiale e risalente probabilmente al XIII-XV sec. d.C.

¹⁸ Già lasciata in beneficio con questo nome nel 1402.

¹⁹ Risalente al 1199, ricostruita nel XV sec. d.C. e rimaneggiata tra XVIII e XIX sec. d.C.

²⁰ Menzionata per la prima volta ne XV sec. d.C. per lavori di ampliamento, contiene dipinti e statue lignee dedicati alla Santa e un altare in marmo dedicato alla Madonna del Rosario.

²¹ Medievale, ricostruita nel 1452. Contiene anche questa una statua lignea della Madonna del Rosario, voluta dalla locale Compagnia, una tela dedicata a Santa Caterina e una all'Angelo Custode.

²² Embriaco cita l'Archivio di Stato di Genova, Notai Antichi, Cartolare 56, scatola 246.

²³ Ugo Vaccario di Rapallo elegge la propria sepoltura nella chiesa di Santa Margherita e concede legati per un totale di 55 soldi. Embriaco cita l'Archivio di Stato di Genova, Notai Antichi, Cartolare 5, scatola 201.

²⁴ Che era anche suddiacono Genovese, redatti infatti nella chiesa di San Matteo e nella canonica di San Lorenzo. Embriaco cita l'Archivio di Stato di Genova, Notai Antichi, Cartolare 14, scatola 206-207.

comunità come attestato da un documento del 1255 in cui si menziona il ponte di Santa Margherita “de Pissino”²⁵ (ROLLINO, FERRETTO 1907) (EMBRIACO, 2002). Una definitiva attestazione dell’importanza della basilica è attestata in un documento del 1311, nel quale si scrive che alcuni territori del distretto Rapallese facciano capo alla cappella di Santa Margherita; è dello stesso anno un documento che attesta l’importanza del rettore di Santa Margherita, quarto tra gli ecclesiastici del territorio²⁶. Nel secolo trecentesco di crisi e rinnovamento anche la basilica va incontro ad alcuni ridimensionamenti, soprattutto economici, come si può rilevare nelle ricevute delle riscossioni delle imposte papali, infatti, è stato calcolato un decremento di imposta del 37,5% dal 1360 al 1387. Al contrario di altri luoghi in Italia, che nella seconda metà del Quattrocento vedono un primo incremento demografico, la cittadinanza rimane ridotta per tutto il Quattrocento, come sembra essere testimoniato dalla fusione della chiesa di Santa Margherita con quella di San Siro²⁷ (EMBRIACO, 2002). La situazione di degrado demografico²⁸, finanziario e sociale continua per tutto il Cinquecento (Fig. 2.1.2)²⁹; le incursioni barbaresche frequenti nel Tigullio alla metà del Cinquecento inaspriscono il quadro e nel 1582 si arriva a istituire a Santa Margherita un’apposita Compagnia per il riscatto degli schiavi (ROLLINO, FERRETTO 1907) (EMBRIACO, 2002).

²⁵ Embriaco cita l’Archivio di Stato di Genova, Notai Antichi, Cartolare 20/II, scatola 29.

²⁶ Embriaco cita l’Archivio di Stato di Genova, Notai Antichi, Cartolare 210/1.

²⁷ Embriaco cita l’Archivio di Stato di Genova, Notai Antichi, Cartolare 110.

²⁸ La pestilenza continua nel 1500 nel genovesato e riguarda anche alcune famiglie notabili di Santa Margherita.

²⁹ Embriaco ne cita diversi e propone una ricostruzione che vede la popolazione dei tre nuclei (Santa Margherita, San Siro e San Giacomo) passare già da un molto basso 1200-1250 del primo Quattrocento ai 1100-1150 del primo Cinquecento. Inoltre, da documenti contenuti nell’Archivio Parrocchiale di Santa Margherita, Embriaco evince anche un degrado di tipo socio-architettonico: sono contratti di affitto che riguardano beni (un frantoio e una casa con forno) dati in locazione nelle vicinanze della parrocchia.



Fig. 2.1.2. Mappa cinquecentesca del golfo di Rapallo. Autore ignoto. I toponimi di Corte e Santa Margherita sono ben distinti, a indicare uno sviluppo parallelo dei due nuclei abitativi (GIARDINO et al., 2013) (cfr. nota 40).

Risale al 1582 una visita apostolica i cui resoconti descrivono una chiesa in avanzato stato di degrado, con strutture pericolanti, altari non adeguati, canonica non presente³⁰(EMBRIACO, 2002); a seguito di questa visita sono pianificati alcuni interventi, tra i quali lo smantellamento di cinque altari su dodici (Santa Chiara, Santa Croce, San Simone, San Bernardo, San Giovanni Evangelista) e l'ingrandimento e l'abbellimento degli altari restanti (Santa Barbara, San Bernardino, Santa Maria, Santa Caterina da Siena, Sant'Antonio, Ascensione, San Giovanni Battista), la riparazione dei tetti della sacrestia e degli altari di Santa Caterina e Sant'Antonio e la costruzione *ex novo* della sacrestia (VASSALLO, 2002). La canonica è ultimata nel 1617³¹ e negli anni

³⁰ Embriaco cita l'Archivio di stato di Genova e precisamente il manoscritto nr. 547.

³¹ Embriaco cita l'Archivio della Curia Vescovile di Chiavari, faldone 111. Vassallo invece asserisce che "i lavori per la canonica erano ancora in corso nel 1639".

successivi sono costruiti nuovi ambienti³² e realizzati paramenti e restauri³³. La nuova situazione della comunità porta alla separazione della chiesa da quella di San Siro nel 1646³⁴ (EMBRIACO, 2002).

Nonostante gli interventi e i restauri realizzati negli anni '20 e '30 del Seicento, la chiesa negli anni '50 presenta ancora alcuni problemi strutturali; il parroco Bartolomeo Figari sostiene che l'edificio a ogni pioggia consistente fosse invaso dalle acque del vicino torrente, che fosse necessario riparare il tetto ogni anno, che le pareti fossero in alcuni punti pericolanti, che il coro fosse inadeguato (unico problema simbolico e non architettonico); rileva inoltre che la facciata della chiesa non si trovasse sulla piazza principale. Queste lamentazioni sono note grazie alla successiva supplica del parroco all'arcivescovo di Genova Stefano Durazzo³⁵, in cui si chiede l'autorizzazione alla riedificazione della chiesa, che viene prontamente concessa. L'arcivescovo fornisce precise indicazioni riguardo la costruzione della chiesa nuova, che dovrà essere costruita nello stesso sito della precedente, ma più grande; precisa anche che la facciata dovrà essere rivolta verso la piazza principale e la demolizione dovrà avvenire per gradi e contestualmente alla costruzione, in modo da garantire le funzioni e riutilizzare i materiali esistenti. Nella chiesa vecchia l'altare maggiore e il presbiterio erano situati dove ora si colloca la Cappella dell'angelo Custode (seconda entrando sulla destra) e la sacrestia era immediatamente sulla destra, dove ora si colloca la Cappella dell'Addolorata (la prima entrando sulla destra)³⁶ (VASSALLO, 2002). Si può dedurre che il lato lungo della chiesa vecchia avesse un orientamento E-SE/O-NO³⁷ e quindi ricalcasse il lato corto della chiesa attuale, che presenta orientamento N-NE/S-SO. Il 10 ottobre 1658 si posa la prima pietra della nuova chiesa, su progetto dell'architetto Giovan Battista Ghiso, il quale ideò un

³² Embriaco cita l'Archivio parrocchiale di Santa Margherita, precisamente il "Libro di Cassa della Compagnia del SS.mo Sacramento 1607 e dei Censi", dove sono indicate le spese per la costruzione della volta dell'ala destra del coro nel 1620, della canonica nel 1624, e di una volta della chiesa nel 1626.

³³ Embriaco cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita, precisamente il "Libro di Cassa della Compagnia del SS.mo Sacramento 1627", dove sono indicate le spese per la costruzione del telaio del nuovo baldacchino dell'altare maggiore (1632) e le spese per la ricostruzione della sagrestia (1635).

³⁴ Embriaco cita l'Archivio parrocchiale di Santa Margherita, precisamente "Confini Parrocchiali", n.8.

³⁵ Vassallo cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita, Chiesa Parrocchiale, fascicolo 1, n.1.

³⁶ Vassallo cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita e precisamente il *Terraticorum et C. ecclesiae archipresbiterialis et plebanae S. Margaritae* e Inventario generale dei beni, prerogative spettanti alla chiesa, alla collegiata, al parroco di Santa Margherita Ligure.

³⁷ Vassallo riporta un orientamento con "la facciata [...] a sud e il coro a nord" con un'inversione di 180° circa rispetto alla chiesa attuale; ciò non è possibile se le informazioni riportate nelle precedenti note sono corrette. Aggiunge anche: "le porte laterali affacciate sulla piazza del borgo" che sono possibili solo in un orientamento Est-Ovest della chiesa vecchia.

edificio con pianta a croce latina, diviso in tre navate da colonne e sovrastato da una cupola; della chiesa vecchia venne conservato il campanile in pietra. Giovan Battista Ghiso era un architetto di origine lombarda piuttosto noto e attivo in Liguria nei decenni centrali del Seicento. La chiesa di Santa Margherita Ligure si ispira a un suo progetto precedente³⁸, ovvero la chiesa di Santo Stefano a Lavagna (VASSALLO, 2002).

La Chiesa è elevata ad Arcipretura e Plebania nel 1666³⁹ con decreto del Cardinale Spinola; nel 1671 si pavimentano la chiesa e la piazza⁴⁰ (VASSALLO, 2002). Nel 1676, l'interno presenta, oltre all'altare maggiore, dieci cappelle laterali con altari. Nel 1750 su progetto di Carlo Orsolino, viene eretto un nuovo campanile sull'angolo destro della facciata, i lavori proseguono fino al 1762 e le campane sono poste in opera solo nel 1779⁴¹. Il campanile antico sull'angolo sinistro viene demolito nel 1786⁴² (VASSALLO, 2002). Lo stesso architetto progetta la facciata principale, caratterizzata da un duplice ordine di colonne binate e statue in stucco degli Apostoli Pietro (nicchia sinistra) e Paolo (nicchia destra); sono quindi realizzati bassorilievi raffiguranti la chiamata di San Pietro (sopra il portale laterale sinistro) e la vocazione di San Paolo (sopra il portale laterale destro). Nel 1752 Geronimo Benedetto Costa diventa arciprete di Santa Margherita e si dedica al rinnovamento del culto mariano. Nel 1770 la Chiesa viene consacrata dal Cardinale Lercari, Arcivescovo di Genova, come attestato da una lapide marmorea murata sopra il portale maggiore. Il simulacro di Nostra Signora della Rosa era inizialmente esposto presso un altare laterale, ma, nel 1756 verrà collocato sull'altare maggiore e l'incoronazione dell'effigie sarà al 1776⁴³ (STORIA 1771) (EMBRRIACO 2002). In

³⁸ Nel 1653 un collaboratore di Ghisio si reca a Lavagna per andare a prendere il progetto; la notizia è riportata da Vassallo che cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita, Libro di Cassa della Compagnia del SS.mo Sacramento, anno 1627.

³⁹ Alle sue dipendenze vengono poste sei chiese: San Giacomo di Castello, San Siro, San Lorenzo della Costa, San Michele di Pagana, San Martino di Portofino e Santa Maria di Nozarego. Nel 1674 San Giacomo di Corte ottiene, insieme a San Siro e Santa Maria di Nozarego, il distacco dalla pieve sammargheritese. Le tensioni, iniziate già in epoca rinascimentale, continuano.

⁴⁰ Vassallo cita il l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita, Libro di Cassa della compagnia del SS. Sacramento 1607 e dei Censi, 26r.

⁴¹ Vassallo cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita, Conti per la Fabbrica del Nuovo Campanile.

⁴² Secondo le memorie dell'Arciprete Costa e dell'Arcivescovo Giuseppe Maria Saporiti il campanile antico che esisteva sull'angolo sinistro della facciata era grande, costruito con pietre squadrate e scalpellate a mano con monofore all'epoca tamponate, tre campane e un orologio. Le notizie sono riportate da Vassallo che cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita e precisamente il *Terraticorum et C. ecclesiae archipresbiteralis et plebanae S. Margaritae* e l'Archivio della curia Vescovile di Chiavari, faldone 110b, fascicolo S.M.L. 1736-1800, n.8.

⁴³ L'inizio delle procedure per ottenere il consenso papale all'incoronazione della statua di Nostra Signora della Rosa inizia nel 1764. Nel 1769 arrivano da Roma le corone d'oro per l'incoronazione della statua della

occasione del cinquantesimo anniversario dell'incoronazione della Madonna sono realizzate le decorazioni dei soffitti della volta del presbiterio⁴⁴, dell'abside⁴⁵, della navata centrale e del transetto⁴⁶. In occasione del centenario invece sono realizzate la decorazione in stucco della cupola e i dipinti murali delle volte delle cappelle⁴⁷. Nel 1897 la parrocchia di Santa Margherita viene simbolicamente aggregata alla Basilica di Santa Maria Maggiore di Roma. Tra il 1925 e il 1927 è costruito un secondo campanile, collocato sul lato sinistro (est) della facciata, dove prima della demolizione fine Settecentesca sorgeva il campanile della chiesa medievale⁴⁸ (VASSALLO, 2002). Nel 1951 la chiesa è elevata da Pio XII al titolo di "Basilica Minore", come coronamento dell'opera di restauro intrapresa dopo i danni subiti durante i bombardamenti della Seconda Guerra Mondiale, in particolare quelli del 1944. Il sagrato antistante la Chiesa risale invece al 1970⁴⁹ (VASSALLO, 2002) (EMBRIACO, 2002) (MONACHESI 1975). *Inquadramento storico-artistico degli interni della Basilica di Nostra Signora della Rosa (Fig. 2.1.2)*

La prima Cappella nel lato est, dedicata a Santa Caterina d'Alessandria, fu realizzata tra il 1750 e il 1782. L'altare in marmi policromi risale al 1826 e fu realizzato con materiali provenienti dalla chiesa di San Paolo di Genova. Gli affreschi della volta sono opera di Virginio Grana e risalenti al 1876. La tela dedicata alla santa rappresenta il Matrimonio mistico di Santa Caterina, è attribuita a Valerio Castello (1644-45) (secondo il Luxardo dipinta a ispirazione del Correggio) e fu restaurata nel 1984 (VASSALLO, 2002) (MANZITTI 1972) (LUXARDO 1876).

La seconda Cappella nel lato est è dedicata alla Santa Croce, fu completata dopo il 1750, con un altare simile a quello della Cappella precedente (furono infatti rinnovati insieme

Madonna. Si eleggono i "Protettori della solenne sacra funzione della Coronazione". Nel 1776 infine avviene l'incoronazione, con una solenne processione il 27 luglio, guidata dall'arcivescovo di Genova.

⁴⁴ Gloria di Santa Margherita ad opera di D. Ferrari.

⁴⁵ Martirio di Santa Margherita di Antiochia di G. Vacca.

⁴⁶ Nicolò Cianfanelli raffigurò a tempera i Misteri Gaudiosi in cinque riquadri; nella navata centrale: Natività, Gesù tra i Dottori del Tempio, Circoncisione; nel braccio sinistro del transetto: Annunciazione; nel braccio destro del transetto: Visita della Vergine a Sant'Elisabetta.

⁴⁷ Giuseppe Isola dipinge la Gloria del Precursore nella cappella di San Giovanni Battista e la Fuga in Egitto nella Cappella di San Giuseppe.

⁴⁸ Vassallo cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita, Inventario generale dei beni, prerogative spettanti alla chiesa, alla collegiata, al parroco di Santa Margherita Ligure. Vassallo nuovamente parla di un campanile "lato sud-occidentale" in realtà intende quello sinistro (lato est).

⁴⁹ Dell'opera si è occupato l'architetto Cesare Bottaro con la collaborazione dell'artigiano Gianfranco Fabbri; Vassallo cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita, Libro di Cassa della Chiesa. Anno 1950-1979.

nel 1826) con colonne in marmo nero e tarsie di marmi policromi. La volta fu affrescata a opera di Giovan Battista Pianello nel 1876.

Il dipinto⁵⁰ della Santa Croce di Giovan Battista Bracelli (1607) raffigura i Santi Domenico, Pietro Martire, Brigida e Giacinto; la presenza dei tre santi domenicani rientra nel programma di esaltazione della Vergine del Rosario operato dall'ordine domenicano durante la controriforma: Giacinto, infatti, era un domenicano molto devoto al culto della Vergine, canonizzato nel 1594 (VASSALLO, 2002).

La terza Cappella nel lato est è attualmente dedicata ai Santi Pietro e Andrea e fu costruita nel 1719 dalla Confraternita dei Pescatori e Marinai⁵¹. L'altare a intarsi policromi e colonne nere al cui basamento sono intarsiati dei leudi. La tela raffigurante la pesca miracolosa con i santi Pietro e Andrea e sullo sfondo il tratto tra Santa Margherita Ligure e Portofino è stata ritenuta coeva all'altare e anch'essa restaurata tra il 1983 e il 1984⁵² (LUXARDO 1876) (VASSALLO, 2002).

⁵⁰Sottoposto a pulitura e restauro nel 1995 grazie alla generosità della Parrocchia di Santa Margherita Ligure (ROTONDI TERMINIELLO 1996) (VASSALLO, 2002).

⁵¹ Vassallo cita in merito l'Archivio della Curia Vescovile di Chiavari, Faldone 110b, fasc. S.M.L. 1701-1735, 12 dicembre 1719. Ritene che la cappella sia dedicata a entrambi i Santi da questa data in ragione anche della tela che li raffigura e che ritiene coeva, Luxardo tuttavia, forse per brevità, la riporta come dedicata "all'Apostolo San Pietro".

⁵² Vassallo cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita e la cartella "Lavori di restauro delle cappelle laterali 1982-83-84".

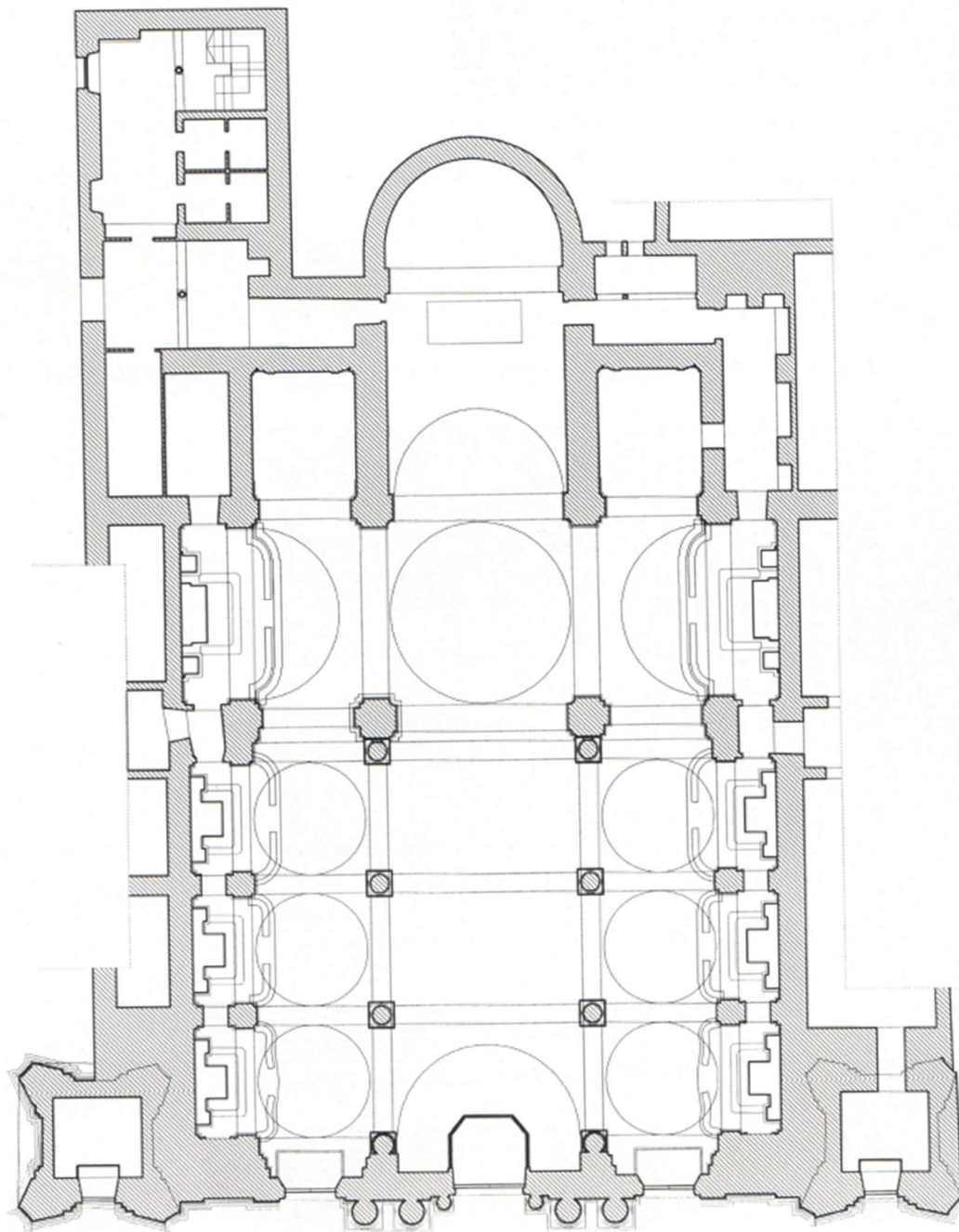


Fig.2.1.2. Planimetria della Basilica. (FRANZESE 2002).

La quarta Cappella nel lato est è consacrata al Santo Rosario e fu ultimata tra il 1677 e il 1689; presenta un altare riccamente decorato in pietra di Promontorio, giallo antico e broccatello; il timpano a volute è sovrastato da statue della Fede, Speranza e Carità, in uno schema decorativo spesso attestato nel Tigullio a partire dalla metà del XVII sec. d.C. (VASSALLO, 2002). L'altare fu commissionato dalla famiglia De Bernardis (alla quale si può attribuire lo stemma araldico alla base delle colonne) a due scultori di origine

lombarda attivi nel Genovesato ma anche in Riviera. La pala d'altare⁵³ è composta da due sezioni distinte, realizzate in tempi diversi. La parte centrale raffigura la Vergine con il Bambino, circondata dai Santi Domenico, Giovanni Battista, Francesco e Caterina. Sotto la Vergine, sono rappresentati alcuni membri della Confraternita dedicata al culto⁵⁴; il quadro è stato tradizionalmente attribuito al Castellino e poi a Bernardo Castello (NEWCOME, 1989). I Misteri del Rosario invece sono stati tradizionalmente attribuiti a Domenico Piola e in seguito a Paolo Gerolamo Piola, sulla base di alcune affinità stilistiche tra i disegni di Gerolamo Piola del Gabinetto Disegni e Stampe di Palazzo Rosso e i tondi dell'altare (VASSALLO, 2002).

La quinta Cappella nel lato est è dedicata al Battesimo. Esisteva già nella chiesa vecchia una cappella dedicata a San Giovanni Battista, il cui giuspatronato passa dalla famiglia Schettino alla famiglia Veneroso. Nella seconda metà del Seicento invece è la famiglia Gontardo a essere maggiormente legata al culto. Nel 1663, Brigida Gontardo donò un terreno per la costruzione del coro della chiesa e di due cappelle, tra cui quella di San Giovanni⁵⁵, per la quale diede direttive precise (la Cappella doveva essere voltata e realizzata in calce, con una tribuna per permettere alla famiglia di assistere alle funzioni

⁵³ Vassallo cita la documentazione riguardante il restauro dell'opera realizzato nel 1995.

⁵⁴ Della Confraternita del Rosario si è già accennato. Questa confraternita locale è certamente responsabile del rinnovamento del culto mariano che avverrà dal Cinquecento in poi nel territorio di Santa Margherita. Una cappella dedicata a Santa Maria della Rosa era già presente nella chiesa vecchia a fine Quattrocento (ROLLINO, FERRETTO 1907). Tra la fine del XV e l'inizio del XVI sec. d.C. sorgono le prime Confraternite della Madonna del Rosario. Il culto si consolida sia localmente (cfr. nota 58 di questo testo) che in tutta Italia nel Cinquecento (la festa della Madonna del Rosario viene istituita nel 1571). In Liguria alla fine del Cinquecento il quadro è molto complesso e disomogeneo: Grendi riporta che nel Levante vi sono poche Casacce (non solo dedicate al Rosario evidentemente) al contrario del Ponente dove sorgono molti oratori. Oltre a questo, è caratteristica l'identificazione della comunità e del territorio con la parrocchia e la confraternita attraverso sepolture e onori vari (cfr. i vari riferimenti in questo testo alle eredità delle famiglie nobiliari) che si presenta sia nel Levante che nel Ponente, ma meno a Genova, dovuta alla necessità di fondi, nonostante il sostegno degli ordini ecclesiastici (in questo caso i domenicani). Sono inoltre presenti vari moti di accentramento parrocchiale in tutta la regione, anche in questo con alcune eccezioni come quella di Santa Margherita (cfr. nota 39 di questo testo). Grendi riporta alcuni dati, purtroppo senza data, ricavati dall'Archivio Segreto di Genova, Repubblica Ligure, filze 421, 420, 410, 408, 203 da cui si evince che a Santa Margherita la Confraternita del Rosario aveva 175 iscritti, contro i 219 della Confraternita del Rosario di San Siro, i 130 della Confraternita dei Sette Dolori (San Giacomo), i 213 della Confraternita di San Bernardo (San Giacomo), i 70 della Confraternita della Morte (San Giacomo) (cfr. nota 4 di questo testo), i 44 della Confraternita di Sant'Erasmo (San Giacomo) (GRENDI 1982). Nel 1600 la Confraternita verrà ufficialmente riconosciuta (Vassallo cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita: "Bolle papali" n.3, 30 giugno 1600) (VASSALLO, 2002). Il culto della Vergine viene consolidato durante la costruzione della chiesa nuova con il racconto del miracoloso ritrovamento di acqua santa il 9 maggio 1672 durante i lavori nella Cappella di Santa Maria del Rosario e può dirsi completo con l'incoronazione dell'effigie della Madonna della Rosa nel 1776 (STORIA 1771) (EMBRIACO, 2002) (cfr. nota 43 di questo testo).

⁵⁵ Vassallo cita l'Archivio di Stato di Genova, Notai Antichi, filza 8505, 14 luglio 1663.

religiose). Nel 1676, la cappella di San Giovanni fu ceduta alla famiglia Bertollo in cambio di un'altra Cappella⁵⁶ (VASSALLO, 2002). L'altare presenta decorazioni con tarsie marmoree bianche e rosse su fondo nero, con volute, angeli e un'aquila coronata. La pala d'altare, raffigurante il battesimo di San Giovanni di Giambattista Casoni⁵⁷, allievo del Fiasella, con uno sfondo a volo d'uccello.

L'altare maggiore nella sua forma attuale venne costruito a cavallo tra il 1745 e il 1746 su iniziativa dell'Arciprete Carlo Salomone Megherle e in sostituzione del precedente. L'altare è stato storicamente attribuito a Francesco Schiaffino, tuttavia la critica tardo novecentesca ha posto in dubbio l'attribuzione. La mensa è riccamente intarsiata con marmi policromi e è completata agli spigoli da cherubini oltre che da volute che incorniciano il tondo centrale e una lastra in bronzo raffigurante Santa Margherita e il drago. La parte statuaria dell'altare rispetta la gerarchia teologica di Antico e Nuovo testamento e raffigura due angeli e i simboli degli evangelisti. Al di sopra del tabernacolo è presente un altro gruppo scultoreo ritenuto di epoca diversa rispetto al principale, con angeli che sorreggono un piccolo trono marmoreo, al cui interno è collocata l'effigie della Nostra Signora della Rosa. Il simulacro, realizzato in legno si inserisce nella tradizione delle statue di legno policromo utilizzate per le processioni liguri del Cinquecento, espressione della devozione mariana dell'epoca⁵⁸. La croce processionale associata alla Madonna, datata 1526, è in argento sbalzato e decorata con simboli degli Evangelisti da un lato e Dio Padre benedicente, Maria, San Giovanni e la Maddalena dall'altro (STORIA, 1771). L'effigie si trovava nella nicchia di legno della Cappella del Rosario e fu spostata nella sua attuale posizione sull'altare Maggiore il 25 febbraio 1756.

⁵⁶ Vassallo cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita, Libro Nuovo di Cassa della Compagnia del SS. Sacramento 1668, c.79 v.

⁵⁷ Vassallo cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita, Cappellania di S. Gio. Battista, n.1.

⁵⁸ Al Cinquecento risale infatti l'edificazione del Santuario di Nostra Signora del Boschetto a Camogli (1518) e del Santuario di Nostra Signora di Montallegro a Rapallo (1557) entrambe in seguito ad apparizioni. In particolare, a Rapallo il culto della Madonna si rafforza in modo significativo a seguito della quasi incolumità della città durante la Peste del Seicento e durante l'epidemia di colera dell'Ottocento, come attestano numerosi ex-voto. La Madonna di Montallegro è patrona della città dal 1739 e lo è anche di Santa Margherita Ligure fino al 1798, anno di nascita della municipalità e della scelta ufficiale della patrona nella figura di Santa Margherita di Antiochia. Il Santuario è da sempre meta di pellegrinaggi e soprattutto nel Novecento di importanti visite cardinalizie. Tutt'oggi la Madonna di Montallegro è oggetto della devozione popolare che trova il suo culmine nella salvezza dei Sestieri durante la messa in cassa dell'effigie la mattina del 1° luglio di ogni anno, la quale apre tre giorni di celebrazioni patronali e pirotecniche. Cfr. Statuto Comunale del Comune di Rapallo, delibera Consiglio Comunale n. 254 del 4 Ottobre 1991, modificato con delibera Consiglio Comunale n. 14 del 27 marzo 2014. (BACIGALUPO, BENATTI, 1998) (GRAZIANI, 1890).

Il rinnovamento dell'arredo della chiesa fu completato nel 1767 con l'installazione di due balaustrate marmoree, commissionate al marmorai Schizzi. In occasione del Cinquantenario dell'Incoronazione del simulacro della Nostra Signora della Rosa, Bartolomeo Carrara scolpì le statue in marmo dei Santi Pietro e Paolo, grazie alla donazione di Michele Gimelli. Al centro si trova la statua marmorea di Santa Margherita, realizzata alla fine del Seicento, probabilmente su commissione di Lazzaro De Bernardis; la Santa è raffigurata nell'atto di calpestare il drago e ha in mano una croce dorata e la palma del martirio. La scultura, attribuita a Giacomo Antonio Ponsonelli, allievo di Filippo Parodi, raffigura la santa che calpesta un drago, simbolo del Male, con una croce dorata e la palma del martirio. Un'altra effigie della Santa è quella conservata nella Sacrestia, una statua reliquiario di notevole fattura realizzata in argento per contenere le reliquie ottenute nel 1635 a seguito di varie vicissitudini. Nel 1724 la parrocchia ricevette un'ampolla con gocce del sangue della santa, contenuta in un'urna lignea ricoperta di lamina argentea con motivi floreali e cherubini. Il reliquiario è custodito in un'edicola in marmo di Carrara, raffigurante Domenico e Pietro Martire.

La prima Cappella del lato ovest, a partire dall'altare è dedicata alla Santissima Concezione. La Cappella era sotto il patronato della famiglia Bertollo. L'altare in marmi policromi presenta una mensa rettangolare in marmo bianco con dettagli in marmo nero e tarsie policrome e il fastigio reca la scritta "*TOTA PULCRA ES*" e due putti in marmo bianco. La tela sull'altare, firmata da G.B. Multedo, raffigura la Concezione e è datata al 1869; probabilmente si tratta della sostituzione di un'opera precedente a tema simile e raffigura Maria attorniata da cherubini, con tre figure in basso, forse membri della famiglia Bertollo o di una confraternita (VASSALLO, 2002). Luxardo nella sua descrizione del 1876 stranamente non descrive nessuna tela; tuttavia, descrive dettagliatamente due "tavole di stile fiammingo" sulle due pareti: la prima raffigurava il conte di Poitiers e duca d'Aquitania, Guglielmo IX, di fronte a San Bernardo, primo abate di Chiaravalle e Dottore della Chiesa⁵⁹; la seconda raffigurava San Giacinto, figura

⁵⁹ Luxardo descrive l'episodio: San Bernardo rimprovera il conte per non aver mantenuto la promessa di sostenere il vero Papa, Innocenzo II, contro l'antipapa Anacleto, e per aver rifiutato di richiamare dall'esilio i vescovi del suo dominio, privati delle loro sedi. San Bernardo, per riportarlo sulla retta via, si presenta a lui alle soglie della cattedrale di Poitiers con l'Ostia consacrata. Davanti a questa scena, Guglielmo rimane così sconvolto da svenire e cadere a terra, come un corpo senza vita.

dell'Ordine Domenicano⁶⁰. Attualmente sulla parete destra è presente il Tondo del Sacro Cuore, realizzato nel 1848 dal ritrattista Santo Panario, pittore genovese. Sul soffitto della Cappella è presente un affresco di Girolamo Costa raffigurante la Trasfigurazione di Gesù Cristo sul monte Tabor. Negli angoli e nelle lunette sono rappresentati i quattro principali Padri della Chiesa latina insieme alle allegorie della Fede e della Carità.

La seconda Cappella dall'altare è dedicata alla Santissima Trinità e fu costruita nel 1689 per volontà di Lazaro De Bernardis, che la lasciò in eredità all'Ospedale genovese di Pammatone istituendo una cappellania, poi gestita dall'arciprete⁶¹. L'altare, simile a quello del Santo Rosario, presenta marmi policromi e colonne in marmo di Portovenere. Sopra il fastigio sono collocate le virtù cardinali, mentre la pala d'altare raffigura la Trinità, San Nicola di Bari e le anime del Purgatorio, ai piedi della Trinità è rappresentato Lazzaro sostenuto da Abramo e al di sotto tra le fiamme infernali Epulone. Il dipinto⁶² storicamente è stato attribuito a Giovanni Andrea Carlone e successivamente a Giovanni Lorenzo Bertolotto. A sinistra dell'altare si trova una statua lignea dell'Angelo Custode, scolpita tra il 1713 e il 1715 e tradizionalmente attribuita ad Anton Maria Maragliano. Nella nicchia di fronte si trova la statua di San Giovanni Nepomuceno, anch'essa attribuita storicamente al Maragliano, ma probabilmente opera della sua bottega (VASSALLO, 2002).

La terza Cappella dall'altare nel lato ovest è dedicata a San Giuseppe. La cappellania fu istituita nel 1709 grazie a Elianetta Quaquaro, che la lasciò in patronato al marito Delfino Roiseco. L'altare, realizzato in marmi policromi, fu probabilmente costruito nei primi decenni del Settecento; presenta una mensa dai contorni svasati e un paliotto con un grande cartiglio in marmo bianco con racemi d'alloro su fondo rosso screziato. Due colonne in marmo di Portovenere, con capitelli corinzi, sorreggono la struttura, decorate con stemmi: uno dei Quaquaro e uno dei Roiseco. Il dipinto sull'altare raffigura Gesù

⁶⁰ Luxardo descrive l'episodio: durante l'incendio che devastò Kiev (all'epoca capitale delle due Russie), attraversa a piedi asciutti il fiume Dnepr (Boristene) trasportando con una mano il Santissimo Sacramento e con l'altra una pesante statua della Vergine Maria.

⁶¹ Vassallo cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita, Cappellania De Bernardis: fasc.1, n.3, 14 marzo 1689.

⁶² Vassallo cita il restauro effettuato sulla tela nel 1996, il quale ha portato alla luce varie ridipinture e innesti. Evidentemente il restauro è stato ben necessario se Monachesi vent'anni prima parla del dipinto in questi termini: "[...] devo dire che tutto è talmente smorto da essere quasi invisibile [...]" (MONACHESI 1976).

Bambino tra cherubini e nubi in gesto benedicente, con San Giuseppe inginocchiato e al di sotto altri personaggi, tra cui San Francesco Saverio.

La quarta Cappella dall'altare nel lato ovest è dedicata all'Angelo Custode. Nel Cinquecento non esisteva un altare, ma la crescente devozione portò alla nascita della Confraternita dell'Angelo Custode che ottenne la conferma papale nel 1622⁶³. Agli inizi del Settecento, la cappella era sotto il patronato della famiglia Roisecco, che, nel 1718, per tramite di Delfino Roisecco, fondò una cappellania con messa quotidiana. La costruzione della cappella, diretta da Giacomo Gaggino e Gaetano Solaro, si concluse nel 1722. L'altare presenta una mensa con bordi modanati e lastre di marmo bianco, nero e rosato. Le colonne in marmo nero sono state ritenute successive e recano al basamento lo stemma dei Roisecco. Il frontone, dalle linee ondulate, contiene un altro blasone della famiglia. La pala d'altare è forse l'opera più importante di tutta la chiesa essendo stata dipinta nel 1630 da De Ferrari. Il dipinto restaurato nel 1994⁶⁴ si presentava annerito da polvere e fumo e presentava danni dovuti alla tensione sulla tela provocata dall'adattamento del dipinto per il nuovo altare ricostruito nella chiesa nuova. Il restauro ha fatto emergere molti dettagli, tra cui uno sfondo forse riferibile al tratto di promontorio tra Portofino e Santa Margherita; è stato inoltre notato che il tratto stilistico del pittore si colloca coerentemente tra il periodo genovese e il periodo fiammingo (VASSALLO, 2002).

La quinta Cappella dall'altare nel lato ovest, ovvero la prima sulla destra entrando nella chiesa, è dedicata all'Addolorata ed era precedentemente nota come "Cappella della Deposizione" per il tema della pala d'altare. La costruzione dell'altare fu lenta sia perché questa parte della chiesa venne costruita per ultima, sia per motivi legali legati al testamento del 1717 di Silvio Assarino; l'altare, quindi, venne completato solo in occasione del cinquantennale dell'Incoronazione della Nostra Signora della Rosa, con marmi acquistati alcuni anni prima dalla fabbrica dell'Albergo dei Poveri di Genova. La pala raffigura Cristo deposto tra le braccia della Madonna, San Giovanni, Giuseppe d'Arimatea e le pie donne, con il Golgota sullo sfondo, lo schema è frutto della copia della Deposizione di Luca Cambiaso realizzata per la Chiesa di Santa Maria di Carignano a Genova e l'attribuzione storicamente oscilla tra la bottega dello stesso e il Piola. L'opera

⁶³ Vassallo cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita, Bolle papali, n. 2, 15 giugno 1622.

⁶⁴ Come in precedenza Monachesi rileva la necessità di un restauro anche di questa tela che nel 1976 si presenta "scolorita" (MONACHESI 1976).

è stata più volte restaurata e adattata, con l'ultimo restauro risalente al 2000 (VASSALLO, 2002).

La controfacciata interna della chiesa è occupata dall'organo, realizzato, nella sua prima forma, nel 1650 e risistemato da Tommaso Roccatagliata nel 1680; la famiglia curò la manutenzione, il restauro e le ricostruzioni dell'organo per diverse generazioni, seguita dal toscano Lorenzo Paoli e dai sammargheritesi Podestà e Bacigalupo. Nel luglio 1964 è stato inaugurato il nuovo organo a trasmissione elettrica realizzato dai genovesi Parodi (Rossi) e Marin.

Nella chiesa è presente anche un'urna cineraria in marmo lunense databile al II sec. d.C. L'urna è composta da due parti, quella inferiore è decorata con un tempietto a colonnine tortili e presenta un'iscrizione commemorativa che ricorda il defunto Lucio Tiezio Pepso, la sua compagna Taiczia Euterpe e il figlio Lucio Taiczio Apollinare. La parte superiore, un piccolo blocco con nicchia, fungeva probabilmente da segnacolo di sepoltura. Lo schema della Vittoria alata che sacrifica il toro⁶⁵ e l'*himation* sono stati considerati coerenti con l'arte traiana (CIMASCHI, 1960) e con alcune urne presenti nel Camposanto di Pisa, datate alla fine del I sec. d.C. (VASSALLO, 2002). L'urna era già presente nella vecchia chiesa di Santa Margherita nel Seicento, utilizzata come pila dell'acqua benedetta. Dopo la ricostruzione della chiesa, fu adibita a sostegno del battistero (VASSALLO, 2002).

⁶⁵ La figura è stata in passato interpretata come una Tauroctonia mitraica (BERTOLOTTI 1834) (ALIZERI 1847); peculiarmente questa lettura viene utilizzata per giustificare una supposta origine mitraica di un ipotetico tempio precedente alla Basilica di cui non si hanno notizie (MONACHESI 1975).

2.2. Interventi di restauro

Grazie alle fonti, seppur con informazioni frammentarie, è stato possibile individuare diversi interventi di restauro collocabili nelle seguenti date: 1) 1890, riparazioni sia all'interno sia all'esterno del campanile a Ovest (il campanile a Est non era ancora stato ricostruito); nello stesso anno i documenti di archivio attestano una proposta di restauro della facciata esterna (GIARDINO et al., 2013); 2) 1951, conclusione dei restauri post-bellici già citati in 2.1. (EMBRIACO, 2002); 3) 1950-1951, lavori di consolidamento dei campanili⁶⁶ (VASSALLO, 2002); 4) 1970, realizzazione del sagrato della chiesa; non è chiaro se sia stato effettuato contestualmente anche un restauro della facciata (MONACHESI, 1976); 5) 1984, il campanile novecentesco (lato Est della facciata) necessita di iniezioni di consolidamento in cemento⁶⁷ (VASSALLO, 2002).

Molto più dettagliate sono le informazioni relative all'intervento di restauro del 2000. Nel giugno del 1999 in seguito a cadute di calcinacci dalla zona della torre campanaria più antica la Parrocchia incaricò lo Studio Tecnico Stella-Franzese e Associati di Genova di effettuare le prime “verifiche tecniche” e i “controlli statici”; a seguito del montaggio della gru e della rimozione dei calcinacci vennero predisposti i ponteggi necessari e si provvide alla messa in sicurezza della facciata e delle torri. Circa 16 mesi dopo i lavori di restauro delle torri campanarie e del prospetto principale vennero affidati alla società torinese Borini Costruzioni, sotto la direzione dello Studio Tecnico citato. Il progetto prevedeva la realizzazione in due lotti dei lavori esecutivi, il primo riguardante le torri campanarie e il secondo la facciata. Si riassumono di seguito (tabella 2.2.1.) gli interventi realizzati in entrambi i lotti (BORINI, 2002).

⁶⁶ Vassallo cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita, Offerte e doni a mezzo del Rev. Arciprete. Anno 1942-1960. Libro Cassa (straordinario).

⁶⁷ Vassallo cita l'Archivio Parrocchiale di Santa Margherita, fogli sparsi. In questo caso la spazialità è affidabile perché specifica “campanile di sinistra” e inoltre riporta danni alle cappelle di Santa Caterina e Santa Croce (che si trovano appunto nel lato sinistro della chiesa).

Intervento	Lotto	Descrizione	Prodotti
Identificazione delle torri	Primo	Le torri sono state distinte come Torre A (Est) e Torre B (Ovest)	
Rilievi preliminari	Primo e Secondo	Identificazione degli intonaci ammalorati, degli elementi decorativi e verifica delle condizioni generali delle superfici	
Rimozione manuale parti ammalorate	Primo	Rimozione delle porzioni degradate di intonaco e muratura fino al vivo, effettuata a mano con mazzetta e scalpello	
Idrolavaggio	Primo	Lavaggio a freddo di tutte le superfici liberate dagli intonaci ammalorati, per rimuovere residui e impurità	
Rifacimento intonaco	Primo	Applicazione di intonaco stratificato con spessori differenti; aggiunta di scagliatura per migliorare la coesione	Calce idraulica, scagliatura in laterizio
Ricostruzione dettagli architettonici	Primo	Restauro di cornici, modanature, capitelli e fregi mediante l'uso di stampi realizzati su misura	Calce idraulica additivata con lattici acceleranti
Sostituzione capochiave	Primo	Sostituzione dei capochiave delle catene strutturali con nuovi elementi	Acciaio zincato
Ricostruzione muratura	Primo	Ricostruzione con applicazione di una rete per consolidare l'intonaco in corrispondenza delle chiavi	Acciaio zincato tipo nervometal
Modifica struttura torre B	Primo	Demolizione del basamento in calcestruzzo, rimozione della vecchia struttura portante in acciaio e sostituzione con un nuovo cordolo	Acciaio, cemento armato
Restauro croci metalliche cupole	Primo	Rimozione delle parti ossidate, trattamento con convertitori protettivi, smalto e doratura delle sfere ornamentali	Smalto ferromicaceo, protettivi
Restauro coperture cupole	Primo	Rimozione delle parti deteriorate, sigillatura delle fessurazioni e applicazione di rivestimenti esterni modellati sul posto	Rheinzink, malta bicomponente elastomerica
Restauro murature esterne	Primo e Secondo	Operazioni di pulizia e ripristino delle murature con tinteggiature uniformi per raccordare intonaci nuovi e vecchi	Resine acril-silossaniche (primo lotto) Bonding e Ancorall-L (secondo lotto)
Rivestimento superfici piane	Primo	Rivestimento con lastre fissate alla muratura con mastice	Rheinzink, mastice alta tenuta
Sostituzione sistema allontanamento volatili	Primo e secondo	Rimozione del sistema meccanico antivolatile e installazione di un sistema elettrostatico moderno, dotato di centralina indipendente	

Installazione impianti	Primo e Secondo	Installazione di nuovi impianti per illuminazione delle celle campanarie e per la protezione dalle scariche atmosferiche	
Copertura timpano	Secondo	Rimozione dell'ardesia, consolidamento della soletta con rete metallica e formazione delle pendenze necessarie	Calcestruzzo armato, rete tipo nervometal
Restauro portoni	Secondo	Pulizia delle superfici, ripristino delle parti mancanti, smaltatura e lucidatura degli ottoni	Smalto opaco

Tabella 2.2.1. Schematizzazione degli interventi di restauro effettuati dalla Borini Costruzioni a seguito di valutazione tecnica dello Studio Tecnico Stella-Franzese e Associati. Sono evidenziati gli interventi effettuati, il lotto riguardato dalle operazioni (il primo costituito dalle torri campanarie, il secondo dalla facciata) e i prodotti utilizzati (BORINI, 2002).



Fig.2.2.1. Torre campanaria dopo il restauro effettuato dalla Società Borini Costruzioni e dallo Studio Tecnico Stella-Franzese e Associati. Si evidenzia la copertura in Rheinzink. (BORINI, 2002).

La società Borini (2002) descrive le azioni di restauro come segue: nel primo lotto, per quanto riguarda murature e intonaci, è stata effettuata “la rimozione delle parti ammalorate fino al vivo della muratura [...] si è intervenuti sugli intonaci e, successivamente, su cornici, modanature, capitelli e fregi [...] si è proceduto all'esecuzione di un approfondito idrolavaggio a freddo di tutte le superfici rimosse [...] la ricostruzione di cornici, modanature, capitelli e fregi, con l'allestimento in cantiere di un piccolo laboratorio di restauro; infatti la ricostruzione si è resa possibile grazie all'utilizzo di sagome e stampi realizzati su misura appositamente sul posto, impiegando in seguito come materiale una malta a base di calce idraulica, additivata con lattici acceleranti”. Riguardo le pitture in essere invece “Si è proceduto in seguito ad una operazione di idrolavaggio a caldo di tutte le superfici da tinteggiare, per facilitare lo scioglimento ed il distacco delle tinte esistenti [...] è stata applicata una mano di fissativo seguita da due mani di rasante a spessore, utilizzato come base legante fra il nuovo ed il vecchio intonaco per uniformare tutta la superficie; infine si proceduto alla stesura di una mano di fissativo di ancoraggio e, in seguito, di due mani di pittura a base di resine acril-silossaniche con effetto estetico opaco”.

Sulla realizzazione degli intonaci e delle pitture della facciata (secondo lotto) non viene specificato alcun ciclo di trattamento; tuttavia, si precisa che in fase preliminare i rilievi in facciata hanno incluso anche gli elementi statuari oltre a quelli decorativi (“le statue, gli altorilievi e tutti gli elementi decorativi”). Evoca quindi non poche perplessità l’asserzione per cui “le operazioni eseguite nel corso del restauro sono state simili, per tipologia scelte operative, a quelle realizzate sulle due torri. Le uniche fasi che si distinguono dal precedente intervento hanno interessato la copertura in ardesia del timpano”. Nella pubblicazione (BORINI, 2002) sono successivamente inserite alcune brevi schede di presentazione delle aziende di cui sono stati utilizzati i prodotti. Nella scheda relativa ai materiali per la pittura si riporta che “Il progetto di restauro pittorico delle facciate prevedeva la rimozione totale delle vecchie pitture, la successiva regolarizzazione con un rasante minerale (Rasasoft⁶⁸), e l’applicazione di una nuova

⁶⁸ Non è stato possibile reperire la scheda del prodotto che sembra non essere più in commercio. In un catalogo Settef databile intorno al 2007 (si fa riferimento a 50 anni di attività dalla fondazione della ditta nel 1957) è presente un prodotto denominato “Rasasoft” venduto in polvere in sacchi da 25 kg, che viene definito come “rasante antiritiro a basso modulo elastico per finiture a civile su vecchi intonaci”. Nella sezione “Applicazione”: “Umidificare abbondantemente con acqua. Eseguire la rasatura su supporto umido, dopo aver impastato RASASOFT con circa 30% d’acqua (esempio un sacco da 25 kg con 7,5 lt di acqua)

pittura a base di calce (Idrolit) [...] si è però riscontrato che la pittura esistente risultava particolarmente difficile da rimuovere ed inoltre le prove di laboratorio effettuate su diverse parti di intonaco avevano evidenziato una scarsa capacità di assorbimento d'acqua e, di conseguenza, l'applicazione di una pittura a base di calce, caratterizzata da assorbimenti elevati, avrebbe comportato il rischio di formazione di strati umidi tra il rasante e l'intonaco con conseguenti rischi di distacco. Alla luce di quanto esposto il ciclo di intervento è stato così modificato: l'intera superficie della facciata è stata rasata con un prodotto speciale (Bonding⁶⁹) dotato di elevata capacità aggrappante e la finitura è stata realizzata con una pittura base di silossani (Ancorall-L⁷⁰) la quale pur avendo un'ottima traspirabilità all'aria, è idrofuga e pertanto impermeabile all'acqua”.

Dall'analisi comparativa degli interventi così come presentati si evince quindi che:

- nonostante l'affermazione secondo la quale siano state effettuate “operazioni simili” è dubbia l'omogeneità del ciclo di trattamento effettuata nel primo e nel secondo lotto e anzi sembra evidenziarsi una sostanziale differenza tra i due;
- non vengono specificati i nomi dei prodotti utilizzati nel primo lotto rendendo quindi impossibile accertare se con i termini generici di “fissativo”, “rasante”,

fino ad ottenere una pasta omogenea; tale pasta deve essere applicata a frattazzo d'acciaio e va rifinita con un frattazzo di spugna”. Attualmente il prodotto non viene più venduto è il rasante in polvere proposto dalla stessa ditta è detto Civilfine Grigio. Nella scheda tecnica si legge: “Rasante per finitura civile fine, CIVILFINE GRIGIO Settef, a base di speciali leganti idraulici modificati, calce, inerti silicei selezionati e speciali additivi da applicare a frattazzo d'acciaio e da rifinire a frattazzo di spugna fino ad uno spessore massimo di circa 3 mm per mano. Idoneo per il ripristino di vecchie facciate per uniformare supporti minerali eterogenei, intonaci nuovi, stagionati” e “CIVILFINE è alcalino: vecchi plastici non resistenti agli alcali possono subire un processo di saponificazione con conseguente mancanza di adesione. Grazie alla sua granulometria fine permette di ottenere una superficie liscia tipo civile”.
<https://www.settef.it/prodotto/civilfine/>

⁶⁹ Nello stesso catalogo citato nella precedente nota al nome “Bonding” corrispondono tre prodotti: “Bonding bianco” definito come “Adesivo in polvere bianco per coibentazione cappotto e rasante universale”, “Bonding 11” definito come “Adesivo in pasta per coibentazione a capotto e rasante universale. Certificato Etag 04/2000” e “Bonding grigio” definito come “Adesivo in polvere grigio per coibentazione cappotto e rasante universale”.

⁷⁰ Nello stesso catalogo citato nelle precedenti note il nome “Ancorall” è riferibile al prodotto “Ancorall Paint” definita come “Pittura silossanica liscia. Disponibile nelle 120 tinte della mazzetta colori. Prodotto a tintometro”. Il prodotto potrebbe essere forse identificabile con il prodotto “Ancorall Lotus” attualmente venduto dalla stessa ditta. Il prodotto viene così descritto nella scheda tecnica: “Pittura liscia di alta qualità ai silossani, conforme alla norma AFNOR FDT 30-808 poiché contiene più del 40% in peso di resine silossaniche. Grazie all'innovativa formulazione, l'acqua non viene trattenuta ma si raccoglie in piccole gocce, che scivolando naturalmente via dalla superficie la mantiene perfettamente pulita e asciutta (effetto Lotus). Ancorall-Lotus contiene speciali preservanti del film, che conferiscono al rivestimento una protezione preventiva dalla formazione di alghe e funghi”. Vale la pena sottolineare che si raccomanda, nel caso dell'applicazione su supporto finiti a “pitture e rivestimenti sintetici”, di “per sfruttare al meglio le caratteristiche di traspirabilità del prodotto si consiglia di rimuovere completamente le vecchie pitture e i rivestimenti sintetici con sverniciatore e lavare la superficie con idropulitrice a vapore”.
<https://www.settef.it/prodotto/ancorall-lotus/>

“fissativo di ancoraggio” si intendano gli stessi prodotti utilizzati nel secondo ciclo di interventi (peraltro la conferma non è presente nemmeno per quanto riguarda la pittura dato che nel primo caso ci si riferisce a una pittura a base di “resine acrilossilossaniche” e nel secondo caso ci si riferisce a “silossani” e, nonostante si possa ragionevolmente supporre che si tratti dello stesso materiale, questo non viene specificato);

- non è chiaro perché nel secondo lotto dove la “pittura esistente risultava particolarmente difficile da rimuovere” non sia stato utilizzato l’idrolavaggio a caldo che nel primo lotto, secondo l’autore, aveva sortito effetti positivi;
- non sono state purtroppo riportate le schede tecniche dei prodotti utilizzati nel trattamento della facciata (Bonding, Ancorall-L, ecc.) di cui quindi sono ignote le caratteristiche⁷¹ e la composizione;
- sia per il primo lotto (“con campionatura successive analisi delle pitture esistenti”) sia per il secondo lotto (“prove di laboratorio”) vengono citate analisi specificatamente riferibili alle pitture (nel primo caso) e alla possibile applicazione di rasante minerale e pittura a base di calce (nel secondo caso) ma queste informazioni non sono presenti nel testo e non è chiaro se sia presente una successiva pubblicazione in merito.

⁷¹ Si è cercato di risalire alla descrizione del prodotto e alle caratteristiche tecniche. Si vedano note: 69 – 71.

3. Gli intonaci

In questo capitolo è presente un approfondito inquadramento sugli intonaci. La prima sezione è dedicata alla classificazione degli intonaci, alla storia dell'uso delle malte da intonaco e ai dipinti murali. La seconda sezione è dedicata ai leganti e comprende la descrizione dei principali leganti, delle tecniche storiche e moderne di produzione e dell'inquadramento normativo. La terza sezione è dedicata agli aggregati e comprende la descrizione dei principali aggregati, della loro documentazione nelle fonti storiche e dell'inquadramento normativo. La quarta sezione è dedicata alla stratificazione degli intonaci, con definizioni degli strati e la loro presenza (o assenza) in ambito storico e moderno. La quinta sezione è dedicata al degrado degli intonaci e comprende una disamina dei principali fattori di degrado (estrinseci e intrinseci, degrado dovuto all'acqua) di un intonaco con particolare attenzione all'inquinamento atmosferico, al biodeterioramento, alla gelività e alla cristallizzazione salina; sono inoltre trattati in questa sezione i possibili interventi attuabili in caso di distacchi dell'intonaco dal supporto e i quadri fessurativi. L'ultima sezione riguarda i sistemi di coloritura dei prospetti (tipi di pitture murali storiche, moderne e contemporanee); comprende inoltre una breve disamina del degrado delle pitture con particolare attenzione a fattori come la temperatura e gli errori di applicazione.

3.1. Definizioni, nomenclatura, classificazioni

Si definisce *intonaco* uno strato sottile di malta costituente la copertura delle murature, con funzioni preminentemente protettive ed estetiche (PECCHIONI et al., 2018). Una seconda definizione, più completa, pone l'accento sulla conformazione in strati, oltre che sulle finalità, e viene fornita nella recente riedizione della normativa UNI 10924: 2023: “Rivestimento murale, interno o esterno, costituito da uno o più strati di malta applicati in un'unica fase costruttiva, atto ad assolvere, ad indurimento avvenuto, funzioni di protezione e di finitura superficiale”⁷². L'intonaco è quindi costituito da una *malta* che secondo la norma UNI 10924 viene definita come “una miscela di leganti inorganici od organici, aggregati prevalentemente fini, acqua ed eventuali aggiunte di additivi organici

⁷² Può essere utile a sottolineare l'evoluzione del concetto di intonaco il confronto con la stessa norma, molto diversa, del 2001, così come riportata in (PECCHIONI et al., 2018): “elemento architettonico costituito da uno o più strati che si possono differenziare per composizione, caratteristiche fisiche e funzione”. L'aspetto tecnico architettonico viene mantenuto nella dicitura attuale “unica fase costruttiva”, ponendo tuttavia maggiore attenzione sulla materia e sulla funzionalità dell'intonaco.

e/o inorganici (o miscela di solo legante e acqua) in proporzioni tali da conferire all'impasto, allo stato fresco un'opportuna lavorabilità e, allo stato indurito, adeguate caratteristiche fisiche (porosità, permeabilità all'acqua ecc.) meccaniche (resistenza, deformabilità, aderenza ecc.), di aspetto, di durabilità ecc.". L'aspetto caratterizzante dell'intonaco è la stesura in strati sottili, che viene effettuata in considerazione di due distinte esigenze: la prima consiste nell'evitare distacchi; infatti, a seguito della *carbonatazione*, si verifica il ritiro della malta, che comporta l'impossibilità di realizzare strati di grande spessore; la seconda è costituita dalla robustezza e dalla funzione di protezione che l'intonaco deve possedere, per cui gli strati sovrapposti sono di spessore via via più sottile, con aggregato in proporzioni sempre minori e di granulometria più fine (PECCHIONI et al., 2018).

Classificazione degli intonaci

La classificazione dell'intonaco può essere operata secondo vari criteri che vengono di seguito elencati (UNI 10924:2023):

- ambiente di destinazione (intonaci esterni o interni);
- finitura e aspetto (intonaci grezzi "rustici" o finiti "civili");
- lavorazione superficiale, per lo più a fresco (intonaci frattazzati a legno, frattazzati a ferro o premuti a ferro con frattazzo metallico o con cazzuola, lavorati a sacco, lisciati o livellati o "polito" a frattazzo di legno o di ferro, lamati o tirati a ferro, lucidati senza o con protettivi, martellinati, bocciardati, spuntati, graffiati, striati, rullati, spruzzati, pettinati con pettine di legno o di acciaio regolare o irregolare, strollati, lisciati a strofinaccio verticalmente o circolarmente, battuti o pressati con stampini, lavati o dilavati, spugnati, spazzolati, abrasi);
- assenza o presenza di una ulteriore finitura applicata sulla superficie dell'intonaco: intonaci a vista eventualmente colorati ad affresco (a "buon fresco" o a "fresco di calce") o in pasta oppure intonaci con ulteriore strato di finitura applicato a secco: tinteggiati⁷³, pitturati⁷⁴, verniciati⁷⁵, scialbati⁷⁶, velati⁷⁷.

⁷³ Tinteggiature: sistemi coprenti non filmogeni generalmente colorati.

⁷⁴ Pitturazioni: sistemi coprenti filmogeni colorati.

⁷⁵ Verniciature: sistemi trasparenti filmogeni.

⁷⁶ Scialbature: sistemi coprenti generalmente bianchi.

⁷⁷ Velature: sistemi semitrasparenti non filmogeni colorati.

Intonaci storici e intonaci moderni

Nonostante l'ubiquità dell'intonaco nella cultura mediterranea, la grande mole di fonti antiche e di pubblicazioni contemporanee, nonché l'attenzione normativa (come si è visto nella sezione precedente soggetta a continui aggiornamenti), non è stato ad oggi realizzato un trattato organico e cronologico. Le cause sono principalmente da individuare nella eterogeneità delle normative precedenti al 2023 e nella subalternità della ricostruzione storica.

Nel primo caso il problema è stato già rilevato in passato: Gasparoli nel 2002 lamenta la difficoltà di progettisti ed esecutori nell'orientarsi tra definizioni e indicazioni addirittura degli anni '60 (GASPAROLI, 2002), con evidenti problemi nella scelta dei materiali tecnologicamente compatibili per effettuare interventi su superfici antiche e moderne. Una parziale risoluzione del problema risale al 2005 con la redazione della norma UNI EN 13914 "Progettazione, preparazione e applicazione di intonaci esterni e interni" (e con la sua riedizione del 2016⁷⁸); successivamente, nel 2016, la norma UNI 11488 "Conservazione del patrimonio culturale - Linee guida per la classificazione, la definizione della composizione e la valutazione delle caratteristiche prestazionali delle malte da restauro" (e la sua riedizione del 2021), dedicata alle "malte che devono essere impiegate negli interventi di restauro di manufatti e opere di interesse storicoartistico-architettonico-archeologico".

Nel secondo caso, la trattazione storica viene solitamente sbrigata in pochi cenni oppure, dove estesa, è di solito concepita, in ambito architettonico, come storia dell'evoluzione tecnologica del materiale costituente l'intonaco⁷⁹ (la malta) e in ambito storico-artistico come storia della pittura murale (l'affresco ma non solo). È chiaro come in entrambi i casi venga negata l'esistenza dell'intonaco come fase unitaria architettonica con una sua storia di evoluzione nei secoli in termini di elemento di cultura materiale. Si cercherà di impostare alcuni cenni storici per una storia dell'intonaco così come definito nella

⁷⁸ Tuttavia, la norma considera la situazione europea e anglosassone, spesso molto diversa da quella italiana.

⁷⁹ Non solo l'accento è posto principalmente sul materiale ma si è messa in discussione solo recentemente la definizione di intonaco come "superficie di sacrificio" che deve essere ciclicamente sostituita per degrado o attualizzazione dei materiali costituenti, ponendo l'accento sull'appartenenza all'architettura generale dell'edificio e sulle informazioni tecnologiche che possono fornire gli elementi della cultura materiale. (GASPAROLI, 2002), (PALESTRA 1995).

precedente sezione (quindi come malta di rivestimento e non di allettamento⁸⁰) e considerando i temi appena esposti.

Tra le prime testimonianze storiche sull'uso dell'intonaco come elemento architettonico c'è quella del sito di 'Ain Ghazal in Giordania (7500 a.C.) dove si utilizzava una miscela a base di calce mescolata con calcare frantumato e non riscaldato, l'intonaco così ottenuto era utilizzato per rivestire pareti, pavimenti e focolari delle abitazioni, decorati con motivi impressi in rosso con le dita (ROLLEFSON, 1990). A Çatalhöyük (sito nella odierna provincia turca di Konya) è evidente un avanzamento tecnologico nella realizzazione dell'intonaco; infatti, recenti studi dimostrano l'uso di un'alternanza di strati di rinzafo e tonachino nelle abitazioni, con materie prime provenienti da depositi diversi (il primo da sedimenti marnosi, il secondo – sembra - da rocce dolomitiche); inoltre sono stati riscontrate e ipotizzate tecniche di controllo della produzione come l'uso di stabilizzanti (canniccio⁸¹) e la selezione dell'aggregato nello strato di finitura a fini estetici (ANDERSON et al., 2014). È noto da più di un secolo l'uso comune e diffuso in Egitto del gesso, sia nella malta che nella produzione di intonaco a gesso (LUCAS, 1906). Studi successivi hanno permesso di datare l'uso del gesso in Egitto dal tardo Predinastico (prima del 2950 a.C.), con un'intensificazione soprattutto durante la XVIII dinastia (1353 – 1336 a.C.), e sottolineare la sua importanza nell'economia dell'epoca (VALBELL, 1990; HARRELL, 2017).

Altre importanti testimonianze sull'uso storico degli intonaci riguardano l'areale della Grecia. A Delo, venivano applicati fino a cinque strati di intonaco e nel rinzafo è stato spesso riscontrato cocciopesto; a Priene si usavano tre strati, con il terzo strato

⁸⁰ Ad esempio, non viene qui considerato l'uso cinese nella Grande Muraglia.

⁸¹ Il canniccio si usava e si usa ancora oggi per rendere più facile la posa dell'intonaco su graticci e telai. Vitruvio ne parla in VII, 3, 11: “*Sin autem in craticis tectoria erunt facienda, quibus necesse est in arrectariis et transversariis rimas fieri, ideo quod, luto cum linuntur, necessario recipient aquam, cum autem arescunt, extenuati in tectoriis faciunt rimas, id ut non fiat, hac erit ratio, cannae per totus luto inquinatus fuerit, tunc in eo opere cannae avius muscaris perpetuae figantur, digitis ferenda luto inducto, si priores transverse a fixis harundinibus fixae sunt, secundae erectae figendae sunt; et, ut supra scriptum est, harenatum et marmorem et omne tectoriorum inducta. Ita cannarum duplicibus lineis et dispositionibus transversis fixa erunt ad tutum tectorium*” “Il rivestimento in graticci comporterà inevitabilmente delle crepe lungo i montanti e le traverse perché, assorbendo l'umidità dell'impasto, prima si gonfiano, poi seccandosi screpolano l'intonaco; per evitare questo inconveniente occorre stendere uno strato grossolano di malta la base, vi fissino su un altro mezzo di chiodi a testa larga delle canne in senso orizzontale, quindi steso un altro strato di malta si fissi una fila di canne in senso verticale e infine, come s'è detto prima, si passino gli strati di arenato, di marmo e tutto l'intonaco. Questa duplice disposizione di canne eviterà che si formino crepe e fessure nelle pareti”.

confezionato a polvere di marmo. È Noto anche l'uso della pozzolana proveniente da Dicaearchia (Pozzuoli) e della cenere vulcanica proveniente dalle isole greche di Thira e Nisiros (CAGNANA, 2000). In epoca classica sono molte le fonti che affrontano il tema della preparazione e dell'uso di malte e intonaci e di recente è stata effettuata una rilettura che pone in evidenza come la differenziazione dei termini utilizzati per indicare l'intonaco sia proprio relativa al periodo tra il I sec. a.C e il I sec. d.C. (LANCASTER, 2021). In questa rilettura, si sottolinea come i termini latini per indicare le finiture di intonaco sono più vari rispetto al greco *κονιάμα* (*koniáma*) e includono *opus tectorium* (che, come accennato da Columella in *Rust.* 8.15.3 può includere anche materiali per pavimenti), *opus albarium* e *opus marmoratum* (che sono tipi di *opus tectorium*⁸²). La più nota delle fonti è il *De Architectura* di Vitruvio, che in II, 5 fornisce indicazioni di provenienza e quantità per la realizzazione di una buona malta di calce, specificando sin dall'inizio che la calce utilizzata per la malta di allettamento è distinta sia nel materiale che nella stagionatura da quella utilizzata per la malta ad uso di rivestimento: “*et quae erit ex spisso et duriore, erit utilis in structura, quae autem ex fistuloso, in tectoriis*⁸³”. In seguito, Vitruvio⁸⁴ distingue come Columella in *opus albarium* (riferendosi a pareti e soffitti intonacati di bianco) e in *marmoratum* (quando discute della pittura murale su intonaco) e fornisce metodi empirici per verificare la corretta stagionatura della calce (*opus albarium*) in VII, 2⁸⁵ e la corretta miscelazione dell'intonaco fine (*opus marmoratum*) in VII, 3⁸⁶.

Sembra che anche fuori dal Mediterraneo e dal Vicino Oriente si giunga, sebbene in epoche diverse, a padroneggiare la tecnica dell'intonaco come elemento di rivestimento con caratteristiche proprie e specifiche: ad esempio nel sito di Ellora (VI – XI sec. d.C.), in India, sia in caverne differenti sia nella stessa caverna, sono stati osservati intonaci caratterizzati da una calce magnesiaca in strati a granulometria decrescente e di preparazione alla pittura murale, a volte intervallati in una struttura alternata con strati di

⁸² Varrone (*Rust.* 1.57.2) si riferisce a un tipo speciale di *opus tectorium* chiamandolo “opere tectorio marmorato” e successivamente semplicemente “marmorato” (*Rust.* 3.7.3).

⁸³ “quella ricavata da una pietra compatta e dura è adatta per la struttura muraria, mentre quella ottenuta da una pietra porosa va bene per l'intonaco”.

⁸⁴ Plinio riprende poi gli stessi concetti in HN 36, 177.

⁸⁵ “la calce deve aderire alla zappa come colla quando viene estratta dalla fossa di miscelazione”.

⁸⁶ Secondo cui calce e polvere di marmo devono essere mescolati accuratamente con una cazzuola (*rutrum*) finché il materiale non aderisce più all'utensile quando viene sollevato (LANCASTER, 2021).

intonaco di terra argilloso (SINGH et al., 2015). Durante l'Alto Medioevo europeo continua ad essere attestata l'intonacatura dei muri da parte delle fonti⁸⁷, anche se negli scavi archeologici viene documentato solitamente solo il rinzaffo senza altre finiture (CAGNANA, 2000), con alcune note eccezioni⁸⁸. L'uso dell'intonaco come rivestimento applicato in strati riprende dapprima per gli interni e poi in seguito anche per gli esterni dai secoli XV-XVI; soprattutto tra il XVI e il XVII si sviluppano numerosissime innovazioni e sperimentazioni sia nei processi che negli esiti decorativi. In ambito genovese l'esame sistematico degli atti notarili sui cantieri edili genovesi tra il XVI e il XVII secolo, ad esempio, ha permesso di identificare vari tipi di rivestimenti parietali attraverso i verbi utilizzati: *imboccare*, *indarbare*, *indarbusare* e *infrascare*⁸⁹ (CAGNANA, 2000). Altre finiture attestate in ambito genovese sono quelle a *pasta*⁹⁰ e a *marmorino* (in imitazione di marmi o pietre, sia in superfici piane che modellato in architetture e modanature). L'uso del marmorino⁹¹ è ben documentato in Italia settentrionale a partire dal XVI⁹², con alcune differenze a seconda della zona di produzione⁹³. Il processo prevede la stesura di uno strato di intonaco bianco realizzato

⁸⁷ Evitando di addentrarsi nell'esame delle maestranze medievali, è necessario perlomeno citare i Magistri Comacini, notissimi costruttori dell'epoca in esame. Per le fonti si rimanda alla lettura della rubrica 144 dell'Editto di Rotari del 643 e al *Memoratorium de mercedibus commacinorum* (661-672 o 712-744) (FIORINI 2023).

⁸⁸ Ad esempio, a San Salvatore di Brescia come in Santa Maria in Valle di Cividale “le maestranze forniscono alla committenza un prodotto “chiavi in mano”, completo dall'architettura all'apparato decorativo” e infatti gli stucchi e gli affreschi vengono realizzati o perlomeno progettati insieme alle murature e alla scialbatura dei muri (BROGIOLO 2013).

⁸⁹ Secondo Cagnana “l'infrascatura era un tipo particolare di intonachino rifinito da rigature leggermente in rilievo e quasi parallele fra loro. Non si conosce in dettaglio il metodo usato per realizzare questo intonaco negli anni '30 del XX secolo, ma testimonianze orali indicano che per tracciare le righe si usavano rami (“frasche”, da cui il nome) di alloro o lentischio, piante con foglie untuose, che scivolavano bene sull'intonaco ancora bagnato”.

⁹⁰ Stuccatura di grassello puro.

⁹¹ Pecchioni riporta l'uso in ambito romano, identificando il marmorino con il grassello di calce addizionato di calcite spatica e/o polvere di marmo e solo successivamente, nel Medioevo, si riferirebbe esclusivamente al tonachino per l'affresco; in realtà come abbiamo visto la questione è aperta e sembra dal riesame recente delle fonti che già Vitruvio intendesse l'*opus marmoratum* come base per affresco.

⁹² Di poco successiva è la creazione della scagliola a base gesso, che venne sviluppata a Monaco di Baviera alla fine del XVI secolo, con l'opera più nota nella Reiche Kapelle della Residenza di Monaco iniziata nel 1607 da Blasius Pfeiffer, noto anche con il nome latino di Fistulator, capostipite di una famiglia di stuccatori-scagliolisti. La tecnica viene importata in Italia dal carpigiano Guido Fassi (1584-1649). È stato fatto notare come in Baviera venga di contro utilizzata e combinata con gli stucchi la tecnica dello “sgraffito” di importazione italiana. <https://www.palazzospinelli.org/plaster/essay/essay/Joa.html> Entrambe possono essere lette come una risposta più economica alla moda europea dell'epoca, ovvero la tarsia, che affonda le sue radici nell'*opus sectile* e per cui basti citare la creazione della “Manifattura del commesso fiorentino” nel 1588 da parte di Ferdinando I de' Medici (poi Opificio delle pietre dure).

⁹³ Nel Veneto, ad esempio, si utilizzavano frammenti a scaglie di Pietra d'Istria di dimensioni fino a 5-6 mm, successivamente nel XVIII secolo, al posto della Pietra d'Istria, veniva utilizzata come aggregato

con calce area e aggregato costituito alternativamente da polvere di marmo o da litotipi carbonatici; lo strato, di pochi mm, così ottenuto viene livellato e pressato con sapone di Marsiglia e ferri caldi “da stiro”⁹⁴.

Nel XVIII secolo continuò l’interesse nella sperimentazione per la produzione di nuovi intonaci esterni, in particolare nel Regno Unito si tentò l’unione di calce a leganti organici, abbandonate nel secolo successivo in favore del ritorno all’acqua (LORIENT, 1777). Il tema della ricerca successiva furono le malte idrauliche, con passi fondamentali ottenuti da John Smeaton⁹⁵, James Parker⁹⁶, James Frost⁹⁷, Louis Vicat⁹⁸, Joseph Aspidin⁹⁹. Dopo l’invenzione del cemento colato con vari additivi furono inventate in Inghilterra variazioni dell’intonaco di Parigi, che avevano la caratteristica di asciugare più lentamente, come il cemento di Keene (<https://www.palazzospinelli.org/plaster/essay/essay/Joa.html>).

Dipinti murali

anche polvere di vetro setacciata; in altre regioni italiane il termine indica semplicemente una finitura a polvere di marmo o con frammenti colorati mischiati a grassello di calce (CAGNANA, 2000).

⁹⁴ Si ipotizza che il calore blocchi la crescita mineralogica e “sigilli” la calcite in superfici complanari paralleli alla superficie. Sono noti, inoltre, processi tradizionali tramandati oralmente, specialmente in Liguria, che prevedono una normale stesura dei tre strati di preparazione dell’intonaco, una colorazione con pigmenti ad acqua, livellatura con sapone di Marsiglia e pressatura a 70° C circa. (CAGNANA, 2000).

⁹⁵ Si accorse che le calci migliori erano quelle ottenute dalla cottura di calcari contenenti una buona quantità di minerali argillosi.

⁹⁶ Nel 1796 brevettò il "Roman Cement", un cemento idraulico che, miscelato con sabbia, poteva essere utilizzato per lo stucco e poteva anche essere modellato per formare decorazioni, tuttavia non rispettava i necessari requisiti estetici di un intonaco, essendo di colore marrone.

⁹⁷ Nel 1811 brevettò un cemento artificiale ottenuto calcificando leggermente insieme gesso macinato e argilla e nel 1822 brevettò un processo simile a quello ideato da Vicat, chiamato "British cement".

⁹⁸ Tra il 1812 e il 1813, sperimentò la calcinazione di miscele sintetiche di calcare e argilla, introducendo il suo prodotto nel 1818.

⁹⁹ Il cemento Portland, brevettato nel 1824 da Joseph Aspidin, fu così chiamato perché si supponeva somigliasse alla pietra di Portland. Suo figlio William e in seguito Isaac Johnson migliorarono il processo produttivo, e un prodotto simile al moderno cemento Portland divenne disponibile intorno al 1845, con ulteriori perfezionamenti negli anni successivi. Dopo il 1860 circa, la maggior parte dello stucco era composta principalmente da cemento Portland, mescolato con un po' di calce, il che lo rese ancora più versatile e durevole. Non più utilizzato solo come rivestimento per materiali come la muratura o il legno, lo stucco poteva ora essere applicato su supporti di legno o metallo fissati a una struttura leggera in legno. Con questa maggiore resistenza, lo stucco cessò di essere solo una decorazione superficiale, diventando parte integrante della struttura dell'edificio. Le facciate intonacate del primo XIX secolo venivano dipinte con colori a tempera; la pittura a olio per muri esterni fu introdotta intorno al 1840.

La tecnica definita “affresco”¹⁰⁰ consiste nel far aderire alle pareti dei colori ad acqua (terre o minerali macinati finissimi) applicandoli sull’intonaco ancora bagnato¹⁰¹, cioè sull'idrossido di calcio non carbonatato. In questo modo i pigmenti in sospensione si mescolano all'idrossido. Il contatto con l’aria determina poi l'evaporazione dell'acqua e successivamente la carbonatazione, con conseguente cristallizzazione della calcite (CAGNANA, 2012).

La maggioranza delle fonti e delle attestazioni a noi conosciute sono da collocarsi in epoca romana. Successivamente all’inizio degli scavi a Pompei e Ercolano si assiste a un rinnovato entusiasmo nello studio di questa tecnica, che fino a quel momento era descritta in modo superficiale (nei rapporti degli scavi le pitture erano descritte genericamente come “*pinturas*,” “*pinturillas*” “*quadrillos*” “*tonache dipinte*”); solo dal 1766, quando si pone il problema della loro conservazione, gli studi furono più approfonditi e la documentazione più dettagliata. Diversi studiosi parteciparono al dibattito, per la maggior parte convinti che le pitture murali fossero realizzate a tempera (Ferdinando Fuga¹⁰²), encausto (Vicente Requeno¹⁰³ e il marchese Haus; REQUENO, 1787; HAUS, 1820) o

¹⁰⁰ Da non confondere con il “mezzo fresco” o latte di calce e la pittura a secco. La pittura a mezzo fresco viene realizzata su un intonaco che ha già iniziato il processo di carbonatazione e i colori vengono stemperati in un latte di calce (o su una scialbatura) che agisce sia come mezzo di dispersione dei colori sia come legante, ma non come supporto (che è un intonaco). La pittura a secco si realizza applicando una miscela di acqua, grassello di calce e pigmento su un intonaco già secco e carbonatato. I pigmenti utilizzati devono essere resistenti all'ambiente alcalino della calce e generalmente includono ocre naturali o ossidi di ferro. Questa tecnica è tipica delle decorazioni nell'edilizia storica minore e permette una buona traspirabilità della muratura, ma è soggetta a un degrado più rapido, soprattutto in presenza di umidità o pioggia (PECCHIONI et al., 2018).

¹⁰¹ La finitura doveva essere stesa solo nella quantità che si poteva gestire in una giornata di lavoro; il colore doveva essere steso quando l’intonaco cominciava a disidratarsi e contrarsi dopo circa 2 o tre ore dalla stesura (non andava quindi applicato né troppo presto per non ottenere antiestetici impasti né troppo tardi poiché il muro non avrebbe più assorbito il colore, che sarebbe colato). (BOTTICELLI, 1992, PECCHIONI et al, 2018).

¹⁰² “Napoli 22 giugno 1766. A tenore de' comandi impostimi da V. S. Illma per ordine di S. M. mi son portato a Portici a riconoscere lo stato delle pitture antiche che ritrovansi nelle stanze di quel Real Palazzo, affine d'osservare l'effetto della vernice che sopra vi si dà per la conservazione delle med. Ho ritrovato pertanto che per essere tali pitture a tempera e non già a fresco, la vernice non s'incorpora niente nella tonica al disotto delle pitture, come sarebbe necessario per il sicuro mantenimento delle med., motivo per il quale con qualche lasso di tempo la vernice viene a ritirarsi e scrostarsi tirandosi appresso la pittura; il che non succederebbe qualora queste pitture fossero fatte a fresco; onde perchè queste stabilmente si mantenessero sarebbe necessario il ricercare qualche sorte di vernice che s'incorporasse oltre la pittura e che penetrasse nella tonica sopra di cui son dipinte; il che si potrebbe ottenere con l'esperimento d'altre vernici e prove da farsi da persone scienti di tal materia, le quali non mancano facendosene le debite ricerche, affine di mantenere sì pregiabili antichità...Ferdinando Fuga” (RUGGIERO, 1885).

¹⁰³ Requeno imputa la tecnica alla diffusione degli allievi di Ludio, idea che in parte è ancora ripresa nella voce “Encausto” di Tito Venturini Papari del 1932 dell'Enciclopedia Treccani.

entrambe (Antonio Bonucci¹⁰⁴); Cicognara fu il primo a parlare esplicitamente di affresco (CICOGNARA, 1825) anche se, solo nel 1967, si ebbe la conferma dell'effettiva stesura ad affresco (MORA, 1967). Si può supporre che in epoca romana esistessero già disegni preparatori su cartone (ADAM, 1989) al fine di studiare le ripartizioni della parete¹⁰⁵ per realizzare le varie suddivisioni (cornici, predelle, lesene, ecc.) e che i motivi figurati venissero realizzati a mano libera. L'affresatura era effettuata dall'alto verso il basso, per successive fasce orizzontali, corrispondenti alle pontate: su una fascia venivano stesi i diversi strati di intonaco e poi sull'intonachino ancora umido, venivano incise le linee guida del disegno sulle quali veniva velocemente applicato il colore, generalmente da due o più pittori (situazione confermata sia da fonti iconografiche, sia dal riscontro di particolari di diversa mano nelle pitture, sia dal ritrovamento di diverse serie di ciotole di pigmenti negli stessi ambienti) (SAMPAOLO, 2009). Gli elementi architettonici, le inquadrature ecc. venivano realizzate dal *pictor parietarius* che risparmiava uno spazio per i quadri figurati che invece venivano eseguiti dal *pictor imaginarius* che era di solito un bravo copista¹⁰⁶ che poteva lavorare sia a bottega che sul posto; di questo modo di lavorare rimangono numerosi ritrovamenti nella forma di tavole di legno e impronte/lacune, di cui si citano solo i più noti: la scena della Vestizione della sacerdotessa dalla palestra delle Terme del Foro di Ercolano e la lacuna nel salone della Casa dei Vettii.

Vitruvio, dopo aver parlato degli strati necessari all'intonacatura di una parete descrive anche il modo corretto di affrescare (VITR. VII, 3, 7-9): “*Sed et liaculorum subactionibus fundata soliditate marmorisque candore firmo levigata, coloribus cum politionibus inductis nitidos exprimunt splendores. Colores autem, udo tectorio cum diligenter sunt inducti, ideo non remittunt sed sunt perpetuo permanentes, quod calx, in fornacibus*

¹⁰⁴ “Le pitture di Pompei sono a *tempera* e talvolta, ma di rado, a *fresco*” (BONUCCI 1827).

¹⁰⁵ “Con il filo a piombo, posto in tensione e intriso di colore, si delineavano le partizioni verticali dello spazio, mentre con righe e compassi si costruivano le suddivisioni orizzontali. Il disegno veniva praticato utilizzando una punta, oppure una cordicella impregnata di terra rossa” (CAGNANA 2012).

¹⁰⁶ Da sottolineare che la presenza di soggetti identici (come quelli in VII, 12, 26, ora nel Museo, e quelli del triclinio della Casa del Poeta Tragico) e di molte repliche (Arianna abbandonata, Perseo e Andromeda, Narciso) avvallano la tesi della diffusione di cartoni preparatori; non solo: è probabile che date le diverse dimensioni ci si avvallesse di sistemi meccanici come il compasso di proporzione (costituito da due bracci incernierati a 2/3 della lunghezza, che consentiva dunque di raddoppiare la misura presa con i bracci più brevi), maschere e stampini. Grazie a questi copisti (di cui si conoscono alcuni nomi romani, ma non pompeiani, attraverso Plinio) ci sono giunte le opere dei grandi pittori greci come Polignoto, Apollodoros, Parrasio, Zeusi, Apelle (SAMPAOLO 2009).

excocto liquore facta raritatibus [et] evanida, ieiunitate coacta corripit in se quae res forte contigerunt, mixtionibusque ex aliis potestatibus conlatis seminibus seu principiis una solidescendo, in quibuscumque membris est formata cum fit arida, redigitur, uti sui generis proprias videatur habere qualitates. Itaque tectoria, quae recte sunt facta, neque vetustatibus fiunt horrida neque, cum exterguntur, remittunt colores, nisi si parum diligenter et in arido fuerint inducti. Cum ergo ita in parietibus tectoria facta fuerint, uti supra scriptum est, et firmitatem et splendorem et ad vetustatem permanentem virtutem poterunt habere. Cum vero unum corium harenatae et unum minuti marmoris erit inductum, tenuitatis eius minus valendo faciliter rumpitur nec splendorem politionibus propter inbecillitatem crassitudinis proprium obtinebit. Quemadmodum enim speculum argenteum tenui lamella ductum incertas et sine viribus habet remissiones splendoris, quod autem e solida temperatura fuerit factum, recipiens in se firmis viribus politorem fulgentes in aspectu certasque considerantibus imagines reddit, sic tectoria, quae ex tenui sunt ducta materia, non modo sunt rimosa, sed etiam celeriter evanescent, quae autem fundata harenationis et marmoris soliditate sunt crassitudine spissa, cum sunt politionibus crebris subacta, non modo sunt nitentia, sed etiam imagines expressas aspicientibus ex eo opere remittent”¹⁰⁷. Vitruvio fornisce in questo passo diverse indicazioni specifiche:

- gli strati di tonachino devono essere ben battuti e levigati;
- i pigmenti devono essere applicati sull’intonaco fresco, cosicché questo li incorpori definitivamente;

¹⁰⁷ Trad. letterale: “Ben consolidato l’intonaco sotto l’azione degli appianatoi e ben levigato la superficie di marmo, anche i colori che costituiscono l’ultima parte della rifinitura acquisteranno splendore e nitidezza. Questi ultimi vanno applicati con cura all’intonaco ancora fresco, così non si staccheranno e dureranno per sempre in quanto la calce, divenuta secca e porosa in seguito al processo di cottura nella fornace ed essendo come indurita, assorbirà quell’umidità che prima la caratterizzava e con cui ora si trova a contatto; quindi, attraverso un nuovo processo di assimilazione, incorporerà gli elementi propri di altra materia e solidificandosi e asciugandosi insieme sarà come se tornasse a riacquistare le sue qualità primigenie. [8] Gli intonaci fatti a regola d’arte non sono soggetti a usura e se lavati non perdono il colore, cosa che capita invece quando il lavoro non è accurato o quando è stato eseguito su una superficie già asciutta. Ma seguendo le indicazioni fornite il loro splendore rimarrà inalterato nel tempo. Con uno spessore troppo sottile, limitato a uno strato di calce e sabbia e a uno di polvere di marmo, l’intonaco sarà soggetto a crepe e anche i dipinti perderanno lucentezza. [9] Infatti come avviene per uno specchio d’argento in lamina troppo sottile che produce riflessi incerti e deboli, mentre un altro di maggior spessore, potendo essere meglio levigato proprio grazie alla sua consistenza, riflette immagini più nitide e distinte, così anche gli intonaci costituiti da un sottile strato di malta non sono stando a screpolarsi, ma si deteriorano in fretta, contrariamente a intonaci lucidati da trasmettere nitidissime agli occhi degli osservatori le immagini dipinte”.

- l'intonaco nel suo complesso deve avere uno spessore adeguato in modo da fare da fondo riflettente per i colori applicati;
- gli strati di intonaco non devono essere solo tre (oltre al rinzaffo, uno solo di corpo e uno solo di tonachino) perché le inevitabili crepe andranno ad intaccare anche la lucentezza dell'affresco.

Per quanto riguarda i pigmenti, i più utilizzati erano sicuramente le ocre che i romani distinguevano in diversi tipi o *sil* (PLIN. 33. 158 e 33. 50) . La migliore era il *sil atticum* e in quanto tale era la più costosa (due denari per libbra) e anche la più soggetta a contraffazione; era prodotta attraverso l'uso di una creta tinta con estratto di viola arida, preparato facendo bollire viole essiccate (VITR. VII, 14). Seguiva poi il *sil marmorosum* che costava la metà, ed era ritenuto il più adatto alla pittura a fresco, in quanto, secondo Plinio, il marmo che vi è contenuto resiste meglio alla calce. Di qualità inferiore è il *sil pressum*, cioè scuro, che era un'argilla o una marna limonitica simile alla Terra di Siena. Il più scadente e a buon mercato era il *sil lucidum galliae* di colore più chiaro che costava 6 assi per libbra. Per quanto riguarda gli azzurri, il più diffuso, prodotto inizialmente ad Alessandria, era il cosiddetto blu egizio¹⁰⁸, tetrasilicato di rame e calcio. Negli ultimi anni della repubblica *C. Vestorius*, uomo d'affari amico di Cicerone, ne introdusse la produzione a Pozzuoli e la diffuse in Campania e in Gallia: questo prodotto era noto con il nome di *vestorianum puteolanum*¹⁰⁹ (VITR. VII, 12), dal marchio di fabbrica che lo stesso produttore faceva stampare sui blocchetti di pigmento, alcuni dei quali sono stati ritrovati a Pompei (COLOMBO, 1995). Un altro azzurro utilizzato in antichità era l'azzurrite, un carbonato basico di rame, instabile e reattivo, il quale si trasforma in ossido di rame nero sia a contatto con la calce sia per riscaldamento; per questo motivo non è particolarmente idoneo ad essere utilizzato nelle tecniche a fresco, e anche nelle applicazioni a secco tende a degradarsi con l'umidità, per l'attacco di cloruri o la presenza

¹⁰⁸Derivato da una miscela di sabbia e fior di nitro con rame di Cipro, che veniva grossolanamente limata e bagnata, per agglomerarla in sfere di piccole dimensioni, che una volta asciutte, venivano passate in fornaci, dove si arrivava a una temperatura compresa tra 850 e 950 gradi. Da questo procedimento si otteneva una sostanza vetrosa chiamata "fritta", questa poi veniva triturrata a formare il pigmento (Bevilacqua et al., 2010).

¹⁰⁹ Sembra che il blu vestoriano fosse carissimo, se il valore segnato da Augusti è esatto: una libbra (quindi un terzo di chilo) veniva fatta pagare quaranta denari. Il Rackham invece riporta il prezzo di 11 denari per libbra. Nelle fabbriche puteolane si producevano altri due tipi di blu, il *lomentum*, che si faceva lavando e macinando il *ceruleum* e ottenendo alla fine un prodotto più chiaro e il *tritum*, fabbricato con gli scarti del *lomentum* (AUGUSTI, 1967).

di solfuri¹¹⁰. Il lapislazzuli o blu oltremare¹¹¹ è stato adoperato come pigmento solo successivamente e raramente nell'Altomedioevo (GAETANI et al., 2004). Per i verdi erano solitamente utilizzati la malachite, la glauconite e la celadonite, che si trovavano in consistenti giacimenti presso Smirne. Per il bianco si utilizzava il carbonato di calcio e una variante particolarmente stabile era il paretonio, che prendeva nome da una località costiera dell'Egitto e che si trovava anche a Creta e Cirene. I neri erano in genere ottenuti mediante carboni vegetali o animali oppure magnetite. I rossi erano in larga parte prodotti con polvere di ematite o ossidi di Fe prodotti artificialmente attraverso la calcinazione di terra gialla (solitamente prodotta a Sinope ma anche in altre zone sia nel Mediterraneo orientale che occidentale). Tuttavia, già in epoca romana era in uso il cinabro (solfuro di mercurio) un pigmento rosso che conobbe un'ampia diffusione (PIOVESAN et al., 2011). Il cinabro veniva inizialmente estratto a Efeso e successivamente anche in Spagna; tuttavia, la sua incompatibilità con la tecnica dell'affresco risulta evidente nella notissima Villa dei Misteri di Pompei (SAMPAOLO, 2009). La maggior parte dei pigmenti adoperati in antichità sono a base ferro, che a seconda dello stato di ossidazione e di idratazione, conferisce un colore diverso alle ocre (che sono argille con una componente di ferro non inferiore al 10-12%): i) rosso: ferro-ferrico (trivalente) in ossidi di Fe (ematite, Fe_2O_3); ii) arancione: ferro-ferrico-idrato in ossidrossidi di Fe (principalmente goethite $FeOOH$, spesso erroneamente indicata come limonite); iii) nero: ferro-ferrico e ferroso in ossidi di Fe (magnetite $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$); verde: ferro-ferrico e ferroso in fillosilicati (glauconite e celadonite).

Nel corso dell'Altomedioevo la tecnica dell'affresco non viene abbandonata ma certamente è semplificata e si riscontrano solitamente due o tre strati (CAGNANA et al., 2009). La tecnica nei secoli verrà sempre più affinata¹¹² fino ad arrivare ai fasti dell'Umanesimo e del Rinascimento (VASARI, 1568; ARMENINI, 1587; POZZO, 1693)

¹¹⁰ Il processo di trasformazione in malachite è lento, ma una volta iniziato ha un'azione molto degradante che agisce in profondità; nonostante problemi di instabilità il pigmento è stato comunque usato nelle tecniche a fresco nei secoli, evidentemente con un certo peso delle valutazioni economiche da parte degli artigiani.

¹¹¹ Il *cerulaneum* di Cipro (lapislazzuli), descritto da Plinio, si otteneva da un minerale che era una complessa miscela di pietre, di cui il principale elemento è la Lazurite. Veniva importato principalmente dall'Afghanistan ed era assai costoso, per cui il suo impiego veniva riservato a opere di pregio. Nonostante il pigmento fosse conosciuto già in epoca egizia, i greci e i romani preferivano usarlo come pietra ornamentale (PLIN. 33, 161) (Bevilacqua et al., 2010).

¹¹² Cennino Cennini le dedica ben 20 capitoli, dal 67 all'87 (CENNINI 2014).

conoscendo solo nell'Ottocento un lento declino. Nel XIII sec. d.C. si può riscontrare un'importante innovazione che riguarda la divisione non più in pontate ma in giornate, con una suddivisione che partiva dall'alto a sinistra e finiva in basso a destra; una seconda innovazione riguarda la realizzazione di disegni preparatori con punte di Sinope (da cui il termine *sinopie*¹¹³); entrambe riflettono la maggiore complessità del lavoro che prevedeva giornate intere anche per un singolo elemento figurato e la presenza in cantiere del maestro. Nel XV sec. d.C., si può supporre per il moltiplicarsi dei cantieri, l'abitudine al disegno preparatorio viene sostituita con l'utilizzo dei cartoni, che permettono l'ideazione da parte del maestro e il lavoro ripetitivo dello spolvero o dell'incisione da parte degli aiutanti.

3.2. I leganti

Un legante è un “materiale che impastato o a contatto con acqua forma una massa plastica che in tempi più o meno rapidi fa presa e successivamente indurisce collegando così stabilmente i diversi componenti di una malta¹¹⁴. I leganti si dividono in aerei ed in idraulici” (UNI 11488). La classificazione dei leganti può essere effettuata sulla base della natura del legante (UNI 10924) come di seguito:

- a) leganti argillosi;
- b) gessi (UNI EN 13279-1);
- c) calce aerea (UNI EN 459-1);
- d) leganti idraulici:
 - calce idraulica naturale (UNI EN 459-1);
 - cemento naturale;
 - cemento Portland (UNI EN 197-1).
- e) leganti organici

¹¹³ “A differenza dell'affresco romano, tali "sinopie" venivano realizzate nello strato di intonaco sottostante l'intonachino definitivo, sul quale erano poi riprodotte a pennello, oppure a incisione, prima della stesura del colore. Non sono rari i casi in cui il distacco dell'affresco ha posto in luce, nella sinopia, la presenza di pentimenti” (CAGNANA 2012).

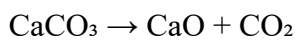
¹¹⁴ Una malta può essere realizzata con una miscela di più leganti (UNI 10924).

Si riporta di seguito una classificazione sulla base dell'idraulicità, con sottodivisioni sulla base dei componenti principali del legante.

A) Leganti aerei:

Calce aerea calcica

Il ciclo produttivo della calce area riflette le trasformazioni chimiche e termodinamiche alle quali il materiale viene sottoposto per renderlo utilizzabile. La prima di queste è la cottura (calcinazione) della pietra calcarea in forni appositi¹¹⁵, la dissociazione del carbonato di calce dà luogo al primo prodotto, definito calce viva (e alla liberazione di anidride carbonica¹¹⁶), secondo la seguente reazione endotermica¹¹⁷:



I parametri che influenzano la reazione (e quindi la decomposizione termica del CaCO_3) sono i seguenti:

- facilità di liberazione della CO_2 in base alla struttura della pietra da calce, in particolare la sua porosità¹¹⁸;
- facilità di fuoriuscita della CO_2 rispetto alle dimensioni dei frammenti di pietra da calce¹¹⁹;
- temperatura di cottura¹²⁰;

¹¹⁵ Nei forni tradizionali veniva usata una “cottura dolce” a bassa temperatura (850-900 °C), nei forni moderni invece una “cottura forte” 1000 °C.

¹¹⁶ In misura del 44% in massa rispetto al carbonato di calcio di partenza (PECCHIONI et al., 2018).

¹¹⁷ Circa 397 kcal per ogni chilogrammo di calcare (RATTAZZI, 2007).

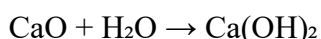
¹¹⁸ La porosità della roccia è direttamente proporzionale alla facilità di fuoriuscita dell'anidride carbonica e inversamente proporzionale alla pressione parziale di CO_2 . Durante la cottura i cristalli di CaO , mantengono la forma dei granuli di calce, tuttavia avendo meno della metà del volume molare, sono caratterizzati da alta porosità, alta superficie specifica e quindi alta reattività. Se il calcare è compatto (poco poroso) la CO_2 non riesce a fuoriuscire velocemente se viene adsorbita sulla superficie dei cristalli favorendo la migrazione allo stato solido degli ioni Ca e O e aumentando la velocità di crescita dei cristalli di CaO , che possono venire a contatto fra loro (sinterizzazione). Tutto il processo porta a una minore superficie specifica e quindi minore reattività. Nella pratica questo processo si riflette nel fatto che le calci vive ottenute da calcari compatti sono meno reattive in acqua rispetto a quelle ottenute da calcari porosi (BERUTO et al., 2003) (PECCHIONI et al., 2018).

¹¹⁹ La dimensione dei frammenti è direttamente proporzionale alla lunghezza del percorso della CO_2 e quindi alla sua pressione parziale e inversamente proporzionale alla reattività della CaO . Si può anche verificare rallentamento della velocità di decomposizione del calcare fino al suo arresto nelle zone in cui la pressione parziale della CO_2 è in equilibrio con il CaCO_3 . È quindi necessario un lungo tempo permanenza nel forno per ottenere l'intera trasformazione in calce viva. Considerando che anche le zone esterne tendono a ricarbonarsi è sempre presente una piccola % di CaCO_3 (PECCHIONI et al., 2018).

¹²⁰ Se il materiale rimane a lungo nel forno a temperature alte si ottiene un prodotto stracotto con una struttura a grandi cristalli di ossido di calcio e una minore reattività; la calce ottenuta è di minore qualità e

- presenza di impurità¹²¹.

La seconda fase del ciclo produttivo è lo spegnimento (estinzione) nella quale la calce viva (CaO) viene mescolata con acqua¹²² dando luogo alla formazione di idrossido di calcio (calce spenta), secondo la seguente reazione esotermica¹²³:



Le tecniche di spegnimento possono essere divise in tradizionali e moderne. Per quanto riguarda le prime, storicamente sono conosciuti quattro metodi:

- inaffiamento: le zolle di calce viva vengono selezionate per separare, sulla base del colore, quelle ben cotte da quelle troppo cotte; successivamente vengono frantumate e la polvere ottenuta inserita in recipienti detti “bagnoli¹²⁴”, dove viene impastata con una quantità di acqua superiore a quella stechiometrica, con una zappa a manico lungo chiamata “marra”; le zolle si gonfiano e si disgregano, producendo calore e trasformandosi in pasta che fluisce nei bacini di spegnimento¹²⁵; le fosse possono essere lasciate scoperte, e sulla superficie del grassello si forma una crosta che preserva la massa sottostante dalla disidratazione e dalla carbonatazione;

rischia di disgregarsi successivamente alla presa. In ogni caso si è visto che la durata della cottura ha minore influenza rispetto alla temperatura assoluta (PECCHIONI et al., 2018) (SCHIELE, BARENS 1976).

¹²¹ Impurità quali i minerali argillosi e la silice (nei calcari selciferi ad esempio) catalizzano la decomposizione della calcite (che può iniziare già a 600 °C) con l'esito di formare una fase fusa all'interfaccia di reazione; questa può sia facilitare l'eliminazione della CO₂, aumentando la reattività, sia sigillare il CaO, diminuendola (PECCHIONI et al., 2018).

¹²² La quantità di acqua necessaria è del 32% per l'ossido di calcio puro, nella realtà è necessaria molta più acqua, anche 50%, poiché una parte evapora e una parte rimane come acqua libera, formando una pellicola sull'idrossido di calcio (PECCHIONI et al., 2018). A seconda che venga utilizzata acqua allo stato di vapore o liquido cambiano il processo e le caratteristiche finali. Nel primo caso, l'idrossido di calcio mantiene la forma del CaO originale perché la reazione avviene all'interno della porosità dei cristalli di ossido, assorbendo l'espansione del volume molare; nel secondo caso la forma originaria del CaO non viene mantenuta. La microstruttura iniziale del CaO influenza la dimensione dei cristalli di idrossido di calcio: maggiore è la superficie del CaO, maggiore sarà la velocità di dissoluzione, favorendo una nucleazione più rapida dei cristalli di portlandite Ca(OH)₂ e, quindi, una dimensione minore dei cristalli, con migliori caratteristiche (BERUTO et al., 2003).

¹²³ Calore di idratazione 278 kcal per kg di CaO. L'idratazione della calce viva avviene con un aumento di volume che può essere di due o tre volte quello del volume iniziale (Schiele & Berens, 1976) (Rattazzi, 2007).

¹²⁴ I bagnoli sono formati da un piano inclinato in legno a forma di trapezio con il lato minore mobile situato nella parte bassa del piano. Qui si apre un'apertura a saracinesca con rete filtrante a maglie fitte, che permette il passaggio della sola pasta diluita, trattenendo corpi solidi e impurità grossolane. (PECCHIONI ET AL 2018)

¹²⁵ Calcaie o vasche da calce, possono essere rivestiti in muratura.

- aspersione: le zolle vengono collocate direttamente nelle calcinaie, e coperte con uno strato di sabbia di circa 60 cm e acqua; le eventuali fessure che si formano sul cumulo devono essere richiuse;
- immersione¹²⁶: la calce è immersa a pezzi in panieri a trama larga, l'idratazione è parziale e viene conservata in polvere in barili;
- spegnimento spontaneo: le zolle sono poste sotto tettoie, la calce assorbe umidità dall'aria, il processo è lento e il materiale di qualità inferiore¹²⁷.

I sistemi moderni di producono calce idrata in polvere tramite idratatori, che funzionano per aspersione in camere; la calce viene rimescolata con una quantità precisa di acqua, ottenendo una calce idrata in polvere secca, poi distribuita sul mercato in sacchi di carta (MENICALI, 1992; RATTAZZI, 2007; PECCHIONI et al., 2018). Nella tabella seguente vengono riassunte le caratteristiche dei tre principali¹²⁸ prodotti di reazione.

Tipologia	Caratteristiche	Metodo di produzione
Calce idrata in polvere	Quantità di acqua: assenza di acqua libera (solo acqua stechiometrica) Consistenza: polvere secca, fine, facilmente trasportabile e manipolabile, adatta per applicazioni industriali e generiche	Metodo di spegnimento: industriale, utilizzando idratatori, apparati specializzati per il controllo del processo di idratazione
Calce idrata in pasta	Quantità di acqua: quantità rilevante di acqua libera (acqua in eccesso rispetto a quella stechiometrica) Consistenza morbida, plastica, untuosa al tatto	Metodo di spegnimento: con un eccesso di acqua, che permette di ottenere una pasta morbida e facilmente lavorabile, destinata a un uso immediato (rispetto alla calce in polvere)

¹²⁶ Usata soprattutto nel Settecento (PECCHIONI et al., 2018).

¹²⁷ Cfr. nota 123.

¹²⁸ Altri prodotti sono il latte di calce, (una sospensione acquosa di idrossido di calcio dall'aspetto lattiginoso) e l'acqua di calce (una soluzione satura di idrossido di calcio ottenuta per decantazione del latte di calce).

Grassello di calce	Quantità di acqua: percentuale di acqua libera tra il 35% e il 45% Consistenza: Pasta densa, plastica e tixotropica; sospensione densa di idrossido di calcio o idrossido di calcio e magnesio in acqua	Prodotta preferibilmente dalla cottura di calcari puri e microcristallini. Metodo di spegnimento tradizionale con un eccesso di acqua (generalmente 2-4 litri di acqua per kg di calce viva), seguito da una lunga stagionatura
--------------------	---	---

Tabella 3.2.1.: prodotti di spegnimento della calce e loro caratteristiche. Elaborata dal testo di PECCHIONI et al., 2018.

Le calci ottenute dallo spegnimento della calce viva possono essere classificate¹²⁹ in base alla “resa del grassello¹³⁰” in:

- calci grasse: hanno una resa in grassello di circa 2,5 m³/t e derivano da calcari puri e a grana fine, il grassello risultante è abbondante e untuoso; le calci sono plastiche e reattive;
- calci magre: resa inferiore a 2,5 m³/t e derivano da calcari impuri silicei o debolmente argillosi (con oltre il 6,5% di argilla) o da calcari magnesiaci o mal cotti, le calci formano una pasta meno adesiva e reattiva, ruvida e granulosa.

Un’alternativa a questa fase del ciclo di produzione e che di conseguenza escludeva le successive, era l’utilizzo di calce viva spenta in opera o “calce calda”¹³¹ utilizzata in Nord Italia fino al XIX sec. d.C. e nei paesi del Nord Europa, dove è conosciuta ancora oggi, soprattutto in Scozia (FORSTER, 2004; PECCHIONI et al., 2018). Si riassumono di

¹²⁹ In ambito fiorentino vengono invece classificate in base al litotipo e all’uso finale in calce dolce e calce forte. La prima si ottiene dalla cottura di calcari bianchi ad alto contenuto di carbonati e si usa per intonaci e finiture, la seconda si ottiene dalla cottura di calcari contenenti tra il 6,5% e il 20% di argilla e una leggera proprietà idraulica, per cui viene utilizzata. PECCHIONI et al., 2018.

¹³⁰ Una volta che tutta l’acqua in eccesso viene assorbita, la pasta si compatta e si inizia a formare una consistenza simile alla tessitura. La “resa in grassello” indica il rapporto tra il volume del grassello e il peso della calce viva necessaria per ottenerlo (m³/t)

¹³¹ Malta a calce calda: “Malta ottenuta mescolando, mediante diverse tecniche, calce viva in zolle o parzialmente idratata direttamente con l’aggregato ed acqua in quantità tali da garantire il completo spegnimento della calce e l’opportuna lavorabilità dell’impasto” (UNI 11488).

seguito le principali caratteristiche di composizione, produzione e uso delle malte realizzate con questo legante:

- le malte di calce calda presentano un elevato rapporto legante/aggregato, variabile tra 1:1 e 1:1,2, con inclusioni di calce non amalgamata, dette "grumi"; (FORSTER, 2004; PECCHIONI et al., 2018 e riferimenti citati);
- i metodi di spegnimento si basano sulla parziale bagnatura dei frammenti di calce viva o bagnatura con sabbia, copertura della calce viva direttamente con l'aggregato dopo aver spruzzato acqua, stratificazione di calce viva e sabbia umida, con l'impasto pronto dopo circa sette giorni (PECCHIONI et al., 2018 e riferimenti citati);
- durante lo spegnimento la produzione di vapore causa la formazione di una porosità grossolana; la porosità grossolana è preferibile a una microporosità che renderebbe il materiale più suscettibile alle variazioni di pressione dei cicli di gelo e disgelo e rende di conseguenza la malta più resistente al gelo rispetto alla malta realizzata con il tradizionale processo (FORSTER, 2004 e riferimenti citati);
- durante lo spegnimento, a causa delle reazioni isotermitiche, la temperatura raggiunge circa 250°C, fattore che aumenta l'adesione tra legante, supporto e aggregato, che si manifesta anche nella maggiore ruvidità e reattività dell'aggregato stesso (FORSTER, 2004 e riferimenti citati)¹³²;
- le malte a base di calce calda migliorano la velocità di applicazione, in quanto questo tipo di calce può essere utilizzata senza attendere i tempi di maturazione; inoltre, l'inevitabile espansione invece di essere una causa di degrado è una caratteristica positiva nelle murature a nucleo in cui viene spesso utilizzata (FORSTER, 2004).

La terza fase del ciclo produttivo tradizionale delle calce è costituita dalla stagionatura o maturazione, che consiste nella conservazione del grassello in un ambiente anaerobico (sotto acqua e sabbia o in contenitori) per il tempo necessario al completamento dell'idratazione senza evaporazione di acqua. Dal punto di vista chimico-mineralogico durante questo processo i cristalli di Ca(OH)_2 si trasformano da prismatici a tabulari e

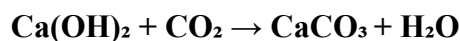
¹³² Forster, che giustifica l'utilizzo di questo tipo di calce in Nord Europa con i punti precedenti, cita anche questa tesi di Jedrzejewska, esprimendo in questo caso alcune riserve.

subiscono una riduzione delle dimensioni; dal punto di vista delle proprietà macroscopiche queste modificazioni si riflettono in una minore viscosità e nella capacità di trattenere più acqua, migliorando rispettivamente la lavorabilità e la plasticità del grassello di calce (PECCHIONI et al., 2018 e riferimenti citati). Nel complesso rispetto alla calce idrata in polvere, i cui cristalli rimangono prismatici e grossolani, il grassello ottenuto con questo procedimento è di migliore qualità. Anche le fonti storiche di epoca romana riportano diverse raccomandazioni riguardo la lunga stagionatura della calce; Vitruvio afferma “*Id autem erit recte, si glebae calcis optimae ante multo tempore, quam opus fuerit, macerabuntur, uti, si qua gleba parum fuerit in fornace cocta, in maceratione diuturna liquore defervere coacta uno tenore concoquatur. Namque cum non penitus macerata sed recens sumitur, cum fuerit inducta habens latentes crudos calculos, pustulas emittit. Qui calculi, in opere uno tenore cum permacerantur, dissolvunt et dissipant tectorii politiores*¹³³” ovvero consiglia una lunga macerazione sia per rimediare questo concetto, raccomandando addirittura di non usare calce che non abbia macerato almeno tre anni (PLIN. XXXVI, 176; LANCASTER, 2021). Vitruvio suggerisce anche una prova per verificare che la calce sia ben macerata “*Cum autem habita erit ratio macerationis et id curiosius operi praeparatum erit, sumatur ascia et, quemadmodum materia dolatur, sic calx in lacu macerata ascietur. Si ad eam offenderit calculi, non erit temperata; cumque siccum et purum ferrum educetur, indicabit eam evanidam et sticulosam; cum vero pinguis fuerit et recte macerata, circa id ferramentum uti glutinum haerens omni ratione probabit se esse temperatam*¹³⁴” ovvero se la calce è stata ben macerata dovrà aderire al taglio alla cazzuola; la prova così descritta viene successivamente ripresa anche da Plinio (PLIN. XXXVI, 177), Faventino (XX), Palladio (PALLAD. Hist. Laus., I, 14–15) (LANCASTER, 2021).

¹³³ Trad. letterale “Si avrà un buon risultato usando calce di ottima qualità e lasciandola macerare a lungo; così se qualche pezzo non si è ben cotto nella fornace, lo sarà per effetto del lungo e ininterrotto processo di macerazione. Usando infatti calce in via di fermentazione, contenendo essa dei grumi ancora crudi, una volta applicata, formerà delle bolle. Questi grumi, continuando il loro processo di fermentazione anche dopo la messa in opera, danneggeranno e rovineranno l'intonaco”,

¹³⁴ Trad. letterale “A macerazione ultimata e dopo aver tutto scrupolosamente predisposto per la messa in opera, si prenda una cazzuola e allo stesso modo in cui si taglia il legname con l'ascia, si tagli qui la calce. Se tra le lame di ferro che la calce deve impregnare, ma la cazzuola uscirà asciutta, la calce sarà cruda; al contrario, se essa avrà ben macerato dovrà restare attaccata al ferro della cazzuola”.

La quarta fase del processo è costituita dalla presa¹³⁵ e successivamente dall'indurimento¹³⁶: la calce idrata fa presa in aria, reagendo con la CO₂ presente nell'acqua dell'impasto, trasformando l'idrossido di calcio in carbonato di calcio secondo la reazione esotermica di carbonatazione¹³⁷:



Il prodotto ottenuto è il carbonato di calcio, che presenta due forme microstrutturali:

- calcite (o aragonite) in particelle ben cristallizzate con diametro di circa 1 µm in agglomerati¹³⁸
- granuli di calcite o aragonite ($\varnothing < 0,2 \mu\text{m}$)¹³⁹

Calce aerea magnesiaca

La calce magnesiaca è stata usata storicamente soprattutto per le sue buone prestazioni, in particolare in ambiente marino (PECCHIONI et al., 2018 e riferimenti citati) e soprattutto a Genova¹⁴⁰ (BOATO, 2024 e riferimenti citati). In epoca contemporanea,

¹³⁵ La presa è dovuta all'evaporazione dell'acqua libera e può durare da poche ore a diversi giorni, in funzione delle condizioni ambientali, la calce perde gradualmente la sua deformabilità e assume una certa rigidità (PECCHIONI et al., 2018).

¹³⁶ Processo che consiste nella carbonatazione e procede parallelamente alla perdita di acqua dell'impasto; può durare anche mesi o anni a seconda di condizioni ambientali e composizione della malta (PECCHIONI et al., 2018).

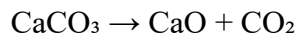
¹³⁷ La presa avviene lentamente con un aumento di volume della parte solida pari all'11,7%, che va a occupare parte degli spazi vuoti (pori capillari) precedentemente riempiti dall'acqua libera dell'impasto. La velocità di carbonatazione aumenta al diminuire della temperatura, in quanto la CO₂ si dissolve maggiormente nell'acqua a temperature inferiori (BERUTO et al., 1998) (PECCHIONI et al., 2018).

¹³⁸ Derivati dalla nucleazione in fase liquida su nuclei di idrossido di calcio indissociato (PECCHIONI et al., 2018).

¹³⁹ Crescono all'interfaccia di reazione tra idrossido di calcio e acqua, il processo è meno comune nei grasselli calcici; inoltre, nel grassello ben stagionato tutto il processo di carbonatazione è più veloce, perché i cristalli essendo più piccoli trattengono più acqua e si solubilizzano facilmente, soprassaturando rispetto al carbonato di calcio (PECCHIONI et al., 2018).

¹⁴⁰ A Genova questo tipo di calce viene usata storicamente anche come calce aerea dagli inizi del XIII secolo. Veniva prodotta dalla cottura di dolomie e calcari dolomitici, costituiti da carbonati di calcio e di magnesio. A seguito del processo di spegnimento della calce viva (costituita da ossidi di calcio e di magnesio, si otteneva il grassello costituito da idrossido di calcio e idrossido di magnesio oltre ad una certa quantità di acqua. Il rapporto idrossido di calcio/ idrossido di magnesio può variare da 1/1 (dolomia) fino a 3/1 (calcari dolomitici). La produzione più usata è stata quella ottenuta con le dolomie e i calcari dolomitici del monte Gazzo (Sestri Ponente), sfruttata sicuramente dal XIII secolo in poi. A Sestri Ponente esistono 11 fornaci preindustriali di epoca moderna (località "Vecchie Fornaci" e "Bianchetta"), che sono state attive fino ai primi del Novecento. Altre zone di produzione sono Cogoleto, Segno (Vado Ligure) e nel secolo scorso da Isoverde (alta Val Polcevera). Le fornaci sono a cupola di riverbero, in modo da cuocere grandi quantità di calcare dolomitico con vari fornelli. La calce cotta era sotto il controllo della Magistratura dei Censori, e la calce viva veniva trasportata via mare al ponte Spinola. Lo spegnimento avveniva in cantiere con fosse di invecchiamento; nelle opere idrauliche si usava lo spegnimento in corso d'opera. Questa calce

tuttavia, l'uso di questo legante è stato abbandonato per via delle sempre più elevate temperature di produzione¹⁴¹. Come per le calce calciche, la prima fase del processo produttivo è costituita dalla cottura (calcinazione) della dolomite che avviene in due tempi¹⁴² secondo le seguenti reazioni endotermiche¹⁴³:



I parametri che influenzano la reazione (e quindi la decomposizione termica del CaCO_3) sono i seguenti:

- tipo di roccia e porosità¹⁴⁴;
- condizioni di cottura (tempo, gradiente e temperatura)¹⁴⁵;
- facilità di fuoriuscita della CO_2 ;
- influenza del vapore d'acqua sulla fuoriuscita della CO_2 ¹⁴⁶.

La seconda fase del ciclo produttivo è lo spegnimento (estinzione) nella quale la calce viva viene mescolata con acqua e che dà luogo al grassello magnesiaco, costituito da idrossido di magnesio¹⁴⁷ (calce spenta), secondo la seguente reazione esotermica¹⁴⁸:

è molto magra e di aspetto bianco, prima del secolo XVI conteneva talora dei frammenti di calcare crudo; forma un impasto fine, poco plastico, con una presa lenta. Ha caratteristiche di idraulicità.

¹⁴¹ L'ossido di magnesio (MgO) si forma prima dell'ossido di calcio, sinterizza e rallenta l'idratazione, che avviene a impasto consolidato, causando danni dovuti all'espansione (CHATTERJI, 1995).

¹⁴² La prima reazione porta alla completa decomposizione della dolomite in MgO (periclasio) e calcite a 750 °C in circa 30 minuti. La seconda reazione è quella di dissociazione della calcite in CaO e avviene a temperature comprese tra 675-950 °C. Il processo porta alla formazione di ossido di calcio, ossido di magnesio e anidride carbonica (ATZENI et al., 1996) (BLAUER-BOHM, JAGERS 1996) (PECCHIONI et al., 2018).

¹⁴³ La formazione di MgO richiede 368 Kcal per Kg di $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (RATTAZZI, 2007).

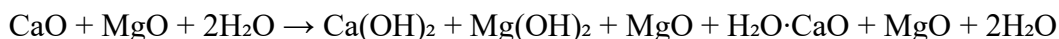
¹⁴⁴ Per ottenere cristalli di CaO e MgO più piccoli e reattivi è meglio utilizzare calcari magnesiaci, dolomitici e dolomie, che siano porosi e leggermente impuri (PECCHIONI et al., 2018).

¹⁴⁵ Secondo numerosi autori la dolomite inizia a decomporsi a partire da 300 °C, fino ai 750 °C. Dato l'ampio intervallo di temperatura la durata deve essere limitata, per evitare fenomeni di sinterizzazione di MgO e CaO. (PECCHIONI et al., 2018 e riferimenti citati).

¹⁴⁶ È stato rilevato che il vapore d'acqua (derivato dall'uso di legna più o meno umida in fase di cottura) ha un effetto catalitico sulla perdita di CO_2 , favorendo la formazione di cristalliti di MgO di dimensioni nanometriche e incrementando i meccanismi di fratturazione dei cristalli di dolomite in dissociazione, abbassando la temperatura della reazione e aumentando la reattività del prodotto cotto (BERUTO et al., 2003) (BERUTO et al., 2003, B) (PECCHIONI et al., 2018)

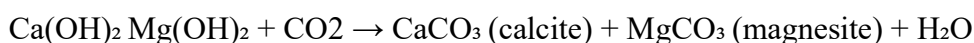
¹⁴⁷ Essendo la velocità di reazione molto più lenta che nelle calce calciche, perché l'ossido di magnesio è meno solubile dell'ossido di calcio, nel grassello possono essere presenti anche idrossido di calcio ossido di magnesio ((BALHA, JEDLICKA 1994).

¹⁴⁸ Circa 220 Kcal per kg di MgO per l'idratazione di MgO, 278 Kcal per kg di CaO per l'idratazione di CaO) (PECCHIONI et al., 2018).



È importante sottolineare che questa reazione produce un'espansione di volume dannosa se avviene quando la malta è già in opera, anche se in volume inferiore rispetto a quella calcica¹⁴⁹; è un aspetto da non trascurare considerata la lentezza della reazione di spegnimento, per cui possono essere necessari anche anni per una completa idratazione (ATZENI et al., 1996) (BLAUER BOHM, JAGERS 1996).

La terza fase del processo è costituita dalla presa e dall'indurimento. Al contrario della calce calcica la solubilizzazione della CO₂ nell'acqua di impasto non è il fattore determinante per la carbonatazione e la presa avviene anche a bassa concentrazione di anidride carbonica atmosferica¹⁵⁰; l'idrossido di magnesio carbonata molto lentamente secondo la seguente reazione¹⁵¹:



I prodotti ottenuti dalla carbonatazione (idrati) sono la nesqueonite, artinite e idromagnesite (LANGMUIR 1965) (GARAVALLI et al., 1990) (ATZENI et al., 1965) (BERUTO et al., 1998) (BALHA, JEDLICKA 1994) e fasi amorfe (PECCHIONI et al., 2018 e bibliografia interna).

Gesso

Il gesso è un solfato di calcio biidrato (CaSO₄·2H₂O) e si presenta comunemente in natura in cristalli prismatici tabulari, spesso geminati. È stato utilizzato fin dall'antichità¹⁵² per la sua capacità di presa e di indurimento, più rapide rispetto alla calce area, anche se le caratteristiche di durabilità sono generalmente peggiori a causa della sua igroscopicità¹⁵³; per questo motivo è sempre stato utilizzato maggiormente nei Paesi a clima secco e caldo e negli interni. Nell'industria, il tipo di gesso usato come legante è spesso la varietà

¹⁴⁹ L'incremento di volume solido assoluto nel passaggio da ossido a idrossido di magnesio è del 117% (PECCHIONI et al., 2018).

¹⁵⁰ Questo perché l'idrossido di magnesio ha abito cristallino fibroso e i prodotti che si formano legano e hanno un comportamento idraulico (CHEVER et al., 2010) (RATTAZZI et al., 2007).

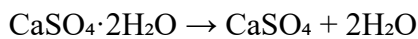
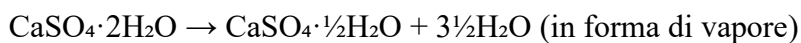
¹⁵¹ Il grassello di magnesio carbonata solamente intorno al 60% perché l'idrossido di calce si trasforma in calcite mentre l'idrossido di magnesio carbonata molto lentamente o non carbonata a causa della sua scarsa solubilità in acqua. Inoltre, per decomporlo è necessario calore, al contrario del carbonato di calcio (PECCHIONI et al., 2018).

¹⁵² Cfr. sezione 2.3.1.

¹⁵³ Solubilità in acqua (2.5 g/l a temperatura ambiente, rispetto alla solubilità molto inferiore del carbonato di calcio, 0.014 g/l) (PECCHIONI et al., 2018).

"selenite" o "pietra da gesso", caratterizzata da cristalli di grandi dimensioni, trasparenti o traslucidi, incolori o grigio-giallastri. È possibile trovare anche il solfato di Ca anidro (anidrite, CaSO_4) che si trova spesso associato al gesso in alcuni giacimenti¹⁵⁴.

Il ciclo produttivo del gesso riflette le trasformazioni chimiche e termodinamiche alle quali il materiale viene sottoposto per renderlo utilizzabile. La prima di queste è la cottura o calcinazione della pietra da gesso in forni appositi¹⁵⁵, che avviene a temperature variabili tra 120°C e oltre 900°C, per eliminare l'acqua sia libera sia di cristallizzazione secondo le seguenti reazioni endotermiche:



Dalle reazioni di disidratazione si ottengono i seguenti prodotti (PECCHIONI et al., 2018):

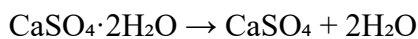
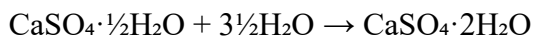
- gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), è la fase stabile, che può essere la pietra originale o derivare dalla reidratazione dell'anidrite;
- solfato di Ca emidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), ottenuto per disidratazione parziale a 120-150°C, si distingue in Emidrato α ($\text{SH}\alpha$): ottenuto a bassa pressione, compatto, duro, a presa rapida, con caratteristiche cristalline aghiformi o prismatiche e Emidrato β ($\text{SH}\beta$): ottenuto a pressione atmosferica, più poroso, a presa lenta, voluminoso e soffice;

¹⁵⁴ In Italia, affioramenti di interesse economico di pietra da gesso si trovano nelle Prealpi, lungo l'Appennino padano, da Piacenza a Pesaro, nella zona di Volterra, nel sud dell'Abruzzo, in Sicilia e in Calabria. In Europa, giacimenti importanti sono presenti in Francia (bacino di Parigi), Germania, Svizzera, penisola iberica orientale (Spagna e Grecia), mentre in Inghilterra e Austria i giacimenti sono minori (ELSEN, 2006 e bibliografia precedente all'interno) (LA SPINA et al., 2015) (MENICALI, 1992) (PECCHIONI et al., 2018).

¹⁵⁵ Si può distinguere tra modalità di cottura tradizionale e moderne. La prima avveniva in forni a camera aperta, costruiti con tre pareti in muratura o nicchie circolari coperte per trattenere il calore e i frammenti venivano disposti per facilitare la combustione di legna o lignite, con una durata di cottura di circa 12 ore, che causava una riduzione di volume del 15-18%. Nella seconda si utilizzano forni verticali o rotanti a secco, oppure autoclavi umide a 120°C, consentendo una cottura rapida (2-3 ore); in questo caso dopo la cottura il gesso è macinato con mulini per ottenere polveri di diverse finzze e viene conservato in ambienti asciutti e sacchi chiusi per evitare l'idratazione (PECCHIONI et al., 2018 e riferimenti bibliografici all'interno).

- anidrite solubile (CaSO₄ AIII), ottenuta tra 150 e 200°C, usata come legante ordinario, presenta elevata porosità e forte reattività con l'acqua, trasformandosi rapidamente in solfato emidrato;
- anidrite insolubile (CaSO₄ AII), ottenuta tra 300 e oltre 700°C, è più stabile e meno solubile;
- anidrite CaSO₄ (AI o Aα): stabile sopra i 1200°C, si decompone oltre i 1400°C in ossido di calcio e anidride solforica.

La seconda fase del processo è costituita dalla presa e successivamente dall'indurimento: la calce idrata fa presa a seguito di un processo di idratazione, che trasforma il solfato emidrato e l'anidrite in solfato biidrato secondo le reazioni esotermiche:



Il prodotto ottenuto è il solfato biidrato di calcio, che inizialmente si presenta in uno stato gelatinoso (colloidale) e, con il procedere del processo, cristallino, formando cristalli aciculari; i cristalli aciculari creano un intreccio fibroso e compatto, che è responsabile delle caratteristiche peculiari degli intonaci a gesso. Il tempo di presa e indurimento. La velocità di indurimento (da 10 minuti a 12 ore) varia in funzione di:

- qualità del gesso;
- quantità dell'acqua nell'impasto;
- presenza di acceleranti che aumentano la solubilità del solfato emidrato¹⁵⁶;
- presenza di ritardanti che ostacolano la cristallizzazione del solfato biidrato¹⁵⁷.

Nella seguente tabella si riporta una classificazione dei tipi di gesso ottenuti dal ciclo produttivo sulla base degli intervalli di temperatura di produzione, delle caratteristiche

¹⁵⁶ Allume (solfato di alluminio e potassio dodecaidrato), sali come solfato di potassio, sodio, magnesio, zinco, e alluminio (PECCHIONI et al., 2018), etanolo, con anche controllo della morfologia microcristallina (PAN et al., 2013).

¹⁵⁷ Sostanze organiche, carbonato di calcio (PECCHIONI et al., 2018 e riferimenti citati) acidi carbossilici, composti del sodio (SINGH, MIDDENDORF, 2007 e riferimenti citati).

morfologiche e degli utilizzi (PECCHIONI et al., 2018 e riferimenti citati) (MENICALI, 1992).

Tipo di gesso	Intervallo di cottura	Descrizione	Utilizzo
Gesso crudo	Nessuna cottura	Solfato di calcio naturale (anidrite) non cotto, con grana grossolana e resistenza inferiore rispetto al gesso cotto	Non utilizzato per scopi costruttivi; può essere una materia prima per ulteriori lavorazioni
Gesso a presa rapida / Gesso di Parigi / Scagliola	100 - 150°C	Cottura della pietra da gesso che produce emidrato α e emidrato β , conferendo presa rapida	Stucchi decorativi, sculture, superfici con finitura levigata
Gesso d'alabastro (o di Volterra)	130°C	Polvere bianca e finissima ottenuta dalla calcinazione dell'alabastro gessoso	Stucchi, sculture, superfici lisce e decorative
Gesso da forma / Scagliola da forme	Fino a 170°C	Gesso molto fine usato per stampi; varia in purezza e finezza a seconda dell'impiego	Produzione di stampi per l'industria ceramica e fonderia
Gesso per modellatori o stuccatori	Inferiore ai 180°C	Gesso da pietra selezionata, cotto e macinato finemente, a presa rapida	Riproduzioni artistiche, statue, bassorilievi, vasi decorativi
Gesso da muratore / Gesso cotto	170 - 250°C	Macinato meno finemente per rallentare la presa; a presa medio-rapida	Costruzioni e muratura
Gesso cotto a morte / Gesso morto	300 - 900°C	Anidrite insolubile (gesso "morto") a presa lenta, non reattivo	Aggregato per stucchi da falegname e vetraio; fertilizzanti agricoli
Gesso per pavimenti / Gesso idraulico	900 - 1000°C	Anidrite insolubile a presa molto lenta	Pavimenti e tramezzi (uso storico in Europa centrale e settentrionale)

Tabella 3.2.2. Tipi di gesso ottenuti dal ciclo produttivo sulla base degli intervalli di temperatura di produzione, delle caratteristiche morfologiche e degli utilizzi. Rielaborata dal testo di PECCHIONI et al., 2018.

Argilla

L'argilla come legante è stata usata sia da sola sia, più spesso, come additivo della calce¹⁵⁸, allo scopo di migliorare la resistenza all'umidità e contenere i fenomeni di

¹⁵⁸ Cfr. sezione 3.1.

ritiro (PECCHIONI et al., 2018 e riferimenti citati) (TOMASI et al., 2001 e riferimenti citati).

B) Leganti idraulici:

Calce idraulica (naturale e artificiale)

Le calce idrauliche sono generalmente distinte in NHL (Natural Hydraulic Limes), HL (Hydraulic Limes), FL (Formulated Limes), ovvero rispettivamente calce idrauliche naturali, idrauliche e idrauliche formulate (UNI EN 459-1); si distinguono dai cementi perché la presa è in parte aerea e in parte idraulica e dalle calce aeree che non sviluppano i processi di carbonatazione e quindi di presa in condizioni di saturazione d'acqua. Le calce idrauliche naturali sono ricavate da rocce calcaree debolmente marnose o calcareo-marnose, che contengono tra il 6,5% e il 20% di argilla; in cottura tra i 900 e i 1250°C, si formano silicati e alluminati di calcio che reagiscono con l'acqua e conferiscono le caratteristiche idrauliche. Il tenore di idraulicità si basa sulla quantità di questi componenti e si definisce come Indice di Idraulicità (I)¹⁵⁹, espresso nel rapporto in percentuale degli ossidi presenti (PECCHIONI et al., 2018 e riferimenti citati).

$$I = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO}}$$

L'indice rappresenta la capacità di una malta a legante idraulico di far presa ed indurire in un tempo determinato e di conservare le proprietà di resistenza anche in ambiente umido o sommerso. L'indice di idraulicità può variare tra 0 (calce area) e 1.2 (cementi a presa rapida) passando per calce idrauliche e cementi.

La cottura della materia prima, o calcinazione, avviene gradualmente al fine di evitare la formazione di parti vetrificate e calce libera. Si elencano di seguito le reazioni¹⁶⁰ che avvengono in questa prima fase del ciclo produttivo:

- 100 °C: perdita di acqua igroscopica per evaporazione;
- 450-500 °C: parziale disidratazione e decomposizione delle argille
- 600-950 °C: decomposizione dei carbonati
- 600-1000 °C: reazione tra il CaO e i componenti dell'argilla

¹⁵⁹ In alcuni testi la stessa proprietà idraulica viene espressa solo con il rapporto argilla/CaO.

¹⁶⁰ Si veda la sezione “cementi”; le reazioni avvengono allo stato solido e quindi molto lentamente.

- 1000-1200 °C: inizia formazione del silicato bicalcico e dell'alluminato tricalcico

La successiva fase di spegnimento è preceduta dall'eliminazione delle parti non cotte o pulverulente dalle zolle. Il dosaggio dell'acqua deve essere attentamente monitorato perché poca acqua provocherebbe rigonfiamenti e fratture e troppa acqua provocherebbe l'idratazione prematura degli allumino-silicati. Il processo differisce in base all'idraulicità della calce: in caso di malte poco idrauliche lo spegnimento avviene in bagnoli¹⁶¹, similmente alle calce aeree e si ottiene un grassello meno adesivo e untuoso; in caso di calce propriamente idraulica lo spegnimento è effettuato tramite aspersione (le zolle di calce vengono distribuite in strati di 10-15 cm e asperse con acqua pari al 15-20% del volume).

La terza fase del processo prevede, dopo la riduzione in polvere della calce, la sua setacciatura; tutte le operazioni rimangono sostanzialmente invariate fino all'introduzione del cemento Portland sul mercato (XX sec. d.C.).

Cemento

Come già visto, in epoca romana con il termine "*caementum*" si identificava l'aggregato (il rottame) utilizzato per il calcestruzzo; in epoca medievale si intendeva con questo termine il calcestruzzo quindi il materiale derivante dall'unione di acqua, legante e aggregato; solo nel XVIII secolo i termini "cemento" e "calcestruzzo" assunsero il significato odierno, rispettivamente di legante idraulico e conglomerato (PECCHIONI et al., 2018). Il materiale è stato riscoperto tra Settecento e Ottocento in Inghilterra, con ricerche e sperimentazioni che hanno portato al brevetto del cemento Portland, antenato di quello odierno (cfr. sezione 2.3.1 e note).

La materia prima principale per la produzione del cemento Portland è una roccia calcarea, con contenuto variabile di minerali argillosi (calcare marnoso, marna calcarea e marna). Storicamente questi materiali sono stati alla base della produzione del "cemento naturale"; i cementi odierni "artificiali" invece sono ottenuti dosando una roccia calcarea pura con quantità di argilla variabile al fine di ottenere caratteristiche tecniche precise. La composizione è quindi variabile, tuttavia i componenti principali sono sempre gli stessi:

¹⁶¹ A Rocca di Montemassi (Grosseto) è stata trovata una probabile "fossa di accumulo" degli scarti di spegnimento datata al XV secolo (bibliografia in PECCHIONI et al., 2018).

CaO, Al₂O₃, SiO₂ e Fe₂O₃. La pietra calcarea deve avere una percentuale di carbonato di magnesio inferiore al 5% e non deve contenere cristalli di pirite, quarzo o noduli di selce; l'argilla ha una composizione variabile ma non dovrebbe contenere solfuri (pirite e marcassite), solfato di calcio, sostanze organiche e noduli eterogenei. Altri materiali che possono essere utilizzati nella produzione del Portland sono la pozzolana, il calcare (utilizzato come filler per ridurre la percentuale di clinker e il calore di idratazione), scisti, scorie non ferrose, ceneri volanti, fumo di silice, bauxite, loppe d'altoforno, ecc¹⁶².

Sulla base dei materiali costituenti e delle loro proporzioni i cementi sono classificati secondo la normativa europea in cinque grandi gruppi, a loro volta classificati in 11 tipologie e 27 sotto tipologie (UNI EN 197-1, 2011). Si elencano di seguito i principali gruppi:

- tipo I: Cementi Portland;
- tipo II: Cementi Portland di miscela;
- tipo III: Cementi d'altoforno;
- tipo IV: Cementi pozzolanici;
- tipo V: Cementi compositi.

Il ciclo produttivo del cemento ricalca in parte quello della calce; tuttavia, presenta una maggiore complessità dovuta alla variabilità compositiva e alle alte temperature raggiunte. La prima fase del ciclo produttivo è la cottura¹⁶³, durante la quale i componenti di partenza¹⁶⁴ vengono trasformati in un composto che ha la seguente composizione chimica: CaO: 58-68%, Al₂O₃: 4-8%, Fe₂O₃: 2-5%, SiO₂: 16-26%, MgO: 1-4%, Na₂O +

¹⁶² Cfr. sezione "aggregati".

¹⁶³ La cottura può essere effettuata a secco o a umido. Nel primo caso la macinazione è preceduta dall'essiccamento del materiale frantumato in essiccatoi a tamburo o a gas caldi. La granulometria finale del materiale è di circa 10-20 mm. La massa viene inumidita con acqua (10-15%) e collocata su piatti di cottura nel forno, dove le particelle si agglomerano in forma sferica, pronte per la cottura. Nel secondo caso il materiale viene macinato insieme a un 35-40% di acqua, formando una sospensione. Successivamente, il materiale viene omogeneizzato mediante l'aria compressa. Nel caso di argille, il materiale viene prima frantumato e poi trasformato in melma con l'aggiunta di acqua.

¹⁶⁴ La quantità di materia prima necessaria per produrre una tonnellata di cemento è di circa 1500 kg (MARIANI 1976) (HEWLETT 2004).

¹⁶⁴ L'ossido di magnesio non reagisce con la silice, ma può rimanere disciolto nella fase fusa, contribuendo alla formazione di periclasio se il raffreddamento non è rapido e causare fessurazioni nel cemento a lungo termine.

K₂O: 0-0.6%, SO₃: 0.1-2.5% (HEWLETT 2004). Si elencano di seguito le principali reazioni che avvengono durante la cottura (PECCHIONI et al., 2018):

1. 100°C: perdita di acqua non legata. In questa fase viene eliminata l'umidità superficiale presente nei materiali.
2. 500°C: componenti iniziali: 2SiO₂ · Al₂O₃ · 2H₂O Prodotto della reazione: 2SiO₂ + Al₂O₃ + 2H₂O. Questo processo porta alla decomposizione dell'argilla e al rilascio dell'acqua di costituzione.
3. 600-950°C: Decomposizione del carbonato di calcio (CaCO₃) e del carbonato di magnesio (MgCO₃) in ossido di calcio e ossido di magnesio¹⁶⁵ con liberazione di anidride carbonica.
4. 600-1000°C: inizia la reazione dell'ossido di calcio¹⁶⁶ (CaO) con silice (SiO₂), allumina (Al₂O₃) e ossido ferrico (Fe₂O₃);
5. 1000-1200°C: inizio della formazione dell'alluminato tricalcico e continua quella del silicato bicalcico grazie all'eccesso di calce. In questa fase, si formano anche le prime fasi ferriche¹⁶⁷.
6. 1200-1250 °C: massima concentrazione di silicato bicalcico.
7. 1250-1450°C: inizia la formazione della fase liquida (20-30%), si forma alluminato tricalcico.

La seconda fase del ciclo di produzione è costituita dall'estrazione dal forno¹⁶⁸ e da un rapidissimo raffreddamento del clinker per stabilizzare i composti idraulici: la fase liquida si stabilizza con la formazione delle principali fasi del clinker: silicato tricalcico (alite), silicato bicalcico (belite), alluminato tricalcico e alluminato ferrito tetracalcico (celite).

¹⁶⁶ Il clinker finale dovrebbe contenere meno dell'1% di calce libera, perché date le altissime temperature del forno è stracotta e si idrata lentamente, con rischio di fenomeni di espansione in posa; per evitare questa casistica è necessario fare attenzione a dosaggio e cottura.

¹⁶⁷ Che abbassano la temperatura di formazione della fase liquida.

¹⁶⁸ I forni possono essere verticali o rotanti e sono entrambi a fuoco continuo e in grado di raggiungere temperature elevate. I primi sono utilizzati per la produzione di proto-cemento Portland e sono costituiti da tre zone principali: zona di preriscaldamento (fumi caldi), zona di calcinazione o cottura, zona di raffreddamento (l'aria fredda viene aspirata dal basso). I secondi sono stati introdotti alla fine del XIX secolo, raggiungono temperature più alte e producono con maggiore efficienza; sono costituiti da un preriscaldatore a griglia rotante, un tubo rotante e un raffreddatore di forma cilindrica.

La terza fase è costituita dalla macinazione, durante la quale si aggiunge il gesso in polvere (2-5%) per regolare il tempo di presa del cemento. La quarta fase del ciclo produttivo e di uso è costituita dalla presa e dall'indurimento. I cementi possono essere suddivisi in base al tempo di presa in cemento a presa lenta e cemento a presa rapida; la valutazione del tempo di presa e della stabilità del cemento è normata dalla UNI EN 196-3. Le reazioni di idratazione coinvolgono tutti i principali componenti del cemento:

- silicato tricalcico: la sua idratazione è complessa e non completamente compresa (Hewlett, 2004), quando il composto entra in contatto con l'acqua, si formano cristalli di idrossido di calcio (CH) e silicati di calcio idrato (C-S-H), che sono responsabili della resistenza del cemento;
- silicato bicalcico: questa fase idrata lentamente;
- alluminato tricalcico: reagisce rapidamente e, senza la presenza di gesso¹⁶⁹, può causare una presa troppo rapida;
- alluminato ferrito tetracalcico: dipende dal rapporto Al/Fe; l'idratazione è rallentata dalla presenza di idrossido di calcio e gesso, accelerata da temperature elevate.

3.3. Gli aggregati

Secondo la normativa UNI 10924 un aggregato¹⁷⁰ è definito come “Particelle di sedimenti naturali o pietre naturali frantumate o altri materiali artificiali introdotte nell'impasto al fine di ridurre le variazioni di volume della malta in fase di presa e di condizionare le sue proprietà meccaniche. L'aggregato costituisce lo scheletro della malta”. Una prima classificazione può essere effettuata con un criterio dimensionale, dividendo l'aggregato in fine (granulometria tra 0,063 mm e 4 mm) e grossolano (granulometria maggiore di 4

¹⁶⁹Il gesso reagisce con l'alluminato tricalcico formando un solfoalluminato chiamato ettringite (C₆AS₃H₃₂). L'ettringite forma una barriera che rallenta l'idratazione del C₃A, evitando che il cemento faccia presa troppo velocemente. Il gesso non solo regola la presa, ma influisce anche sulla resistenza meccanica iniziale degli impasti e sulle variazioni di volume durante l'indurimento. La quantità di gesso aggiunta al cemento varia tra il 2-5% del peso del cemento (MARIANI, 1976) (HEWLETT, 2004).

¹⁷⁰La norma raccomanda anche l'abbandono di termini comunemente utilizzati in passato come sinonimi di “aggregato” ma fuorvianti, come “carica” e “inerte”; i nomi, in particolare “inerte” derivavano dalla convinzione che l'aggregato avesse una funzione esclusivamente meccanica e non reagisse con gli altri componenti della malta, la quale è stata smentita da molti studi (PECCHIONI et al., 2018) (RICCARDI et al., 2007).

mm). La norma UNI 10924 sancisce una ulteriore classificazione basata sulla “natura degli aggregati” ovvero sull’origine:

- a) sabbia:
 - di fiume;
 - di cava;
 - di litorale.
- b) rocce frantumate
- c) materiali naturali a comportamento pozzolanico
- d) materiali artificiali a comportamento pozzolanico, per esempio “cocciopesto”
- e) frammenti di recupero (da demolizione di murature, di pavimentazioni, di intonaci, ecc.).

L’aggregato può essere considerato come lo scheletro della malta e la sua funzione è quella di impedire, nelle fasi di presa e indurimento, la formazione di fratture, contrastando in modo omogeneo il ritiro del legante dovuto all’evaporazione dell’acqua, e di fessurazioni, dovute al calore di idratazione. Un aggregato ha anche il compito di facilitare la circolazione dell’anidride carbonica, favorendo il processo di carbonatazione, essenziale nel processo di presa e indurimento, e migliorando le caratteristiche tecniche della malta. L’aggregato dovrebbe essere selezionato in base alle sue caratteristiche tecniche, legate alla sua composizione mineralogica e chimica, al tipo di lavorazione o all’alterazione subita. Un aggregato dovrebbe garantire resistenza meccanica, avere bassa porosità e adeguata granulometria, non avere argille¹⁷¹, sali e sostanze organiche¹⁷² (PECCHIONI et al., 2018); tuttavia l’aspetto economico e, soprattutto in passato, la prossimità dei giacimenti di materie prime, influivano significativamente sulla scelta. Per questo motivo comunemente gli aggregati di intonaci storici contengono comunemente sabbie fluviali o materiale di cava macinato corrispondente alla natura litologica dell’areale di riferimento o del bacino idrografico sotteso. Si elencano di seguito le principali differenze tra gli aggregati utilizzati in malte antiche e odierne:

¹⁷¹Che alterano il rapporto acqua/legante.

¹⁷²Che ritardano la presa, a causa dell’alto peso molecolare trattengono acqua e formano composti colloidali.

- granulometria: le malte antiche presentavano maggiore variabilità granulometrica poiché lo scopo era non solo impedire il ritiro del legante, ma diminuire la plasticità della calce (più alta di quella dei leganti utilizzati attualmente);
- colore: era spesso conferito selezionando determinati litotipi nelle malte antiche¹⁷³;
- classazione: gli aggregati delle malte più antiche erano scarsamente classati;
- origine: gli aggregati non idraulici (sabbie) venivano in passato prelevati da depositi lacustri, fluviali e torrentizi¹⁷⁴ oppure veniva utilizzato pietrisco macinato quando si volevano conferire particolari caratteristiche, di solito estetiche; attualmente gli aggregati sono costituiti principalmente da sabbie e ghiaie di cava¹⁷⁵ oppure di depositi lacustri, di conoide e di delta; gli aggregati idraulici¹⁷⁶ naturali (pozzolana) e artificiali¹⁷⁷ (in passato cocchiopesto) vengono ancora oggi utilizzati (MCCARTY, DYER, 2019).

Caratteristiche dell'aggregato

Si propone di seguito una breve rassegna delle caratteristiche principali di un aggregato che è necessario tenere in considerazione nelle fasi di preparazione (ma anche di analisi e studio) di una malta da intonaco:

- dimensione e granulometria¹⁷⁸ (ovvero distribuzione dimensionale); sono presenti diverse classificazioni¹⁷⁹ effettuate sulla base dell'intervallo dimensionale dell'aggregato: in tabella si riportano le classi granulometriche secondo la

¹⁷³ Si veda il marmorino nella precedente sezione.

¹⁷⁴ L'uso della sabbia marina era sconsigliato dalla trattatistica antica in quanto doveva essere lavata accuratamente prima dell'utilizzo (nel caso era consigliata quella di foce) (PECCHIONI et al., 2018).

¹⁷⁵ Il pietrisco e la sabbia si ottengono tramite la frantumazione di rocce silicee o calcaree con mulini, frantoi, rotativi, mascelle e la vagliatura delle frazioni granulometriche ad acqua (PECCHIONI et al., 2018).

¹⁷⁶ Questi, grazie alla composizione silicea e alla struttura vetrosa metastabile, sono in grado di reagire con la calce idrata, dando luogo in tempi brevi e a temperatura ambiente ad idrauliti stabili ed insolubili, capaci di indurire sia in aria che in ambienti umidi (PECCHIONI et al., 2018) (JACKSON et al., 2014).

¹⁷⁷ Scorie siderurgiche di altoforno o argille/argilliti calcinate ad alta temperatura (PECCHIONI et al., 2018).

¹⁷⁸ L'aggregato usato per l'intonaco, a differenza di quello usato per altre malte, ha un diametro massimo di 0,5 mm (sabbia media) e generalmente l'intonaco civile è composto da sabbia con granulometria da 0,1 a 0,2 mm (sabbia fine) (VECCHIO, 2019).

¹⁷⁹ La classificazione granulometrica proposta dalla raccomandazione NORMAL 12/83 descrive le categorie di clasti in base alla loro dimensione, espresse in millimetri (mm), con alcune sostanziali differenze rispetto alla classificazione geologica. Conglomeratico: medio 32-16 mm, medio fine 16-8 mm, fine 8-4 mm, micro 4-2 mm; Arenaceo: molto grossolano 2-1 mm, grossolano 1-1/2 mm, medio 1/2-1/4 mm, fine 1/4-1/8 mm, molto fine 1/8-1/16 mm; Siltoso: grossolano 1/16-1/32 mm, medio 1/32-1/64 mm,

- classificazione Wentworth (WENTWORTH 1922) utilizzata in ambito geologico:

Intervallo Dimensionale	Classi Granulometriche (Classificazione Wentworth)
64 - 4 mm	Ghiaia (Pebble)
4 - 2 mm	Ghiaia molto fine (Granule)
2 - 1 mm	Sabbia molto grossolana (Very coarse sand)
1 - 1/2 mm	Sabbia grossolana (Coarse sand)
1/2 - 1/4 mm	Sabbia media (Medium sand)
1/4 - 1/8 mm	Sabbia fine (Fine sand grain)
1/8 - 1/16 mm	Sabbia molto fine (Very fine sand grain)
1/16 – 1/256 mm (63-4 μ m)	Limo (Silt)
< 1/256 mm (< 4 μ m)	Argilla (Clay particle)

Tabella 3.3.1. Classi granulometriche secondo la classificazione Wentworth.

Riguardo la distribuzione dimensionale dell'aggregato questa può essere intesa come espressione della compattezza e quindi del grado di assortimento della malta (PECCHIONI 2018) (fig.1) oppure come espressione del grado di classazione (o *sorting*) (NorMal 12/83) (fig.2).

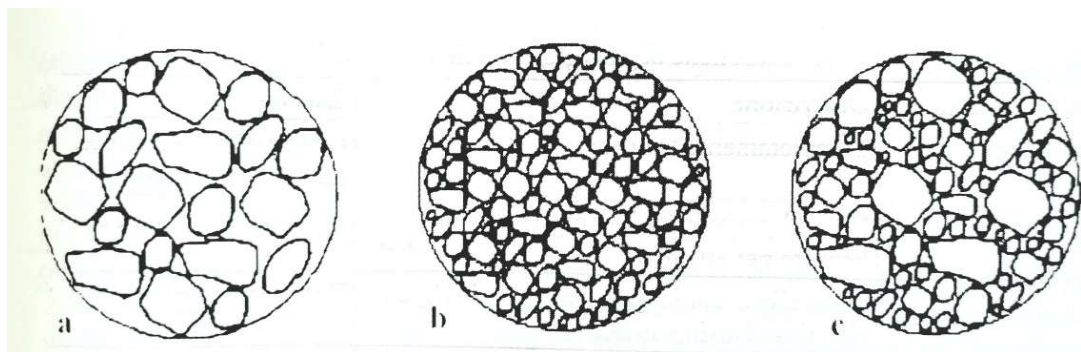


Fig. 3.3.1. A) distribuzione unimodale B) distribuzione bimodale c) elevato assortimento. PECCHIONI et al., 2018

fine 1/64-1/128 mm, argilloso: < 1/128 mm. Tuttavia, nella classificazione relativa alle sabbie, la granulometria di maggiore interesse nelle analisi degli intonaci, si può vedere come le due coincidano.

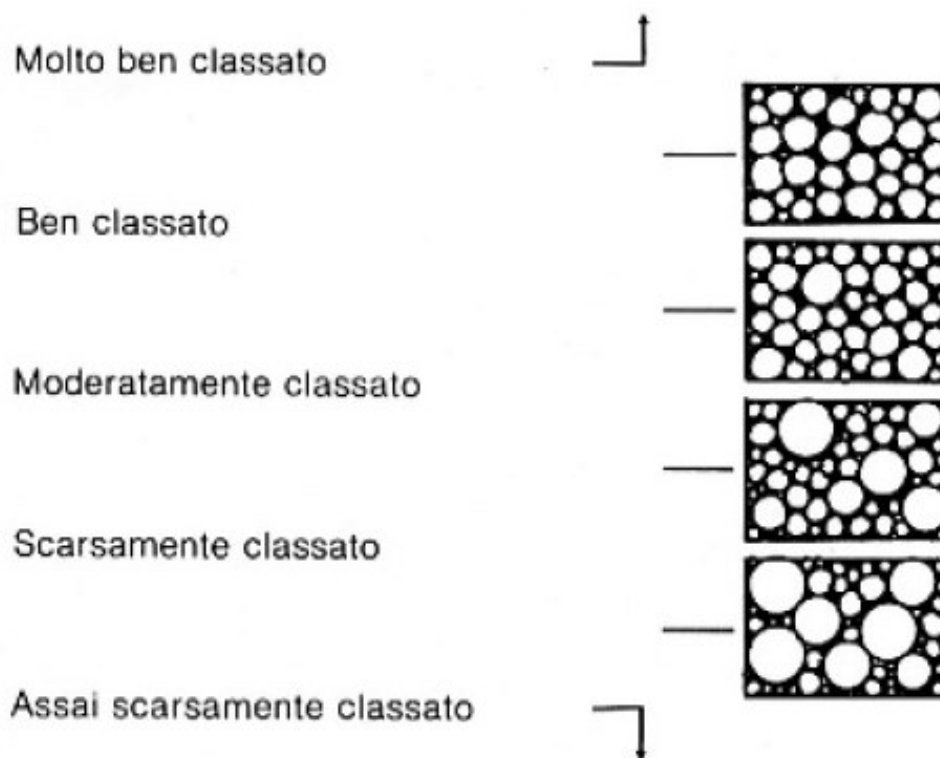


Fig. 3.3.2. Diagramma per l'apprezzamento visivo del grado di classazione (NorMal 12/83) (adattata da GAGLIARDI et al., 1980).

- forma: dipende da due fattori, ovvero la sfericità e l'arrotondamento. La forma degli aggregati è una caratteristica estremamente importante in una malta poiché influenza la lavorabilità e di conseguenza le proporzioni e le quantità degli altri elementi costitutivi (leganti, acqua, additivi). Si riporta di seguito una possibile classificazione¹⁸⁰ (fig. 2.3.).

¹⁸⁰ Si riporta di seguito un'altra classificazione che ha il pregio di porre l'attenzione sul legame tra spigolosità, sfericità e origine e tuttavia rimane purtroppo poco chiara nell'identificazione. Rotonda: completamente levigata (ghiaia di mare o fiume, sabbie di varia natura); Irregolare: naturalmente irregolare o parzialmente levigata per attrito e con spigoli arrotondati (altri tipi di ghiaia e selci); Appiattita: particelle in cui lo spessore è piccolo rispetto alle altre due dimensioni (rocce lamellari); Spigolosa: con spigoli vivi all'intersezione di facce generalmente piane (rocce frammentate di ogni tipo, detriti rocciosi, scorie frammentate ecc.); Allungata: granuli spigolosi in cui la lunghezza è maggiore rispetto alle altre due dimensioni; Appiattita e allungata: granuli con lunghezza maggiore della larghezza e larghezza maggiore dello spessore (PECCHIONI et al., 2018).

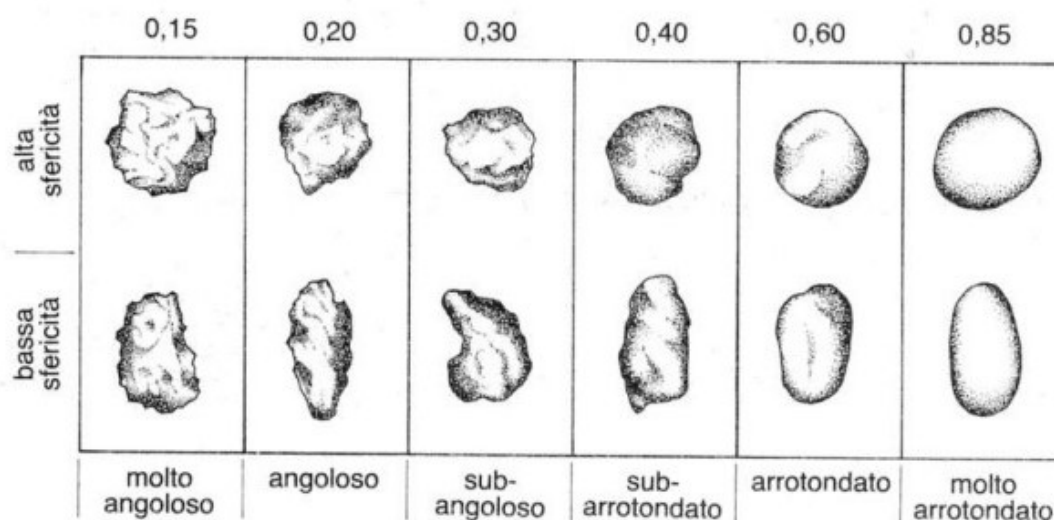


Fig. 3.3.3. Carta di comparazione visiva per la stima dell'arrotondamento dei granuli di sabbia. Per ogni categoria, è mostrato un granulo di bassa e alta sfericità (NorMal 12/83) (POWERS 1953).

- morfologia superficiale¹⁸¹: abrasa, lobata, corrosa, liscia, sfaccettata¹⁸² (NorMal 12/83) (PORTER 1962).
- orientamento: l'aggregato può essere non orientato o isorientato (rispetto allo strato o altri piani) (NorMal 12/83).
- distribuzione: omogenea o concentrata ("in letti o nuvole") (NorMal 12/83).
- addensamento: è il rapporto clasti-matrice e si esprime indicando la percentuale dei clasti (20% basso, 30% medio, 50% alto) (NorMal 12/83).
- porosità: caratteristica fondamentale, influisce soprattutto sulla chimica e la fisica della malta, determinando la durabilità dell'intonaco. Varia dal 2% al 40% a seconda che l'origine sia intrusiva, carbonatica o effusiva (PECCHIONI et al., 2018). La percentuale si indica rispetto al volume della malta e viene definita bassa (<20%), media (20-40%), alta (>40%). Della porosità è necessario indicare la forma (bollosità o fessurazione), che è un'indicazione di porosità primaria o secondaria e l'origine (da clasti, da sutura clasti-matrice, da matrice) (NorMal 12/83).

¹⁸¹ Altre classificazioni poggiano sull'origine (sia naturale che artificiale) dell'aggregato e si concentrano sulla tessitura macroscopica: vetrosa (vetro e selci), liscia (ghiaia, marmo, selci), rugosa (arenaria e basalto), cristallina (granito, gabbro, gneiss), porosa con cavità (pomice, mattoni, scorie). (PECCHIONI et al., 2018).

¹⁸² Ovvero *abraded, lobate, corroded, smooth, faceted*.

- caratteristiche meccaniche: resistenza a trazione e urti, compressione e durezza, correlate tra loro e alla porosità (PECCHIONI et al., 2018).
- umidità: contenuto (in percentuale) dell'acqua presente rispetto alla massa secca; il grado di umidità fornisce informazioni sull'assorbimento dell'acqua da parte dell'aggregato e quindi indirettamente anche del legante e della malta, permettendo di valutare la presa dell'impasto (PECCHIONI et al., 2018).
- composizione: va effettuata la caratterizzazione mineralogico-petrografica dei clasti in ordine decrescente di abbondanza, una eventuale descrizione dei singoli clasti per tipo deve indicare anche le dimensioni medie, la forma e l'arrotondamento; è necessario inoltre segnalare la presenza di fossili e/o di resti organici (NorMal 12/83). L'analisi dell'aggregato andrebbe anche completata con le considerazioni chimico-fisiche del caso dipendenti dalle classi mineralogiche, allo scopo di valutare il rischio o l'avvenuto degrado tramite: fenomeni di espansione (in presenza di solfati o solfuri, aggregato dolomitico, composti silicei ad alto disordine cristallino come l'opale con alcali e umidità), fenomeni di mancata adesione tra aggregato e legante (in presenza di minerali argillosi), fenomeni di reazione (in presenza di cloruri), fenomeni di rottura (in presenza di materiali gelivi, con prestazioni peggiori all'aumento della solubilità e della reattività) (PECCHIONI et al., 2018). La solubilità e la reattività con l'acqua meteorica sono stati confrontando le resistenze meccaniche di malte realizzate con aggregati calcarei e silicei, evidenziando la maggiore stabilità di questi ultimi (FRATINI 1990).

Aggregati non idraulicizzanti naturali: sabbie (di fiume, cava, litorale)

La sabbia (diametro massimo 2 mm) (WENTWORTH, 1922) è il principale aggregato utilizzato per la realizzazione delle malte da intonaco. Oltre alle funzioni primarie assolute come aggregante (di scheletro e di facilitazione della presa) la sabbia presenta il vantaggio di essere generalmente economica.

La trattazione romana sul tema è piuttosto ricca: Catone chiama la sabbia utilizzata per le malte semplicemente “*harena*” (Agr. XV) e la malta risultante “*calx harenata*” (Agr. XVIII), terminologia che è stata posta in relazione con il fatto che ancora non fossero

state scoperte le proprietà delle *harenae fossicae* ovvero vulcaniche¹⁸³ (LANCASTER, 2021). Vitruvio distingueva tra sabbia di fiume (*fluvialis*), sabbia di mare (*marina*), sabbia di cava (*fossicia*) e la polvere (*pulvis*) del golfo di Napoli; la distinzione è poi ripresa da Plinio (PLIN. XXXVI, 175). Vitruvio nella sua trattazione, oltre a individuare i tipi principali di sabbia di cava, fornisce considerazioni tecniche in tre paragrafi dedicati agli aggregati, analizzando la loro origine e ponendola in relazione alla destinazione d'uso delle malte (II, 4, 1-3). Della sabbia di cava spiega le due caratteristiche che la rendono migliore: “*Ex his quae in manu confricata fecerit stridorem, erit optima; quae autem terrosa fuerit, non habebit asperitatem*”¹⁸⁴ ovvero che sia rugosa e non terrosa e “*Item si in vestimentum candidum ea coniecta fuerit, postea excussa vel icta id non inquinaverit neque ibi terra subsederit, erit idonea*”¹⁸⁵ ovvero che non sia argillosa (fangosa). Opera poi un'ulteriore suddivisione in malte di cava cavate da poco o vecchie. In merito alle “recenti” afferma “*Fossiciae vero celeriter in structuris siccescunt, et tectoria permanent, et concamerationes patiuntur; sed eae, quae sunt de harenariciis recentis*”¹⁸⁶ e “*Recentes autem fossiciae cum in structuris tantas habeant virtutes, ea in tectoriis ideo non sunt utiles, quod pinguitudini eius calx commixta propter vehementiam non potest simul inarescere*”¹⁸⁷ ovvero che se usate nelle costruzioni seccano velocemente, conservano gli intonaci (nel senso che le murature non si fratturano) e riescono a sopportare carichi architettonici e tuttavia non sono indicate per gli intonaci, non essendo sufficienti a contrastare la grassezza della calce e quindi a evitare fratture da ritiro. In merito a quelle vecchie invece spiega che “*Si enim exemptae diutius iacent, ab sole et luna et pruina concoctae resolvuntur et fiunt terrosae. Ita cum in structuram coiciuntur, non possunt continere caementa, sed ea ruunt et labuntur onerague parietes non possunt sustinere*”¹⁸⁸

¹⁸³ Cfr. sezione successiva.

¹⁸⁴ Trad. letterale “Fra queste, sarà ottima, quella che sfregata nella mano, o toccata abbia prodotto crepitio; quella che invece sarà stata farinosa, non avrà ruvidezza”.

¹⁸⁵ Trad. letterale “Anche quella che se sarà stata gettata su un lenzuolo bianco, poi tolta o eliminata non l'abbia sporcato e non lasci terra, sarà idonea”.

¹⁸⁶ Trad. letterale “Quelle delle cave invece seccano velocemente sulle costruzioni, e conservano gli intonaci, e reggono le camere con la volta, ma quelle che sono recenti di scavi”.

¹⁸⁷ Trad. letterale “Quelle di cava fresche poi pur avendo tanti pregi nelle costruzioni, esse non sono utili però negli intonaci, poiché la sua calce mescolata alla grassezza con la paglia, a causa della rigidità non può asciugarsi senza crepe”.

¹⁸⁸ Trad. letterale “Infatti scavate se giacciono troppo a lungo sono rovinate macerate dal sole e dalla luna e dalla brina e diventano terrose. Così quando sono mescolate nella costruzione, non possono contenere *caementa*, ma esse cadono e crollano e non possono reggere i pesi e le pareti”. Il termine *caementa* è ambiguo in questa frase, di solito nelle fonti antiche indica l'aggregato e così infatti è stato interpretato sin dalle prime traduzioni (ad esempio nella traduzione del Galiani, che infatti come sottotitolo del capitolo

ovvero si verificherebbe una mancata adesione tra aggregato e legante e quindi un'impossibilità delle murature di sostenere pesi.

La sabbia di fiume è posta al secondo posto per qualità e viene sottolineato che “*Sed ea in structuris haec habet vitia: difficulter siccescit, neque onerari se continentur paries patitur, nisi intermissionibus requiescat, neque concamerationes recipit*”¹⁸⁹ e “*Fluvatica vero propter macritatem uti signinum liaculatorum subactionibus in tectorio recipit soliditatem*”¹⁹⁰ ovvero a causa della presa troppo lunga sia in grado di sostenere elementi architettonici ma negli intonaci garantisca solidità. La sabbia di mare infine è presentata come la peggiore, (già in I, 2, 8 consigliava di lavarla), perché oltre a manifestare i problemi di quella fluviale se usata come malta d'allettamento, li peggiora, frantumando le pareti e non essendo adatta agli intonaci a causa delle efflorescenze che provoca “*Marina autem hoc amplius, quod etiam parietes, cum in iis tectoria facta fuerint, remittentes salsuginem corium dissolvunt*”¹⁹¹.

Aggregati non idraulicizzanti artificiali: rocce frantumate e scorie industriali

Prodotti moderni provenienti principalmente dal riciclo di materiali edili e dalle scorie di attività industriali d'alto forno e acciaieria; vengono principalmente utilizzati nell'ingegneria civile (UNI EN 13242). Il loro utilizzo è incentivato anche da normative europee e italiane (Direttiva 2008/98/CE) (DECRETO 11 ottobre 2017).

Aggregati idraulicizzanti naturali: pozzolana e pomice

Per pozzolana¹⁹² vengono indicate le piroclastiti sciolte (rocce di origini vulcanica) di varia granulometria, con struttura amorfa e costituite da biossido di silicio reattivo (il cui tenore non deve essere inferiore al 25%), ossido di alluminio e da altri ossidi (ad esempio

parla di “calcina” e individua in “*caementa*” l'aggregato, leggendo “*continere*” come “tenere insieme”) tuttavia in questo contesto sembrerebbe che si intendano gli strati di opera cementizia con *caementa* (“*labuntur*” come scivolare?), dato che tutto il capitolo tratta di aggregati e non di legante (GALIANI, 1758).

¹⁸⁹ Trad. letterale “Ma questa aveva questi inconvenienti nelle costruzioni: secca difficilmente, e non accetta di essere continuamente appesantita; regge la parete, tranne se non si arresta con discontinuità, e non regge le stanze con le volte”

¹⁹⁰ Trad. letterale “Quella di fiume, a causa della finezza (o aridità?), come il signino negli impasti frattazzati, garantisce (?) solidità nell'intonaco”.

¹⁹¹ Trad. letterale “La marina poi più intensamente di questa, poiché anche le pareti, quando su esse siano stati fatti gli intonaci, vengono frantumate emettendo la loro salsedine”.

¹⁹² In ambito genovese la pozzolana arrivò tardissimo, agli inizi del XVI sec. d.C. se si assume come *terminus post quem* il documento del 1612 dell'Archivio dei Padri del Comune. Veniva invece utilizzato il caolino. Cfr. sezione successiva. (PECCHIONI et al., 2018).

l'ossido di ferro). La pozzolana per reagire e fare presa in acqua deve essere finemente macinata e in presenza di idrossido di calcio a temperatura ambiente (VECCHIO 2019). La misura dell'attività pozzolanica descrive la reattività di una pozzolana¹⁹³.

I Romani e precedentemente i Fenici, gli Etruschi e i Greci erano a conoscenza del fatto che la malta realizzata con depositi vulcanici possedeva proprietà idrauliche e faceva presa in acqua. I Romani sfruttarono sia depositi già noti ai Greci (Thera) sia altri (ad esempio la regione tufacea¹⁹⁴ dell'Eifel), di cui il più noto è quello di Pozzuoli, sulle falde della Solfatara (PECCHIONI et al., 2018). La pozzolana viene definita da Vitruvio come “*genus pulveris, quod efficit naturaliter res admirandas*”¹⁹⁵ e la colloca geograficamente in un ampio territorio che va dalla Baia di Napoli nei Campi Flegrei¹⁹⁶ fino a Somma-Vesuvio¹⁹⁷ (VITR. II, 6, 1). Vitruvio distingue tra quattro tipi di pozzolana, che definisce “*harena fossicia*”: “*nigra, cana, rubra, carbunculus*”, ovvero nera, grigia, rossa e carbone (GROS 2007). Dopo più di un secolo di studi che ipotizzavano l'identificazione di queste *harenae fossiciae* con le pozzolane del centro – sud Italia (VAN DE MAN, 1912; JACKSON et al., 2010; D'AMBROSIO et al., 2015 con riferimenti citati) e precisamente di Toscana, Lazio e Campania, sono state finalmente caratterizzate e se ne è provata la compatibilità con le descrizioni vitruviane; *la pulvis puteolana* vera mostra la presenza di elementi in tracce che ne distinguono la provenienza dai Campi Flegrei. Gli autori ipotizzano che il termine *pulvis* utilizzato da Vitruvio sia da ricondurre alla leggerezza della pomice utilizzata nelle malte utilizzate per le strutture marine della baia e che tuttavia la sua diffusione nel Mediterraneo, più che alle caratteristiche tecniche della *pulvis puteolana*, sia da leggere nel contesto della precocità e della forza commerciale del

¹⁹³ Per i cementi (esclusi pozzolana e portland) la pozzolanità, ovvero la capacità di reagire con idrossido di calcio e formare composti stabili in acqua, viene valutata confrontando la concentrazione di ione calcio, espresso come ossido di calcio, nella soluzione acquosa a contatto con cemento idratato dopo un tempo prefissato con la quantità di ione calcio capace di saturare la stessa soluzione. Si ritiene che il cemento soddisfi il test, ovvero dia un risultato positivo se la concentrazione di ioni calcio nella soluzione è inferiore alla concentrazione di saturazione (EN 196-5).

¹⁹⁴ Il tufo viene definito *Trass*.

¹⁹⁵ “un tipo di polvere, che produce naturalmente effetti straordinari”.

¹⁹⁶ “Le pozzolane flegree ebbero origine nel quaternario e si deposero su una piattaforma di tufo giallo compatto, frutto di una attività vulcanica sottomarina pure del Quaternario, fra le più antiche formazioni trachitiche di Cuma e di Monte Procida. Le pozzolane flegree sono un impasto di lapilli di dimensioni variabili, con cristalli isolati di feldspato (sanidino principalmente, labradorite, bitownite), di pirosseni (augite), mica (biotite), oltre ad apatite, magnetite titanifera”. È quindi costituita prevalentemente da silicati idrati di alluminio, da silice – circa il 70% – ossido di potassio, sodio e magnesio (MAFFEI 1935).

¹⁹⁷ “*Nascitur in regionibus Baianis et agris municipiorum, quae sunt circa Vesuvium montem*”. Probabilmente si intende proprio la cittadina Baia e le zone circostanti.

porto di Pozzuoli (D'AMBROSIO et al., 2015). Il monopolio di Pozzuoli è attestato anche nelle fonti, infatti l'aggettivo puteolana fu usato per la prima volta da Plinio (PLIN. XXXV, 166) e in seguito da Strabone (STRAB. V, 4, 6) e Seneca (Quaest.Nat. III, 20, 3). Un altro aspetto da considerare è la finalità della pozzolana così come prevista dalle fonti, Vitruvio infatti ci dice che “*Quod commixtum cum calce et cemento non modo ceteris aedificiis praestat firmitates, sed etiam moles cum struuntur in mari, sub aqua solidescunt*”¹⁹⁸ (VITR. II, 6, 1) ponendo quindi l'accento sulle costruzioni portuali, l'uso per cui è stato confermato nella ricerca archeologica e archeometrica (BRANDON et al., 2014, MARRA et al., 2016, SECCO et al., 2022); tuttavia non è escluso l'utilizzo rafforzativo nella costruzione degli edifici e recentissime ricerche sembrano confermare questa possibilità, perlomeno in secoli successivi e in aree non immediatamente prossime al golfo di Napoli (DILARIA et al., 2023).

La pomice è un altro aggregato di natura pozzolanica di origini naturale, possiede resistenza meccanica a compressione modesta¹⁹⁹. La cosiddetta sabbia di pomice può sostituire anche totalmente la sabbia tradizionale (VECCHIO, 2019). Dal punto di vista petrografico, corrisponde a una roccia vulcanica vetrosa vescicolata, estremamente porosa, che viene emessa durante un'attività vulcanica altamente esplosiva accompagnata da emissione di gas sotto forte pressione. Dal punto di vista compositivo si può distinguere in pomici silicee acide e basiche (scorie o reticulite); dal punto di vista dimensionale invece è bene ricordare che i blocchi sono frammenti >64 mm, i lapilli tra 2 e 64 mm e la cenere è inferiore ai 2 mm. Come si è visto, il suo utilizzo è stato da sempre assimilato a quello della pozzolana e attestato specialmente nelle costruzioni portuali in area campana (BRANDON, 2014).

Aggregati idraulicizzanti artificiali: cocchiopesto, caolino, scorie di alto forno, fumo di silice

Il cocchiopesto è una miscela di frammenti fittili (tegole, coppi, mattoni ecc.) utilizzata in edilizia insieme a un legante. Conferisce alla malta caratteristiche di idraulicità, anche se in misura minore rispetto alla pozzolana; il grado di idraulicità dipende dalla finezza dei

¹⁹⁸ “Questa mescolata con la calce e il cemento non solo permette solidità agli altri edifici, ma anche i moli quando sono costruiti in mare, si solidificano sott'acqua”.

¹⁹⁹ densità inferiore a 1 g/cm³.

granuli aggiunti all'impasto e dalla temperatura di cottura (solitamente 800 °C). Temperature troppo alte, come nel caso dei laterizi di moderna fabbricazione, causano una pozzolanicità bassa o nulla; al contrario con la macinazione di tegole cotte a temperature più basse, si ha un cocchiopesto molto reattivo (VECCHIO, 2019). Altre peculiarità del materiale sono la porosità e la colorazione (negli intonaci viene sfruttata anche quest'ultima). È stato recentemente posto in luce che le caratteristiche di forza, durabilità e idraulicità che conferisce alle malte di calce fossero già conosciute in epoca Minoica (CHIOTIS et al., 2021) e presso i Fenici, anche se non è chiaro se l'introduzione in alcuni siti della Sicilia sia stata mediata dall'influenza romana (MEGE, 2019). In ambito romano il cocchiopesto è stato grandemente utilizzato soprattutto per il rivestimento di pavimenti ("*testaceum pavimentum*") (Rust. 1.6.13) (PALLAD. 1.19.1) e per l'impermeabilizzazione di cisterne e altre strutture (PALLAD. 1.17.1); sembra tuttavia che ci fosse una consapevolezza da parte dei Romani di una sua minor impermeabilizzazione rispetto alla pozzolana, perché in strutture portuali e in generale "marine" come le peschiere, escluse alcune di piccole dimensioni, sembra essere preferita la pozzolana. Una sola fonte, Columella (Rust. 8.17.1) ne raccomanda l'uso per la costruzione di *piscinae* (BRANDON, 2014) e tuttavia usa una terminologia considerata ambigua negli studi²⁰⁰.

Il caolino venne utilizzato in ambito genovese insieme all'allume ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) dal XIII-XV secolo. Inizialmente il materiale proveniva dall'Asia Minore²⁰¹, in seguito dai giacimenti di allume e caolino dei Monti della Tolfa²⁰². L'aggiunta alla calce del caolino cotto e dell'allume ha reso particolarmente resistenti all'azione fortemente degradante del mare e dei molluschi litofagi le malte idrauliche "alla porcellana" dei moli del Porto di Genova (Molo Vecchio del XV secolo) (CUCCHIARA et al., 1993) (PECCHIONI et al., 2018). Questo tipo di malta è stata utilizzata anche in altre opere idrauliche come l'acquedotto di Genova e il suo uso si è protratto fino ai primi del '900 (CAGNANA, 2000) (PECCHIONI et al., 2018).

²⁰⁰ Ovvero usa il termine "*opus signinum*"; sulla questione dell'identificazione di questo (o meno) con il cocchiopesto si vedano GROS 2003, GIULIANI 2006, LANCASTER, 2021.

²⁰¹ I genovesi possedevano infatti in Asia Minore, a Focea o Foglia, dal 1275 al 1455 grandi giacimenti di allume (HEYD 1913), (PECCHIONI et al., 2018).

²⁰² Nel XV sec. d.C., prima monopolio papale, poi di un nobile genovese (PECCHIONI et al., 2018).

Il metacaolino²⁰³ si presenta come una polvere bianca e si ottiene calcinando a bassa temperatura (circa 650° C) un'argilla caolinica (o caolino commerciale). Negli impasti di malta di calce il metacaolino ($2Al_2O_3 \cdot SiO_2$) e l'idrossido di calce reagiscono formando un gel di idrato di silicato di calce, che conferisce un aumento delle caratteristiche meccaniche dell'impasto e idraulicità (VECCHIO, 2019).

La loppa d'altoforno (o scoria d'altoforno) è un sottoprodotto del processo di produzione della ghisa, durante il quale si formano grandi quantità di scorie con una composizione simile al Portland (ossidi di calcio, magnesio, silicio e alluminio); viene utilizzata nei calcestruzzi (UNI EN 15167-1:2006) dal secolo scorso. La scoria acquista caratteristiche idrauliche se all'uscita dall'altoforno viene raffreddata bruscamente e trasformata in granuli porosi a struttura vetrosa (silice amorfa) che costituiscono la loppa granulare; questi vengono poi macinati finemente. La principale differenza tecnica rispetto alla pozzolana consiste nell'indurimento (anche se molto lento) in assenza di idrossido di calcio.

La microsilice o fumo di silice (UNI EN 13263-1), è utilizzata come aggregato nel suo stato naturale, ovvero in polvere e è un sottoprodotto dell'industria di produzione al forno elettrico del silicio metallico e delle leghe ferro - silicio. Oltre al comportamento pozzolanico le sue principali caratteristiche sono la ridottissima granulometria²⁰⁴ (che comporta l'uso di fluidificanti e l'utilizzo in percentuali minori del 10% per non aumentare eccessivamente il tenore di acqua²⁰⁵) e il costo elevato, per cui viene di solito utilizzati nei calcestruzzi ad alta prestazione.

3.4. Stratificazioni e classificazione degli strati

Come già visto in 3.1. “L'intonaco è costituito da uno o più strati che si possono differenziare per funzione; inoltre possono essere distinti in classi in base alla destinazione, al tipo di finitura, alla tecnica di lavorazione superficiale e alla presenza di

²⁰³ Il metacaolino è utilizzato principalmente per la realizzazione di materiali geopolimerici, che sono materiali inorganici ottenuti con consolidamento a bassa temperatura (25-120°C) mediante una reazione chimica in ambiente alcalino. Questi materiali vengono utilizzati nell'edilizia, per il riciclo e il restauro. A seconda delle materie prime alluminosilicatiche utilizzate (naturali metacaolino o ceneri vulcaniche) è diverso il ciclo produttivo e il prodotto finale; il metacaolino rispetto ai materiali vulcanici è più reattivo a queste basse temperature per via della struttura amorfa e della coordinazione dell'alluminio (LEONELLI et al., 2010).

²⁰⁴ Il diametro varia da 0,01 a 1 µm cioè circa 50 - 100 volte inferiore a quello delle particelle del clinker.

²⁰⁵ Regola di Lyse.

un ulteriore strato di finitura” (UNI 10924). Gli strati sono considerati parte essenziale di un intonaco. È importante sottolineare che altri strati di finitura non sono considerati parte dell’intonaco e quindi tinteggiature, pitturazioni, verniciature e trattamenti vanno considerati come “sistemi di finitura aggiunti e distinti” (UNI 10924). Alla luce di questa precisazione normativa è evidentissima l’importanza di distinguere i tipi di pitture murali, poiché è chiaro che, ad esempio, nell’affresco, per cui i colori sono carbonatati all’interno dell’ultimo strato di intonaco, lo strato di colore farà parte del sistema architettonico, a differenza di altre finiture. Gli strati dell’intonaco sono indicati e numerati a partire dallo strato più interno di fondo²⁰⁶ e sono generalmente nominati (nel senso di unità, quindi anche la malta che li compone) come (Fig. 3.4.):

- di fondo o di rinzaffo. Si tratta del primo strato applicato sul supporto murario e ha la doppia funzione di ancoraggio e livellamento superficiale. Il suo scopo è di garantire l’adesione dell’intonaco al supporto e di creare una base uniforme per gli strati successivi, migliorando la resistenza e la compatibilità del supporto murario con il sistema degli strati di intonaco. Prima della sua applicazione, il supporto deve essere abbondantemente bagnato per evitare un assorbimento eccessivo dell’acqua contenuta nella malta; l’applicazione avviene scagliando con forza la malta sulla muratura con una cazzuola, affinché penetri nei giunti e nelle eventuali irregolarità della superficie, assicurando così la massima aderenza possibile. Presenta di solito le seguenti caratteristiche: spessore tra 0,5 e 1 cm, impasto piuttosto fluido, malta costituita da leganti idraulici e aggregati grossolani di natura silicea, granulometria dell’aggregato maggiore rispetto agli strati superiori (GASPAROLI, 2002);

- di arriccio o di corpo. Si tratta del secondo strato (in senso funzionale) applicato e ha un ruolo strutturale e di impermeabilizzazione. Costituisce lo spessore dell’intonaco. Se lo strato sottostante risulta eccessivamente asciutto prima dell’applicazione di un nuovo strato, è necessario inumidirlo adeguatamente. L’applicazione deve mantenere l’omogeneità di spessore e planarità (su supporti murari che lo richiedono, su murature antiche non a piombo una verticalità troppo rigida sarebbe controproducente). L’ultimo strato viene “staggiato” per garantire la regolarità dell’intonaco, mentre la frattazzatura

²⁰⁶ Da sottolineare che di solito in archeologia dell’architettura avviene il contrario, per esigenza di metodo e procedura ma con evidenti rischi di confusione terminologica.

permette di uniformare la planarità, lasciando però la superficie leggermente ruvida per facilitare l'adesione dello strato di finitura. La verifica della planarità si esegue utilizzando una staggia metallica da 2 metri: se la freccia nella parte centrale è inferiore o uguale a 2 mm, la planarità è considerata accettabile. La verticalità, invece, viene controllata con il filo a piombo. Presenta di solito le seguenti caratteristiche: sovrapposizione di più strati per ottenere lo spessore necessario, spessore di ogni strato tra 1,5 e 2 cm, impasto meno fluido rispetto al rinzafo, malta costituita da leganti idraulici o aerei e aggregati medi, granulometria dell'aggregato minore rispetto al rinzafo (GASPAROLI, 2002);

- di finitura o stabilitura. Si tratta dello strato più esterno del sistema intonaco e ha una funzione estetica e di protezione. Il suo scopo è di garantire la durabilità del rivestimento e quindi deve avere caratteristiche di compattezza e uniformità. L'applicazione dello strato di finitura prevede la bagnatura dell'arriccio per migliorare l'adesione, dopo la stesura con la cazzuola, si procede alla lisciatura e alla regolarizzazione con un frattazzo di spugna e movimenti rotatori²⁰⁷, seguiti da una spruzzatura con acqua pulita. A seconda dell'effetto estetico desiderato sono possibili diverse finiture e lavorazioni: classica (che prevede l'applicazione di pitture e velature protettive, da effettuarsi solo dopo il completo indurimento dell'intonaco e per intonaci a base di calce dopo 60-90 giorni), a tonachino o affresco (in questo caso vengono aggiunti pigmenti colorati come terre naturali, ossidi di ferro precipitati o pietre macinate, in modo che la colorazione sia integrata direttamente nella malta), a marmorino²⁰⁸ o smalto lucido (strati applicati con un frattazzo metallico in più strati sottili, fino a ottenere una superficie levigata e satinata e eventuali cere naturali e sintetiche). Presenta di solito le seguenti caratteristiche: spessore generalmente compreso tra 2 e 5 mm, malta grassa costituita da leganti aerei e aggregati fini e molto fini, minori degli strati sottostanti, superficie liscia e regolare (GASPAROLI, 2002).

²⁰⁷ Secondo Gasparoli "Questo processo porta in superficie la frazione più fine dell'aggregato, rendendo il rivestimento più compatto e meno soggetto a fessurazioni" garantendo quindi la necessaria compattezza e contribuendo a evitare cavillature che farebbero entrare l'acqua.

²⁰⁸ Cfr. sezione 3.1.

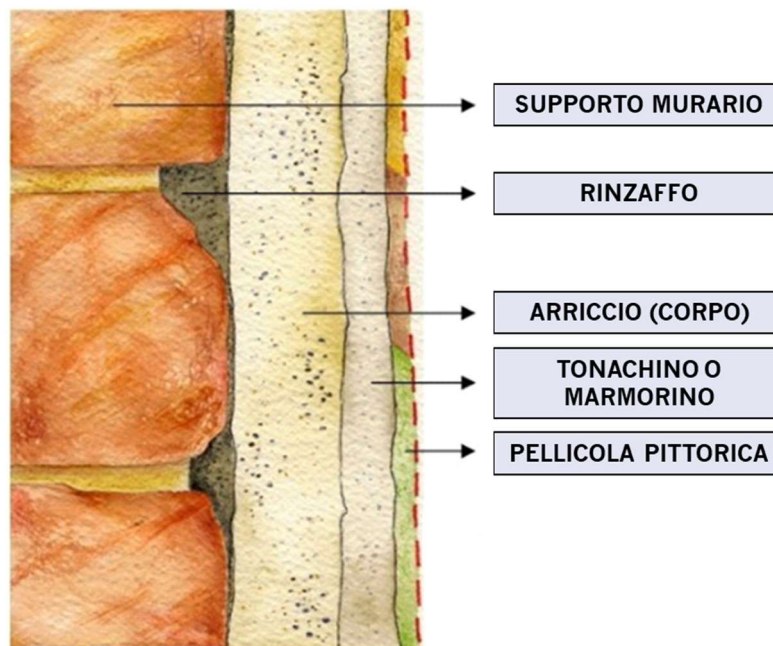


Fig. 3.4. Nella figura sono illustrati i diversi tipi di strati presenti in un intonaco, partendo dall'interno (supporto murario) all'esterno (pellicola pittorica). La pellicola pittorica può fare parte del sistema intonaco nel caso in cui sia incorporata nello strato di tonachino (affresco) oppure costituire un sistema di coloritura a sé stante.

La stesura degli strati dovrebbe essere, secondo le ricette tradizionali, veloce, ma non troppo, di modo che lo strato inferiore non sia più plastico ma ci sia comunque cristallizzazione e adesione tra gli strati. Vitruvio descrive la stratigrafia ottimale di una parete (VITR. VII, 3, 5-6): “*Coronis explicatis parietes quam asperrime trullissentur, postea autem supra, trullissione subarescente, deformerunt directiones harenati, uti longitudines ad regulam et ad lineam, altitudines ad perpendicularum, anguli ad normam respondentes exigantur; namque sic emendata tectoriorum in picturis erit species. Subarescente iterum et tertio inducatur; ita cum fundatior erit ex harenato directura, eo firmior erit ad vetustatem soliditas tectorii. Cum ab arena praeter trullissionem non minus tribus coriis fuerit deformatum, tunc e marmore graneo directiones sunt subigendae, dum ita materies temperetur, uti, cum subigatur, non haereat ad rutrum, sed purum ferrum et mortario liberetur. Grandi inducto et inarescente alterum corium mediocriter dirigatur; id cum subactum fuerit et bene fricatum, subtilius inducatur. Ita cum tribus coriis harenae et item marmoris solidati parietes fuerint, neque rimas neque*

*aliud vitium in se recipere poterunt*²⁰⁹” ovvero raccomanda, per avere una parete solida e priva di difetti e crepe, la stesura di uno strato di rinzaffo (che dà per scontata), tre strati di corpo o arriccio, di cui il primo deve essere ben in squadra con la parete, tre strati di tonachino di cui il secondo a granulometria minore rispetto al primo e ben pressato e di cui il terzo a spessore ridotto. Secondo Vitruvio un buon intonaco è quindi costituito da sette strati; generalmente, tuttavia, durante la ricerca archeologica se ne riscontrano da tre a cinque a seconda delle epoche, molto raramente sei (CAGNANA, 2000).

3.5. Il restauro degli intonaci delle murature esterne

Nella seguente sezione vengono esaminate le cause di degrado (fattori intrinseci ed estrinseci e degrado dovuto all'acqua) con particolare attenzione all'inquinamento, al biodeterioramento, alla gelività e alla cristallizzazione salina.

3.5.1. Il degrado

Il degrado degli edifici è un fenomeno complesso, influenzato quasi sempre da una combinazione di fattori che interagiscono tra loro, rendendo difficile l'identificazione delle cause; inoltre, gli effetti prodotti sul manufatto possono emergere in tempi e modi diversi, a seconda delle dinamiche coinvolte. Una prima distinzione può essere effettuata tra cause intrinseche e estrinseche (GASPAROLI, 2002): le prime riguardano elementi legati alla struttura stessa dell'edificio, come la qualità dei materiali, errori di costruzione o progettazione oltre a fenomeni di assestamento dell'edificio. Le seconde, invece, derivano da fattori esterni che agiscono successivamente alla costruzione, come gli agenti ambientali, gli eventi naturali eccezionali o gli interventi antropici.

Genericamente si può distinguere tra degrado “fisiologico” e degrado “patologico” che è spesso dovuto all'azione umana: i) forme di inopportuna scelta dei materiali, ii) scarsa manutenzione, iii) successive allocazioni d'uso non confacenti la posizione e

²⁰⁹ Trad. letterale: “Fatte le cornici si procede alla sgrossatura delle pareti e mentre stanno asciugando vi si passi uno strato di arenato (arriccio n.d.r.) stabilendo la lunghezza con riga e corda e l'altezza col filo a piombo, gli angoli con la squadra, e l'intonaco preparato in questo modo produrrà un buon effetto nella pittura. Mentre questo strato starà seccando se ne passi un secondo e un terzo, e quanto maggiore sarà lo spessore dell'arenato tanto più l'intonaco durerà nel tempo. Dopo i tre strati stesi oltre al rinzaffo, si passeranno altre mani di polvere di marmo il cui impasto va mescolato fino a che la cazzuola immersa nel mortaio non ne esca pulita senza che vi siano residui attaccati. Mentre sta seccando la prima mano se ne passino grossi, se ne passi un'altra a granuli più piccoli e, dopo averne ben pressata e levigata la superficie, se ne stenda una terza più sottile. Così con tre strati di arenato e altrettanti di marmo le pareti saranno solide e prive di crepe o di altri difetti”.

progettazione originaria della struttura, iv) inquinamento atmosferico, v) interventi di restauro mal realizzati. In tutti questi processi è fondamentale l'azione dell'acqua che è il principale mezzo di trasporto delle sostanze inquinanti, accelera il degrado chimico, fisico-meccanico (ad esempio precipitazione di sali, cicli di gelo-disgelo, ecc.) e è elemento indispensabile per lo sviluppo del degrado biologico. Di seguito si riporta uno schema riassuntivo delle principali cause di degrado delle murature e delle superfici degli edifici (DI BATTISTA, 1989; GASPAROLI, 2002;).

I) Degrado dovuto a fattori intrinseci:

- A) cattiva qualità dei materiali o loro inadeguatezza rispetto alla funzione;
- B) inadeguatezza del supporto;
- C) cattiva o inappropriata tecnica di esecuzione;
- D) mancanza di pianificazione per la manutenzione preventiva e correttiva;
- E) mancanza di protezione dei vari elementi;
- F) inadeguatezza delle funzioni insediate;
- G) movimenti strutturali da assestamenti.

II) Degrado dovuto a fattori estrinseci:

A) fattori naturali:

1) agenti atmosferici:

- pioggia;
- nebbia;
- vento;
- radiazione solare;
- sbalzi termici;

2) agenti geologici progressivi:

- subsidenze;
- bradisismi;

B) fattori antropici:

1) diretti:

- modifiche all'edificio;
- mancate o carenti manutenzioni;
- incompatibilità di materiali aggiunti successivamente;

- variazioni d'uso (carico e microclimatiche)
- 2) indiretti:
- correnti vaganti;
 - sollecitazioni e vibrazioni;
 - inquinamento atmosferico e del suolo;
- C) eventi eccezionali:
- 1) eruzioni vulcaniche;
 - 2) terremoti;
 - 3) incendi;
 - 4) alluvioni e frane;
 - 5) uragani, trombe d'aria, tifoni.

III) Degrado dovuto all'acqua:

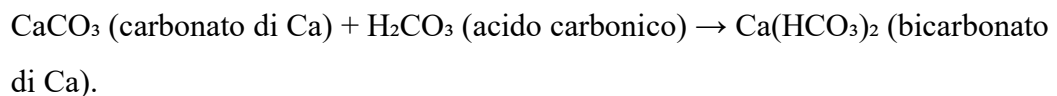
- 1) risalita capillare dovuta a:
 - porosità dei materiali;
 - evaporazione superficiale;
 - vento e esposizione solare;
 - struttura dei materiali;
 - temperatura e concentrazione salina;
 - 2) infiltrazioni;
 - 3) condensazione;
 - 4) cause accidentali;
- B) cause:
- 1) fisico-meccaniche:
 - variazioni dimensionali;
 - gelività;
 - variazioni di conducibilità termica;
 - pressione del vapore;
 - 2) chimiche:
 - erosione alveolare;
 - cristallizzazione;
 - 3) biologiche.

Inquinamento atmosferico

L'inquinamento atmosferico²¹⁰ e il suo progressivo aumento è fenomeno noto, studiato negli ultimi decenni in diversi ambiti. Come già sottolineato è un acceleratore dei processi di deterioramento di tutti i materiali, ivi compresi quelli riferibili alle superfici di monumenti di interesse storico-artistico. La principale causa dell'inquinamento atmosferico è l'uso di combustibili fossili che rilasciano nell'ambiente quantità eccessive di anidride solforica (SO₃), ossidi di azoto (NO_x), anidride carbonica (CO₂), acido solforico (H₂SO₄) e carbonico (H₂CO₃).

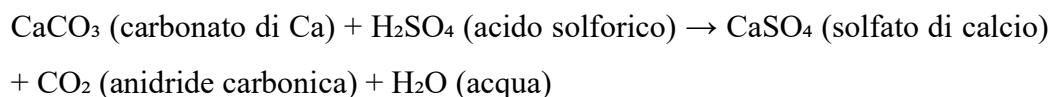
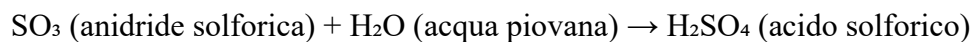
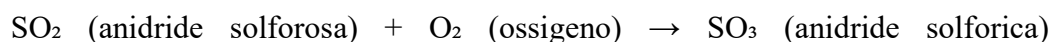
I principali inquinanti atmosferici e meteorici sono di seguito elencati (GASPAROLI, 2002):

- anidride carbonica (CO₂): se presente in concentrazione superiore a 300 ppm è considerata un inquinante, è responsabile del processo di degrado dei materiali carbonatici trasformando i carbonati dei materiali calcarei in bicarbonato di calcio secondo la seguente reazione chimica:



Il bicarbonato di calcio è molto solubile in acqua e di conseguenza soggetto a dilavamento da parte delle acque.

- anidride solforosa (SO₂): agisce sui materiali secondo la seguente reazione chimica:



Il prodotto finale di tutto il processo è il gesso che viene solubilizzato e dilavato esponendo nuove superfici agli stessi processi di deterioramento²¹¹;

²¹⁰ “Per inquinanti atmosferici si intendono tutti quegli agenti, in genere di origine antropica, che modificano la composizione dell'aria, dell'acqua e del suolo” (GASPAROLI, 2002).

²¹¹ Il degrado è particolarmente grave nel caso di affreschi perché oltre a provocare efflorescenze saline e distacchi altera le terre, che sono a base ferro e formano con l'anidride solforosa solfuri e solfati e quindi alterazioni cromatiche.

- ossidi di azoto (NO_x): N₂O (ossido nitroso, prodotto dal terreno per attività microbiologica), NO (ossido nitrico, prodotto da processi di combustione dei motori), NO₂ (biossido di azoto); l'azione degradante degli ossidi di azoto sui materiali da costruzione è legata alla loro trasformazione in acido nitrico;
- acido fluoridrico (HF): è prodotto dai processi industriali di fabbricazione dell'alluminio, dell'acciaio, del vetro, dei fertilizzanti, dei laterizi e come sottoprodotto nella combustione del carbone;
- acido cloridrico (HCl): processi industriali per la sua produzione o la produzione di plastiche o dalla combustione del carbone; è pericoloso perché molto solubile in acqua;
- ozono (O₃) ed ossidanti: l'ozono viene prodotto per ossidazione fotochimica degli idrocarburi incombusti o per ossidazione dell'ossido di carbonio; la sua azione degradante è indiretta poiché è un composto fortemente ossidante e trasforma gli ossidi di azoto in acido nitrico e l'anidride solforosa in acido solforico;
- depositi di particolato atmosferico (croste²¹² nere): le superfici degli edifici in ambienti urbani inquinati tendono a sviluppare croste, spesso di colore grigio o nero²¹³; si tratta di forme di degrado estetico e potenzialmente strutturale che, si sviluppano in particolare sui materiali lapidei, come il calcare (ma non solo), esposti all'aperto²¹⁴. Si formano per la cristallizzazione del gesso e per meccanismi di coprecipitazione e assorbimento di particolato atmosferico e ioni in soluzione²¹⁵. Morfologicamente possono presentarsi sotto forma di pellicole sub-

²¹² “Crosta: modificazione dello strato superficiale del materiale lapideo. Di spessore variabile, generalmente dura, la crosta è distinguibile dalle parti sottostanti per le caratteristiche morfologiche e spesso per il colore. Può distaccarsi anche spontaneamente dal substrato che, in genere, si presenta disgregato e/o polverulento” (UNI 11182).

²¹³ Il colore sembra essere influenzato sia dagli agenti atmosferici (le croste poco bagnate hanno un colore più scuro) sia dal substrato (le croste su malta hanno un aspetto più chiaro dovuto alla maggiore circolazione dei fluidi). Il colore è anche un'informazione fondamentale per le operazioni di pulitura e consolidamento, poiché è stato già sostenuto che lo strato scuro delle croste nere vada asportato, conservando invece gli strati di crosta chiara. Questo sarebbe valido per i substrati carbonatici ma non granitici (VERGES-BELMIN 1994) (POZO-ANTONIO et al., 2017).

²¹⁴ In alcuni contesti ambientali le croste possono svolgere anche un'azione protettiva su determinati tipi di materiali. Ad esempio, a Budapest, si è visto che il deterioramento atmosferico è dovuto ai cicli di gelo/disgelo aveva effetti più gravi del deterioramento da croste, verso cui aveva un effetto protettivo, specialmente su calcari molto porosi. Si è visto inoltre che le croste bianche (ricche in calcite) offrivano una maggiore protezione rispetto alle croste nere (lamellari, con componenti carboniose) a causa di una minore permeabilità.

²¹⁵ Recenti studi hanno anche evidenziato problematiche di sicurezza ambientale e sanitaria poiché tra le nanoparticelle che si ritrovano nelle croste nere sono presenti in abbondante percentuale Se, Cd, Cr, Ni, V,

millimetriche o concrezioni dendritiche di non trascurabile spessore nelle zone più protette dagli agenti atmosferici. Sono composti da cristalli di gesso e calcite secondaria di neoformazione²¹⁶, composti bituminosi e metallici²¹⁷, cloruri²¹⁸, fosfati²¹⁹ e nitrati, cristalli di quarzo, silicati, pollini e spore fungine; si suppone che oltre al petrolio e al carbone la maggior parte degli elementi provenga da rocce calcaree, elementi architettonici, sabbie, acqua marina. Oltre al danno estetico e di leggibilità dell'opera le croste nere sono spesso associate con la solfatazione del materiale sottostante e con il distacco dal substrato dello strato degradato. L'analisi del degrado è in questo caso da effettuarsi con microscopia (MOLP, SEM-EDS) e ICP-MS con ablazione laser, al fine caratterizzare la crosta e ricostruire le mappe spaziali degli elementi nel campione (BARCA et al., 2014) (POZO-ANTONIO et al., 2017) (LA RUSSA, RUFFOLO 2021).

Biodeterioramento

Il biodeterioramento è definito come un cambiamento indesiderato²²⁰ delle proprietà di un materiale, causato dalla presenza e dall'attività di organismi viventi, sia macro che microscopici. Nel caso di una superficie il fenomeno è innescato da organismi viventi vegetali e animali (biodeteriogeni) che determinano l'alterazione del substrato su cui si

e As, associate a sale cristallizzato (halite). Nelle malte il processo era coadiuvato dalla presenza di micropori e nanopori nelle malte (OLIVEIRA et al., 2021).

²¹⁶ Si è visto che in area urbana e su substrati carbonatici il componente principale è la calcite, mentre in aree suburbane e su substrati diversi (malte, granito) il componente principale è il gesso. Nel primo caso la calcite proviene principalmente dalla malta, nel secondo caso il calcio proviene principalmente dalla dissoluzione del cemento e in misura minore dei feldspati (POZO-ANTONIO et al., 2017).

²¹⁷ Fe, Ni, Cr e Ti sono stati identificati come provenienti dalle particelle di scarico dei motori e dalle attività industriali (POZO-ANTONIO et al., 2017). As, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V, Zn sono tutti stati identificati nelle croste nere dei principali monumenti italiani. Vale la pena sottolineare che i valori più alti sono stati riscontrati nelle croste nere del Duomo di Milano, evidenziando così il legame con i livelli di inquinamento. Le cause dell'inquinamento sono state identificate in attività industriali, traffico automobilistico e riscaldamento domestico. Si è visto che il traffico automobilistico partecipava in modo consistente nell'accumulo di certi elementi sia a Roma che a Milano. Il minore inquinamento riscontrato nelle croste nere del Duomo di Firenze è stato in parte attribuito alla posizione più elevata delle croste nere rispetto alla strada. Inoltre, è stato provato un legame tra la concentrazione degli inquinanti rispetto al substrato e la morfologia superficiale delle croste nere (ovvero se seguivano una forma concava o lineare) e se si trovavano in zone più o meno esposte al vento (BARCA et al., 2014).

²¹⁸ Di origine marina o antropogenica (fertilizzanti) (POZO-ANTONIO et al., 2017).

²¹⁹ In questo caso l'origine è animale (POZO-ANTONIO et al., 2017).

²²⁰ La distinzione con la biodegradazione è artificiale; per biodegradazione si intende il processo con cui un microrganismo converte un materiale in un altro fino ai composti più semplici e è complementare alla mineralizzazione. Il biodeterioramento è di fatto una biodegradazione incompleta riguardante un materiale di interesse storico-artistico o archeologico.

sviluppano le loro funzioni vitali²²¹, sia esso intonaco, legno, pietra, metallo. Il biodeterioramento è rilevante per i materiali lapidei soprattutto nell'ambito delle interazioni tra fattori fisici, chimici, biochimici e biologici che caratterizzano i vari tipi di degrado. I fenomeni di tipo fisico-meccanico (ad esempio quelli dipendenti dall'apparato radicale dei vegetali) attivati dai biodeteriogeni sono principalmente la disgregazione e la fratturazione; quelli di tipo chimico (ad esempio quelli dipendenti da rilascio di metaboliti e di essudati radicali di tipo acido) sono la decomposizione, la corrosione e la dissoluzione. Nell'ambito del biodeterioramento e delle sue interazioni con il materiale è fondamentale il concetto di biorecettività²²² (GUILLITTE, 1995), che è l'attitudine di un materiale ad essere colonizzato da uno o più gruppi di microorganismi. Si distingue in biorecettività primaria (intrinseca, dipende dalle caratteristiche del materiale), secondaria (le caratteristiche del materiale sono modificate nel tempo da fattori ambientali e primi colonizzatori), terziaria (dovuta a depositi di materiali estranei sulla superficie, successiva a interventi di restauro). Recentemente è stato proposto di dividere la biorecettività terziaria in due definizioni corrispondenti alle fasi di pulitura e consolidamento/protezione (SANMARTIN et al., 2021). Il tipo di organismi presenti dipende da:

- tipo di substrato e sue caratteristiche (determina lo sviluppo di alcuni biodeteriogeni piuttosto che di altri e può variare nel tempo, tra le caratteristiche ci sono, la porosità, la composizione, l'apporto di sostanze organiche, l'esposizione e l'inclinazione delle superfici, il pH che può favorire la crescita di microflora acidofila o basifila, l'igroscopicità che influenza sul contenuto di acqua e è di solito più alta per i materiali organici, il grado di evaporazione, la rugosità superficiale);
- stato di conservazione del materiale;
- condizioni ambientali (luce, necessaria per gli organismi fotosintetici, ossigeno, necessario per la respirazione cellulare, anidride carbonica, necessaria per

²²¹ I materiali naturali sono più soggetti a biodeterioramento. I materiali ottenuti per sintesi chimica come quelli plastici mostrano in genere una recalcitranza all'attacco microbico dovuta all'alto peso molecolare, all'idrofobicità e alla presenza di additivi con caratteristiche biocide.

²²² L'indice di biorecettività viene valutato *in vitro* in seguito ad inoculi microbici sulla superficie del materiale.

l'organizzazione del carbonio degli autotrofi, acqua, necessaria a tutti gli organismi per il metabolismo);

- tipo di ambiente (esterno²²³, confinato²²⁴, semi-confinato²²⁵, ipogeo²²⁶);
- successione ecologica (la variazione delle condizioni ambientali porta a stadi successivi di biodeterioramento).

Nei fenomeni fisico-meccanici (ma anche chimici) l'adesione degli organismi al substrato è cruciale per il biodeterioramento poiché la trasformazione del substrato dipende da un contatto buono e permanente nel tempo. Le modalità di adesione variano in base al tipo di organismo:

- procarioti: guaine, sostanze adesive (polimeri), fimbrie o pili;
- funghi: fissazione diretta mediante ife;
- licheni, muschi e piante: organi di attacco come rizine, rizoidi o radici.

Nei fenomeni chimici i meccanismi di degrado biologico avvengono per la produzione di (acidi organici e/o inorganici, sostanze chelanti²²⁷, alcali, enzimi, pigmenti).

Una distinzione che può essere effettuata negli effetti del biodeterioramento riguarda i danni estetici contrapposti ai danni strutturali. Nel primo caso ci si riferisce alle alterazioni che modificano l'aspetto del manufatto e comportano:

- alterazioni cromatiche²²⁸;
- sviluppo di patine biologiche²²⁹;

²²³ Ambienti esterni sono i monumenti e i siti archeologici, in questo caso i tipi di microorganismi varia in base alla collocazione urbana o rurale (batteri e funghi in ambienti urbani, cianobatteri oltre a questi in ambienti rurali).

²²⁴ Ambienti confinati sono ad esempio i musei, gli archivi, le chiese. Nel primo caso i colonizzatori sono i batteri e i funghi, nell'ultimo caso oltre a questi sono presenti le microalghe e i batteri sono prevalentemente attinomiceti e cianobatteri.

²²⁵ Sono ambienti semi-confinati i porticati, logge o cave. I microorganismi presenti nel primo caso sono i batteri, nel secondo caso principalmente i cianobatteri e i funghi.

²²⁶ Ambienti sottoterra. In questo caso i principali colonizzatori sono gli archea, i cianobatteri. Le microalghe, i funghi.

²²⁷ La chelazione è una reazione chimica in cui un atomo metallico viene legato da un reagente chelante tramite più di un legame coordinativo. Si forma un complesso stabile in cui l'atomo centrale è circondato dal chelante, come fosse stretto tra le chele di un granchio. Il chelante è definito legante polidentato (bidentato, tridentato, ecc.).

²²⁸ "Alterazione cromatica: variazione naturale, a carico dei componenti del materiale, dei parametri che definiscono il colore. È generalmente estesa a tutto il materiale interessato; nel caso l'alterazione si manifesti in modo localizzato è preferibile utilizzare il termine *macchia*" (UNI 11182).

²²⁹ "Patina biologica: strato sottile ed omogeneo, costituito prevalentemente da

- impedimento visivo delle caratteristiche dell'opera.

Nel secondo caso ci si riferisce a un degrado vero e proprio. Non sempre è possibile distinguere tra un'alterazione²³⁰ e un degrado²³¹ chimico-fisico che abbia alterato le caratteristiche del materiale in modo tale da portare alla fine del processo alla disgregazione. Gli organismi responsabili del biodeterioramento possono essere divisi in animali, microorganismi²³², licheni e embriofite, spermatofite. Possono anche essere suddivisi nel caso dei materiali lapidei in base agli effetti sul substrato: epilittici (che colonizzano la superficie del materiale e possono dare danni estetici, come velatura delle superfici, formazione di patine o croste colorate, o danni strutturali come indebolimento meccanico, lacune, polverizzazione, solubilizzazione dei sali); endolittici (che colonizzano in profondità rocce semitraslucide o traslucide) a loro volta divisi in casmoendolittici (che vivono in fessure o cavità preesistenti), criptoendolittici (che colonizzano cavità in rocce porose), euendolittici (che penetrano attivamente nel substrato). Si può anche operare una divisione basata sul metabolismo e considerare organismi autotrofi e eterotrofi. Si definiscono autotrofi gli organismi in grado di sintetizzare sostanze organiche partendo da sostanze inorganiche e viceversa gli eterotrofi. Nella seguente tabella si schematizzano i principali organismi e i loro effetti.

microorganismi, variabile per consistenza, colore e adesione al substrato" (UNI 11182).

²³⁰ "Alterazione: modificazione di un materiale che non implica necessariamente un peggioramento delle sue caratteristiche sotto il profilo conservativo" (UNI 11182).

²³¹ "Degrado: modificazione di un materiale che comporta un peggioramento delle sue caratteristiche sotto il profilo conservativo" (UNI 11182).

²³² Quelli particolarmente rilevanti per il degrado su materiale lapideo sono cianobatteri, alghe verdi unicellulari, diatomee, funghi, batteri chemioautotrofi (solfobatteri). Cianobatteri e alghe verdi sono tra i primi colonizzatori delle pietre, poiché richiedono condizioni ambientali minime (i fattori determinanti per la crescita sono la luce, l'umidità, la temperatura, il pH preferibilmente alcalino). Le alghe si distinguono in base al loro rapporto con il substrato: epilittiche (formano patine o pellicole visibili a occhio nudo), endolittiche (penetrano in profondità e si suddividono in casmoendolittiche, criptoendolittiche, euendolittiche). Nei materiali lapidei, i biodeteriogeni si succedono in una serie teorica: batteri, attinomiceti, cianobatteri, alghe, funghi, licheni, briofite, pteridofite, gimnosperme, angiosperme. La successione è teorica e può variare ma in generale all'aumento di complessità dell'insediamento corrisponde un aumento del degrado.

Organismo	Habitat/Substrato	Effetti	Note
Cianobatteri	Ambienti umidi; substrati alcalini (rocce carbonatiche); luce; acqua trattenuta da mucillagini	Formano patine di colore verdastro; degradano chimicamente tramite metaboliti acidi	Parallelismi con alghe e licheni per formazione di patine biologiche e degradazione chimica
Alghe	Zone umide; substrati porosi, riparati dalla luce diretta; necessitano luce, acqua, temperatura favorevole; substrati inorganici; tipi: clorofite, rodofite, xantofite	Patine verdi, nere o rosse; degradano chimicamente tramite acidi e meccanicamente penetrando microfratture	Simili alle cianofite; paralleli ai licheni per colonizzazione di substrati lapidei
Licheni	Substrati lapidei in condizioni difficili; necessitano luce, acqua, temperatura moderata; bioindicatori della qualità dell'aria (sensibili a SO ₂); tallo crostoso, foglioso, fruticoso	Patine di colore variabile (verde, giallo, nero); solubilizzazione minerali con acidi lichenici	Composti da un fotobionte (alghe/cianobatteri) e un micobionte (fungo); più aggressivi delle alghe; azioni chimiche simili a batteri e funghi
Briofite	Zone con ristagno idrico, accumulo di terriccio; necessitano acqua e ombra; substrati organici e interstiziali	Formano colonie; azione meccanica ridotta	Indicative di umidità e ristagno; meno dannose dei licheni
Piante superiori	Superfici esposte o ipogee; necessitano acqua, substrati nutrienti; preferiscono luce limitata; substrati organici e inorganici	Degrado meccanico (radici nelle strutture); acidificazione locale con essudati	Degradazione meccanica simile a quella degli animali; azione chimica parallela a funghi e licheni
Batteri autotrofi	Substrati inorganici; necessitano pH neutro o alcalino, ossigeno, temperatura adeguata	Producono acidi che solubilizzano carbonati	Simili ai licheni per solubilizzazione chimica; meno penetranti dei funghi
Batteri eterotrofi	Ubiquitari (suolo, acqua, aria, viventi); substrati con nutrienti organici; pH, temperatura, ossigeno variabili	Solubilizzano carbonati, facilitano biodeterioramento tramite metaboliti acidi	Azioni chimiche parallele a funghi e licheni; contribuiscono alla colonizzazione di substrati
Funghi (inclusi lieviti e muffe)	Ambienti umidi e poco ventilati; legno, pietra, materiali organici; richiedono pH adeguato, umidità, ossigeno	Producono metaboliti acidi, causano carie sul legno (morbida, bianca, bruna); perforano materiali con le ife	Paralleli ai licheni per azione chimica; condividono habitat e requisiti vitali con batteri eterotrofi
Animali (insetti, uccelli, ecc.)	Habitat urbani, edifici (tegole, murature); preferiscono ambienti con temperatura 10-30 °C, buona aerazione; substrati organici e inorganici	Degrado meccanico (scavi, nidificazioni); escrementi acidi favoriscono colonizzazione microbica	Degrado meccanico diretto o indiretto tramite favorimento della colonizzazione microbica; paralleli ai batteri per solubilizzazione acida

Tabella 3.5.1. I principali biodeteriogeni attivi in diversi materiali di interesse per i beni culturali: in verde sono evidenziati gli autotrofi, in rosso gli eterotrofi. Sono inoltre elencati i substrati ospitanti e le manifestazioni di degrado.

Gelività

La gelività è la tendenza di un materiale a fratturarsi o degradarsi a seguito di cicli di gelo²³³ e disgelo e si manifesta principalmente in materiali porosi. Il fenomeno avviene attraverso due meccanismi principali:

- crescita dei cristalli di ghiaccio nei pori più larghi con l'abbassamento della temperatura (i cristalli si alimentano con l'acqua ancora liquida nei pori vicini, provocando contrazione volumetrica dei minerali a basse temperature e aumento della pressione sulle pareti dei capillari, che può superare la resistenza del materiale e generare microfratture);
- effetto dell'isoterma zero (corrispondente alla zona nel materiale dove coesistono ghiaccio e acqua liquida): le oscillazioni termiche causano spostamenti dell'isoterma, concentrando gli sforzi nelle regioni vicine alla superficie esterna, questo genera fratture parallele alla superficie, spesso osservabili su edifici in climi freddi.

La gelività dipende da diversi fattori, tra cui:

1. grado di saturazione del materiale: l'imbibizione del materiale è direttamente proporzionale ai danni causati dal gelo, dovuti all'aumento di volume del 9% e alla pressione conseguente; legato in particolare alla porosità aperta²³⁴;
2. porosità del materiale²³⁵: direttamente proporzionale ai danni causati; oltre alla porosità assoluta incidono significativamente la distribuzione e le

²³³ Quando la temperatura si abbassa si sviluppano due effetti: i materiali che costituiscono la muratura tendono a contrarsi tanto più quanto è elevato il loro modulo elastico, mentre l'acqua contenuta nei solidi ghiaccia e aumenta di volume di circa un decimo con una pressione di circa 165 kg/cm². Le due pressioni si sommano (GASPAROLI, 2002).

²³⁴ Si riferisce ai pori che sono accessibili dalla superficie esterna del materiale e che permettono l'ingresso di acqua. Si indica come il rapporto tra il volume dei pori accessibili e il volume totale del materiale, esclusi i pori chiusi (ISO 15901-1:2016).

²³⁵ Cfr. anche UNI 8942 e UNI 11104.

dimensioni dei pori²³⁶ e il tipo di porosità (aperta o chiusa²³⁷, interparticellare o intraparticellare²³⁸).

3. struttura del materiale: bocciardatura e cattiva cottura dei laterizi hanno effetti negativi, finiture superficiali o impermeabilizzazioni possono avere effetti positivi;
4. modulo elastico: descrive la capacità dei materiali di deformarsi elasticamente sotto sollecitazioni; è un fattore importante sia per la rapidità e durata del raffreddamento (il raffreddamento rapido esaspera le tensioni interne e il rischio di fratture, quindi un materiale con modulo elastico più basso e una minore rigidità supporterà meglio queste sollecitazioni) sia per predire la resistenza nel lungo periodo rispetto ai cicli di gelo-disgelo.

Gli effetti sui materiali possono essere di due tipi:

- effetti interni: riduzione della coesione della massa interna del materiale, con conseguente diminuzione della resistenza meccanica e formazione di microfratture parallele alla superficie;
- effetti superficiali: decoesione degli strati esterni, con formazione di superfici irregolarmente erose e disgregate, perdita dell'aspetto estetico e aumento della vulnerabilità a ulteriori degni.

Non trascurabile è inoltre l'effetto coadiuvante della gelività nei confronti di altri fattori di degrado come l'erosione eolica, le dilatazioni termiche, l'inquinamento, la cristallizzazione dei sali e il degrado biologico.

²³⁶ La dimensione dei pori può variare notevolmente. I macropori (larghezza > 50 nm) favoriscono la penetrazione dell'acqua, i mesopori (tra 2 nm e 50 nm) e i micropori (inferiori a 2 nm) possono influenzare il comportamento del materiale sotto i cicli di gelo a causa della loro influenza sulla porosità complessiva e sulla reattività del materiale. È importante tenere in considerazione che il comportamento dei micropori non rispecchia quello dei pori più grandi e che in determinate condizioni possono impedire l'accesso di acqua e allo stesso tempo causare danni per l'alta pressione durante il congelamento; il diametro critico è quello che consente il passaggio di fluidi o la formazione di ghiaccio (ISO 15901-1:2016).

²³⁷ I pori chiusi non sono connessi alla superficie esterna.

²³⁸ La porosità interparticellare si riferisce agli spazi tra le particelle di materiale, mentre la porosità intraparticellare si riferisce ai pori all'interno delle singole particelle. Questi due tipi di porosità possono comportarsi diversamente durante il gelo e disgelo, influenzando la resistenza del materiale (ISO 15901-1:2016).

Cristallizzazione salina

La cristallizzazione salina interessa principalmente i materiali lapidei e i paramenti murari, specialmente quelli intonacati o lasciati a vista. I processi di idratazione e disidratazione avvengono di solito in modo continuo o ciclico con variazioni di volume del sale che comportano tensioni e sollecitazioni interne e le conseguenti fratture e distacchi. Questo avviene secondo due meccanismi: nel primo caso dopo essersi formati nei pori più piccoli²³⁹ i cristalli si formano nei pori più grandi e quando avviene l'idratazione l'aumento di pressione determina il danno; nel secondo caso il danno è provocato per lo più dall'espansione in sé del reticolo cristallino del sale, quando forma composti idrati (es. solfato di sodio, carbonato di sodio, solfato di calcio) (GASPAROLI, 2002). Ai processi di idratazione e disidratazione sono legati anche quelli di solubilizzazione e cristallizzazione. La cristallizzazione avviene per sovrasaturazione o variazioni di temperatura²⁴⁰ e in questo caso il danno è provocato dall'aumento della pressione di cristallizzazione. Anche in questo caso il degrado segue due meccanismi diversi che dipendono nel primo caso dal ciclo fisico e nel secondo dalla composizione del sale²⁴¹.

Dall'abito cristallino dipende la morfologia macroscopica dell'alterazione (singoli cristalli, aggregazioni pulverulente, incrostazioni compatte) (LA RUSSA, RUFFOLO 2021).

Il verificarsi della forma di cristallizzazione visibile (efflorescenza) o interna (criptoefflorescenza) dipende dalle variazioni delle condizioni ambientali. Si avranno efflorescenze nei seguenti casi:

²³⁹ Tuttavia, è stato anche dimostrato che ad esempio per NaCl l'energia richiesta per la cristallizzazione del sale nei pori più piccoli è maggiore di quella necessaria a rompere le pareti di roccia del poro (THEOULAKIS, MOROPOULOU 1997).

²⁴⁰ Tuttavia, ciò non è sufficiente perché l'aumento di pressione determini poi il danno. Perché questo avvenga il cristallo deve essere a diretto contatto con la roccia, cosa che di per sé non avviene essendoci un film di liquido a isolare il cristallo e mantenerlo in un equilibrio meccanico. In questa situazione pressioni tali da rompere la roccia esistono solo nei micropori. Se per qualche ragione però (ad esempio l'evaporazione) il film viene a mancare allora la pressione può essere tale da creare danno anche nei pori più grandi (SHERER, 2004).

²⁴¹ Ad esempio, nel caso del solfato di sodio già citato è proprio il passaggio dalla fase decaidrata alla fase anidra a creare una sovrasaturazione tale da creare una pressione di cristallizzazione elevata (SHERER, 2004).

- forte aumento dell'umidità all'interno della muratura e costante apporto di soluzione salina con evaporazione superficiale;
- diminuzione dell'umidità in caso di evaporazione lenta;
- aumento della permeabilità.

Si avranno invece criptoeflorescenze nei seguenti casi:

- diminuzione del flusso capillare con evaporazione interna;
- diminuzione dell'umidità in caso di evaporazione veloce;
- diminuzione della permeabilità (ad esempio dovuta all'uso di protettivi o consolidanti).

L'erosione alveolare si verifica invece quando ci sono alte concentrazioni di sali solubili e igroscopici, insieme a flussi di aria che causano forte evaporazione in un materiale ad elevata porosità. L'evaporazione e la cristallizzazione avvengono all'interno del materiale con successiva decoesione intercristallina, polverizzazione e formazione di cavità (alveoli). In seguito, la pressione sullo strato superficiale fa sì che si generino fratture e scaglie; nelle cavità il vento aumenta l'evaporazione e la mobilità di materiale incoerente, che partecipa all'azione erosiva.

I fattori che influenzano il processo della cristallizzazione salina sono i seguenti:

1. presenza d'acqua nella muratura, veicolo principale dei sali;
2. porosità: l'alta porosità, come negli intonaci (fino al 25%) (PAPAYIANNI, STEFANIDOU 2001) e nei laterizi, favorisce il fenomeno della cristallizzazione salina; inoltre, la microporosità favorisce insieme all'aumento della pressione interna, microfessurazioni e distacchi superficiali;
3. composizione chimica dei sali stessi;
4. umidità relativa e temperatura, responsabili dei cicli solubilizzazione-evaporazione-cristallizzazione.

Il movimento dell'acqua attraverso i materiali, alternato a periodi di asciutto, favorisce la mobilità dei sali, che possono reagire chimicamente con i componenti del materiale. Un

primo esempio è la reazione del solfato con gli alluminati e i silicati di calcio delle malte idrauliche, il cui prodotto sono l'ettringite²⁴² (solfato idrato di Ca e Al) e la thaumasite (solfato idrato di Ca e Si), che determinano significativi aumenti di volume rispetto al materiale di partenza. Un secondo meccanismo è costituito dalla reazione alcali-aggregato: i sali alcalini (come sodio o potassio) reagiscono con la silice amorfa presente nei materiali (ad esempio nelle impurezze della sabbia delle malte) in presenza di acqua, formando sali idrati che causano rigonfiamento. Si riassumono di seguito i principali sali degradanti e le loro caratteristiche.

²⁴² Si è visto che nelle malte cementizie in ambiente urbano la solfatazione avviene a spese del carbonato ed è il principale meccanismo di deterioramento. Questo meccanismo porta alla formazione di gesso sulla superficie esterna, a seguito della deposizione secca e umida di composti di zolfo atmosferici e della loro successiva reazione con i carbonati di calcio del materiale. Da sottolineare che la formazione di solfati solubili e insolubili segue due diversi processi: nel primo caso si ipotizza una formazione diretta di solfati (data l'assenza di solfiti) dovuta all'effetto catalitico dei metalli presenti nelle croste nere; nel secondo caso i solfati insolubili come l'ettringite non si formano in superficie ma in uno strato più profondo della malta cementizia a causa della loro instabilità rispetto alla CO₂ atmosferica (TITTARELLI et al., 2008).

Sale	Provenienza	Chimico-Fisica	Effetti	Aspetto	Note
Solfati	Derivati dell'acido solforico, presenti nella crosta terrestre, nei materiali da costruzione, in atmosfere marine o inquinate	Igroscopici, mobili e solubili, continuo ciclo di cristallizzazione/solubilizzazione	Corrosione, sgretolamento, distacco di pitture e intonaci per tensioni interne e cristallizzazione	Efflorescenze bianche, polverulente o cristalline; distacco evidente	Combinati con altri sali (es. cloruri) amplificano i danni
Carbonati	Derivano da ossidi carbonatati dall'anidride carbonica atmosferica, presenti anche in aggregati e malte	Poco solubili, formano bicarbonati in presenza di alte concentrazioni di ossido di carbonio	Formazione di efflorescenze	Depositi solidi con efflorescenze poco cristalline; spesso meno vistosi di altri sali	Danni combinati con altri sali
Nitrati	Origine organica (zone rurali e sepolture in edifici ecclesiastici)	Altamente igroscopici, cristallizzano con temperatura e UR specifiche, molto solubili	Cambiamenti di volume, vulnerabilità ai cicli di gelo e disgelo, danni localizzati con formazione di strisce	Strisce di sali con ombreggiature sopra le aree colpite	Effetti gravi anche a basse concentrazioni
Cloruri	Zone costiere, terreni lagunari, latenti nei materiali grezzi	Altamente solubili e igroscopici, specialmente in combinazione con altri sali (es. solfati)	Disgregazione degli intonaci, difficoltà di asciugatura, sviluppo di muffe, degrado delle pitture	Depositi bianchi microcristallini, sapore salino, superfici umide senza risalita capillare evidente	Il cloruro di sodio è uno dei sali più pericolosi per l'umidità residua
Sali di Vanadio	Derivano dalle argille utilizzate per mattoni e dai combustibili	Interagiscono chimicamente con il pH del supporto, più il pH è acido, più intensi e scuri i colori	Macchie superficiali deturpanti su intonaci interni ed esterni	Macchie gialle, verdi o bluastre	Macchie identificabili tramite trattamento con acido
Sali di Cromo	Derivano da terracotta o malte di cemento	Simili ai sali di vanadio; richiedono analisi chimiche per l'identificazione	Efflorescenze colorate che deturpano le superfici	Efflorescenze colorate (gialle, verdi)	Associati a contaminazioni accidentali durante la lavorazione di materiali

Tabella 3.5.1.2. Principali sali degradanti con riportate: caratteristiche generali, proprietà chimico-fisiche, aspetto morfologico, provenienza, tipo di danno. (GASPAROLI, 2002).

3.5.2. Il degrado degli intonaci e relativi interventi

Il deterioramento degli intonaci, come quello di ogni altro materiale e soprattutto per quelli collocato in esterno, è legato all'azione di molteplici fattori e alla loro reciproca interazione. Le principali cause del degrado degli intonaci possono essere quindi ricondotte alla già proposta suddivisione tra fattori estrinseci e intrinseci (GASPAROLI, 2002):

- Fattori intrinseci:
 - A. Interazioni tra supporto e intonaco (movimenti differenziali dovuti a differenti comportamenti termici ed elastici, cedimenti o assestamenti del supporto murario, presenza di umidità nella muratura);
 - B. Errori legati alla scelta dei materiali e alle modalità d'esecuzione (cattiva qualità dei materiali impiegati, utilizzo di una malta inadatta al tipo di intervento da effettuare, in particolare, per quanto riguarda il tipo di legante e il relativo dosaggio, inadeguata preparazione del supporto, errori di esecuzione - displanarità, errori di verticalità-);
- Fattori estrinseci:
 - A. Aggressioni provenienti dall'ambiente esterno (agenti atmosferici -cicli di gelo/disgelo, acque meteoriche, soleggiamento, umidità, vento, inquinamento ambientale, azioni biologiche ad opera di microrganismi, funghi, batteri);
 - B. Fattori d'uso (invecchiamento, urti, atti vandalici).

Il risultato dei processi di degrado si manifesta sulle superfici esterne degli edifici e quindi sugli intonaci determinando due principali conseguenze: distacchi dal supporto (totali o parziali) e quadri fessurativi. Si riassumono di seguito le principali cause dei distacchi:

- inadeguata preparazione del supporto che può essere a sua volta determinata da:
 - A. eccessiva levigatezza (in mancanza di scabrezza bisognerà favorire l'aderenza tra supporto e intonaco irruvidendo le superfici con graffiature e incisioni oppure utilizzare aggrappanti, primer o reti porta-intonaco);
 - B. mancanza di pulizia e presenza di sostanze come polveri, grassi, efflorescenze saline, oli;

- C. mancanza di stabilità e coerenza (per cui bisognerà effettuare un consolidamento);
 - D. presenza di umidità nella muratura e conseguente formazione di sali (efflorescenze, sub-efflorescenze) sulla superficie esterna e/o in corrispondenza dell'interfaccia tra il supporto e il primo strato di intonaco;
 - E. eccessivo assorbimento dell'acqua da parte della muratura con il conseguente mancato indurimento della malta (in particolare idraulica) e quindi la mancata adesione (in questo caso bisognerà effettuare un bagnamento del supporto);
- utilizzo di malta troppo magra per mancata adesione e scarse capacità meccaniche.

Nella scienza del restauro contemporanea è condivisa la necessità di preservare quando è possibile gli intonaci esistenti al verificarsi di due condizioni: che il degrado non sia troppo avanzato (ovvero siamo generalmente nella prima casistica citata e con fattori di degrado risolvibili o limitabili) e che non vi siano problemi di incompatibilità tra gli strati. Questa necessità si afferma per via di ragioni di tipo teorico, estetico, storico-artistico²⁴³, documentale e di cultura materiale²⁴⁴, tecnologico (compatibilità) e economico. L'intervento conservativo si compone di quattro fasi: pulitura, consolidamento profondo, consolidamento corticale e integrazione delle lacune. Di seguito vengono riassunte le procedure conservative.

²⁴³ Questo è evidente nel caso di intonaci affrescati, bugnati, graffiti con decorazioni a marmorino e tarsie, ecc.

²⁴⁴ Modificazioni architettoniche, dello schema decorativo, della tecnologia sono tutti documenti di cultura materiale.

	Pulitura	Consolidamento profondo	Consolidamento corticale	Integrazione delle lacune
Obiettivo	Rimuovere sporco, sali cristallizzati, polveri, materiali incoerenti e decoesi	Riadesione degli intonaci distaccati dal supporto mediante iniezioni profonde	Stabilizzare e consolidare la superficie corticale dell'intonaco esistente per migliorarne la coesione e la resistenza	Riempire le lacune lasciate da distacchi o danni irreversibili, rendendo l'intonaco omogeneo, leggibile, con intervento riconoscibile
Preparazione	Spolveratura, lavaggio con acqua a bassa pressione, valutazione dell'assorbimento e della resistenza dell'intonaco	Battitura manuale delle superfici, foratura dell'intonaco con trapano (4-6 mm), pulizia dei fori con pistola soffiatrice	Preparazione della superficie tramite prove preliminari per determinare la diluizione e la compatibilità del consolidante	Analisi della cromia, della composizione e della granulometria dell'intonaco per selezionare malte compatibili
Metodologia	Asportazione di materiali incompatibili, come rappezature cementizie e pitture polimeriche, utilizzo di impacchi adsorbenti per efflorescenze saline	Iniezione di adesivi attraverso cannule, sigillatura con plastilina. Iniezione con siringa manuale o pompe pneumatiche	Applicazione a pennello o spruzzo su superfici asciutte, controllo costante della saturazione	Applicazione della malta per stratificazioni successive, con aggregati che vanno da granulometria maggiore a minore. Rifinitura accurata con spatola e spugna per la tamponatura
Materiali utilizzati	Acqua pulita, acqua distillata, sverniciatori, impacchi adsorbenti, carta giapponese	Maltine adesive (carbonato di calcio, resine acriliche in dispersione), plastilina per sigillatura, stucco composto da grassello di calce e polveri di marmo	Resine acriliche (es. Paraloid B72), silicato di etile, silicato di potassio, solventi organici (per diluizione)	Malte compatibili (carbonato di calcio, polveri di marmo, resine), prodotti idonei per trattamenti protettivi idrorepellenti
Operatività	Acqua a bassa pressione, regolazione dell'intensità in base all'assorbimento dell'intonaco, attenzione a non danneggiare la superficie	Iniezioni a bassa pressione (max 2 bar), utilizzo di pompe pneumatiche o siringhe manuali. La pressione deve essere mantenuta bassa per evitare danni all'intonaco	Temperatura tra +5°C e +35°C, umidità relativa non superiore al 70%, assenza di vento, fumi o vapori inquinanti	Temperatura e umidità controllata, superficie asciutta, attenzione a non applicare il prodotto su superfici bagnate

Tabella 3.5.2.1. Schematizzazione dal testo di GASPAROLI, 2002. Da sinistra a destra: procedure di conservazione. Dall'alto in basso caratteristiche della fase di intervento.

Nel secondo caso i quadri fessurativi sono la manifestazione visiva esterna di degrado e di fenomeni strutturali che non riguardano l'intonaco in sé ma gli elementi edilizi sottostanti. La diagnostica generalmente richiede (GASPAROLI, 2002):

- una prima perlustrazione e osservazione delle fessure (analisi visiva);
- conoscenza dell'edificio (progetto, età costruzione, tipologia costruttiva, rilievo materiali, tipi di uso);
- conoscenza del contesto (terreno, avvallamenti e dirupi, demolizione o costruzione di edifici intorno, falda acquifera, scavi recenti, passaggio strade, alberi ad alto fusto, ecc.);
- rilievo del quadro fessurativo (tavole, misure delle fessure, distribuzione e frequenza, controllo su pareti interni e esterne, ecc.);
- ipotesi diagnostiche strutturali (con simulazioni, osservazione nel tempo);
- ipotesi diagnostiche fisico-meccaniche e chimiche (controllo dei delta termici, controllo grado di umidità, controllo dei giunti, controllo delle parti in ferro inglobate).

I quadri fessurativi, le loro manifestazioni visive, le cause e gli interventi relativi sono riassunti nella seguente tabella.

Tipo	Fessurazioni dovute a problemi strutturali	Fessurazioni dovute a incompatibilità tra gli strati	Fessurazioni dovute a fenomeni di ritiro	Fessurazioni dovute a movimenti per dilatazioni termiche
Causa	Cedimenti, spancamenti, disomogeneità materiali, spinte di coperture o solai	Incompatibilità tecnologiche tra strati di intonaco o tra intonaco e supporto	Dosaggi errati di legante, granulometria inadatta, stagionatura inadeguata	Materiali a diversa massa o coefficiente di dilatazione
Manifestazioni	Fessure vicino a: cambiamenti di spessore o materiali, aperture, carichi concentrati	Lesioni ramificate superficiali a maglia larga, evidenti dopo pioggia	Microfessurazioni a ragnatela (cavillature), talvolta visibili solo dopo bagnatura	Fessurazioni lineari in corrispondenza di giunzioni
Interventi	Ricucitura delle murature (cuci-scuci), sigillatura delle fessure, intonacatura solo se il fenomeno è esaurito	Rimozione dell'intonaco incompatibile, applicazione intonaco compatibile o intonaco armato con fibra di vetro	Applicazione di microintonaco fibrato o intonaco armato con rete in fibra di vetro	Isolamento termico dall'esterno (cappotto termico, parete ventilata)
Contesto	Strutture tradizionali e storiche, caratterizzate da iperstaticità	Murature con strati non correttamente progettati ²⁴⁵	Errori di posa o dosaggio, influenzati da condizioni climatiche	Strutture recenti con sistemi a telaio in c.a. e tamponamenti leggeri
Durabilità	Dipende se il fenomeno è risolto e l'edificio è in iperstaticità	Media, dipende dall'intervento	Media, dipende se l'edificio è storico e se l'intervento è manutentivo o sostitutivo	Alta, con isolamento termico, bassa con manutenzione

Tabella 3.5.2.2 Tipologia dei quadri fessurativi, loro manifestazioni visive, cause e relativi interventi di restauro. Schema derivante dall'analisi del testo di GASPAROLI (2002).

²⁴⁵ Ovvero l'elasticità e la porosità non sono crescenti dall'interno all'esterno. L'intonaco dovrebbe avere elasticità e porosità almeno pari alla muratura. Ad esempio, sarebbe incompatibile una finitura cementizia applicata su una calce aerea.

3.6. La coloritura dei prospetti

Come si è descritto nella sezione 3.4., l'ultimo strato del sistema intonaco è definito come finitura e può prevedere trattamenti estetici e protettivi particolari (ad esempio una finitura a marmorino) o pitture murali che sono considerate parte della finitura stessa (ad esempio gli affreschi). Nel caso in cui l'ultimo strato del sistema intonaco non coincida con l'ultimo strato esterno della stratigrafia è prevista l'applicazione di ulteriori strati che costituiscono un sistema separato di coloriture dei prospetti. In questo caso è utile distinguere tra le varie tipologie di coloriture applicabili e illustrare brevemente di quali materiali sono composte.

Secondo la norma UNI 8752:1985 per *tinta* si intende “un rivestimento riportato²⁴⁶, dotato di proprietà decorative, non utilmente dotato di proprietà protettive, non filmogeno”. Per *pittura* si intende “un rivestimento riportato, dotato di proprietà decorative, protettive e eventualmente di proprietà tecniche particolari”. Con prodotto *verniciante* si intendono più genericamente quei prodotti coloranti e/o protettivi che formano un film continuo e aderente e che sono venduti già preparati allo stato fluido (GASPAROLI, 2002 e riferimenti citati). Si schematizzano di seguito le principali tipologie di prodotti utilizzate per la coloritura dei prospetti murali (GASPAROLI, 2002).

I) Mezzi tradizionali:

- A) tinte semicoprenti o semitrasparenti alla calce;
- B) tinte semicoprenti o coprenti ai silicati;
- C) terre coloranti.

II) Mezzi tradizionali modificati:

- A) pitture a calce additivati con polimeri;
- B) pitture ai silicati stabilizzati con polimeri.

III) Mezzi moderni:

- A) pitture o idropitture;
- B) pittura lucida;
- C) vernice;
- D) rivestimenti plastici ad applicazione continua.

²⁴⁶ Per rivestimento incorporato si intendono gli impregnanti e quindi gli idrorepellenti, i consolidanti, i mordenti; per rivestimento riportato si intendono gli smalti, le tinte, le pitture, le idropitture).

Una seconda classificazione è invece operabile sulla composizione del materiale e specificamente sulle diverse tipologie dei componenti principali.

I) Legante:

A) naturale:

- 1) resine di origine naturale:
 - animale (gommalacca);
 - vegetale (copale, colofonia, dammar);
- 2) colle di origine naturale:
 - animale (ossa e pelli di animali);
 - vegetale (farine, destrine);
- 3) olii di origine naturale:
 - animale (olio di pesce);
 - vegetale (olii linolenici, linoleici, coniugati);
- 4) calce;
- 5) cemento naturale;

B) artificiale:

- 1) resine artificiali con componenti naturali di origine vegetale (clorocaucciù, nitrocellulosa);
- 2) olii artificiali con componenti naturali di origine vegetale (siccativi, cotti, standoli, soffiati);
- 3) silicati con componenti naturali di origine minerale (es. feldspati);

C) sintetico²⁴⁷:

- 1) resine poliestere:
 - insaturo²⁴⁸;
 - saturo – alchidiche²⁴⁹;
 - alchidiche modificate²⁵⁰;

²⁴⁷ Le resine sintetiche possono essere inoltre distinte in resine in soluzione (resine che allo stato naturale formano polveri più o meno grossolane che vengono disciolte in un solvente organico) e in dispersione (resine di piccolissime dimensioni che sono disperse in una fase acquosa con un procedimento industriale). Nelle prime rientrano le resine alchidiche, poliuretaniche e epossidiche, nelle seconde principalmente le viniliche.

²⁴⁸ Senza olio. Ottenute per policondensazione fra alcoli polivalenti e acidi bibasici insaturi.

²⁴⁹ Con olio. Ottenute per poli- condensazione tra poliacidi e polialcoli.

²⁵⁰ Resine alchidiche modificate con altri composti chimici (oli vegetali e/o animali e con acidi grassi).

2) altre resine:

- acriliche²⁵¹;
- epossidiche²⁵²;
- fenoliche²⁵³;
- gliceroftaliche²⁵⁴;
- poliuretaniche²⁵⁵;
- siliconiche²⁵⁶;
- viniliche²⁵⁷.

II) Pigmento²⁵⁸: comprende diversi materiali minerali, vegetali, artificiali miscelati a solventi e leganti. Tra questi ad esempio: biossido di titanio (bianco), ossido di zinco (bianco), litopone (bianco, miscela di solfuro di zinco e solfato di bario), ossidi di ferro (giallo, ocra, rosso, nero), cromati (giallo, arancione, verde), silicati di alluminio, sodio, zolfo (blu).

III) Cariche: particelle solide, virtualmente insolubili nel veicolo. Servono ad aumentare il volume della vernice e a migliorarne le proprietà ottiche e meccaniche. Sono solitamente meno costose di altri pigmenti e riducono quindi i costi complessivi della formulazione di una vernice o di una pittura; possono essere classificate sulla base di:

A) granulometria (da un micron a due mm);

B) tipo:

1) classiche:

- carbonato di calcio;

²⁵¹ Prodotte per polimerizzazione degli esteri dell'acido acrilico, dell'acido metacrilico, dall'etilacrilato e dal metilacrilato.

²⁵² Costituite da eteri o esteri glicidici di fenoli contenenti gruppi capaci di reagire con sostanze contenenti idrogeno reattivo.

²⁵³ Prodotte dalla reazione del fenolo con la formaldeide.

²⁵⁴ Resine alchidiche ottenute per condensazione di glicerina con anidride ftalica, generalmente modificate con acidi grassi e olii.

²⁵⁵ Ottenute per reazione al momento dell'applicazione di poli isocianati con sostanze contenenti idrogeno reattivo, generalmente gruppi ossidrilici.

²⁵⁶ Caratterizzate da una struttura principale costituita da resine silossaniche insieme a gruppi organici, fissate ad atomi di silicene.

²⁵⁷ Ottenute per polimerizzazione di monomeri vinilici diversi.

²⁵⁸ Il pigmento può essere valutato secondo tre principali parametri che sono il potere colorante (che dipende dalla capacità del pigmento di conferire colore), il potere coprente (che dipende dalla capacità del pigmento di mascherare il supporto sottostante), la tossicità (che è il motivo per cui non vengono più usati i pigmenti a base di piombo e arsenico).

- barite;
- silicati;
- miche;
- caolino;
- quarzo;

2) filler (a base di silicati di alluminio a struttura più o meno lamellare).

IV) Solventi e diluenti, si possono classificare sulla base dell'origine:

A) naturale

B) artificiale:

- 1) ottenuti per estrazione (essenza di trementina da colofonia, alcol metilico);
- 2) ottenuti per distillazione frazionata (esteri, benzina);

C) sintetica (tossici, necessitano di purificazione):

- 1) idrocarburi alifatici (ragia minerale);
- 2) idrocarburi aromatici (toluolo, xilolo);
- 3) chetoni, alcoli, esteri.

V) Additivi:

- A) plastificanti;
- B) essicanti;
- C) acceleranti;
- D) antipelle;
- E) dilatanti;
- F) antisedimentanti.

Fino agli anni '50 del Novecento le superfici esterne degli edifici erano finite con le tinte alla calce, che costituivano la naturale coloritura da applicare sul sistema intonaco. Queste tinte erano costituite da latte di calce (grassello stemperato in acqua) e terre coloranti. La tinteggiatura periodica faceva parte del sistema di coloritura e rispondeva a diverse esigenze: ricostruire la superficie di protezione dell'intonaco, evitare il degrado dovuto al dilavamento (data la grande solubilità in acqua del carbonato), rispondere ai mutamenti delle esigenze estetiche. Dagli anni '60 in poi, complice l'intensa urbanizzazione del secondo dopo guerra, queste tinte (non pellicolanti) vengono sostituite da prodotti

sintetici (pellicolanti): si tratta delle attuali idropitture²⁵⁹ e pitture in soluzione, che, nonostante il nome, presentano molte caratteristiche in comune con le vernici. Questo mutamento nella scelta dei materiali è stato giustificato da alcuni vantaggi che le pitture a resine sintetiche garantiscono rispetto alle tradizionali tinte a calce, particolarmente rilevanti per quel periodo storico:

- maggiore resistenza all'inquinamento atmosferico che caratterizza l'ambiente urbano;
- prodotti che sono spesso lavabili;
- alta coprenza delle cariche utilizzate (come il bianco di titanio) rispetto al carbonato di calcio;
- maggiore gamma di colori²⁶⁰, maggiore saturazione, tonalità più brillanti;
- prodotti già miscelati e pronti;
- facilità di stesura;
- standardizzazione su ampia scala;
- buona adesione al supporto;
- rapidità di applicazione;
- alla luce dei punti precedenti, facilità di intervento, che, abbassando di molto il costo della manodopera (che non deve essere più "specializzata") compensano ampiamente il costo maggiore dei nuovi prodotti.

Questi prodotti, seppure rispondano bene alle mutate esigenze contemporanee, soprattutto di tipo commerciale e logistico, presentano, rispetto alle tinte a calce, innegabili svantaggi, soprattutto estetici, tecnici e di compatibilità, che emergono nel medio periodo:

- le coloriture si presentano piatte, senza passaggi di trasparenze cromatiche che sarebbero richiesti soprattutto in edifici di interesse artistico e architettonico;
- i colori sintetici utilizzati garantiscono elevata brillantezza e saturazione, la quale può contribuire a un depauperamento estetico del paesaggio;

²⁵⁹ Nel secondo dopoguerra si scoprì che il lattice di gomma sintetica poteva essere miscelato con pigmenti e additivi vari. Il lattice di gomma verrà in seguito sostituito dalle emulsioni acriliche e acetoviniliche (residuo secco intorno al 27-30%). Le resine presenti sono disperse in particelle finissime che, in seguito all'evaporazione dell'acqua, formando un film semitrasparente ed elastico, ingloba gli altri componenti della pittura ancorandoli al supporto (GASPAROLI, 2002).

²⁶⁰ I colori utilizzati in questo tipo di pitture sono solitamente sintetici.

- un invecchiamento artificiale e deturpante (bolle, sollevamenti, sfogliature, distacchi, ecc.) che produce effetti visivi molto diversi dall'invecchiamento naturale delle tinte a calce;
- incompatibilità tecnologica con i materiali degli edifici storici;
- bassa traspirabilità del film che impedisce l'evaporazione dell'acqua dalle murature facilitando il degrado di tutto il sistema architettonico;
- perdita di coesione architettonica e di informazioni: non è possibile asportare il materiale senza asportare una parte degli strati sottostanti andando a compromettere il sistema intonaco sia dal punto di vista tecnologico sia dal punto di vista della perdita di informazioni sulla cultura materiale dell'edificio;
- irreversibilità dell'intervento: la pitturazione a resine sintetiche innesca un ciclo di applicazioni spesso inevitabile, poiché né le tradizionali tinte a calce, né le coloriture inorganiche ai silicati possono aderire su pitture organiche.

Si schematizzano di seguito i principali tipi di pitture (tradizionali e moderne) per la coloritura dei prospetti esterni degli edifici (tabella 3.6.).

Pittura	Categoria	Legante	Pigmenti	Meccanismo di adesione/indurimento	Chimica	Traspirabilità	Resistenza all'acqua/ al dilavamento	Resistenza agli agenti atmosferici	Durabilità	Vantaggi	Svantaggi
Tinte alla calce		Idrossido di calcio (Ca(OH) ₂)	Ossidi minerali	Carbonatazione	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Alta	Bassa	Bassa	Medio - Bassa	Naturale, traspirante, antibatterica	Scarsa resistenza all'acqua, degrado nel tempo ²⁶¹
Pitture cementizie		Cemento (silicati e alluminati di calcio)	Ossidi minerali	Idratazione e formazione di C-S-H $2(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C-S-H} + \text{Ca(OH)}_2$	Media-Alta	Alta	Alta	Alta	Resistente, durevole ²⁶²	Poco elastica, rischio di fessurazione
Pitture ai silicati		Silicato di potassio (K ₂ SiO ₃)	Ossidi minerali	Reazione con CO ₂ e substrato minerale	$\text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	Media	Alta	Alta	Alta	Inalterabile nel tempo, traspirante ²⁶³	Non aderisce su supporti non minerali
Biancone a colla e tempere		Colla animale o caseina	Pigmenti naturali	Evaporazione dell'acqua	Indurimento	Alta	Bassa	Bassa	Bassa	Aspetto naturale, facile da ritoccare	Scarsa resistenza, non più utilizzate
Pitture a base di resine sintetiche	Idropitture	Polimeri acrilici, vinilici in dispersione acquosa	Ossidi minerali e cariche	Coalescenza delle particelle polimeriche	Formazione di film polimerico per evaporazione	Medio-Bassa	Media-Alta	Media-Alta ²⁶⁴	Medio - Bassa	Facile applicazione, buona elasticità	Sensibili all'umidità durante l'asciugatura
Pitture a base di resine sintetiche	Pitture in soluzione	Resine acriliche, alchidiche, poliuretaniche, epossidiche, siliconiche in solvente organico	Ossidi minerali	Evaporazione del solvente e reticolazione	Reticolazione chimica delle resine	Bassa	Alta	Alta	Medio - Bassa	Facile applicazione, buona elasticità	Contengono solventi, emissioni VOC
Pitture a base di resine sintetiche	Pitture plastiche	Polimeri termoplastici (PVC, acrilici)	Ossidi minerali e cariche	Evaporazione e formazione di film plastico	Indurimento per fusione	Molto bassa	Alta	Alta	Media	Ottima adesione, colori brillanti	Poco traspirante, rischio di distacco su supporti umidi
Pitture a base di resine sintetiche	RPAC	Resine acriliche modificate	Pigmenti e cariche minerali	Reticolazione e formazione di film protettivo	Polimerizzazione e legami con il supporto	Molto bassa	Alta	Alta	Medio - Bassa	Costo basso e decorativo	Poco traspirante, rischio di distacco su supporti umidi
Pitture a base di resine sintetiche	Pitture fibrate	Resine sintetiche con fibre di polipropilene	Pigmenti e fibre sintetiche	Evaporazione e rinforzo con fibre	Fibre migliorano resistenza meccanica	Bassa	Alta	Alta	Media	Maggiore resistenza meccanica	Rischio di rigidità e fessurazioni

Tabella 3.6. Principali tipi di pitture per sistemi di coloritura dei prospetti esterni degli edifici. Sono specificate le caratteristiche chimico-fisiche, i meccanismi di adesione al supporto, la resistenza all'acqua, la durabilità (rielaborazione del testo di GASPAROLI, 2002).

²⁶¹ La durabilità di queste pitture storiche è di molto peggiorata dall'inquinamento e dall'azione dell'anidride solforosa sui pigmenti a base di ferro in esse contenuti. Cfr. 3.5.1.

²⁶² L'effetto è ottenuto con formulazioni specifiche che permettono una certa porosità e traspirabilità, ma ridotta microporosità. Cfr. 3.5.1.

²⁶³ "Il polimero dell'acido silicico (il polisilicato formatosi all'interno della pittura) e il silicato di calcio creano un compatto reticolo cristallino con una struttura fisica molto simile a quella dell'intonaco, ma con caratteristiche fisico-chimiche decisamente superiori" (GASPAROLI, 2002).

²⁶⁴ "[...] le resine per idropitture più resistenti all'esterno sono le acriliche. [...] Le prove sperimentali hanno consentito di stabilire che il contenuto ottimale di resina acrilica in una idropittura per esterni dovrebbe essere di circa il 55%, calcolato sul residuo secco totale" (GASPAROLI, 2002).

3.6.1. Il degrado dei sistemi di coloritura

Il degrado dei sistemi di coloritura può essere dovuto, similmente agli intonaci, a fattori estrinseci (ambientali) o intrinseci (errori di progettazione e applicazione). L'osservazione visiva della pittura è uno strumento importante per l'identificazione dei fenomeni di degrado, che sono più evidenti su questo strato (spesso il più esterno del sistema architettonico); si possono così ottenere informazioni non solo riguardo le alterazioni e i degradi superficiali ma sulla situazione complessiva dell'edificio. I sintomi di degrado che si riscontrano con maggiore frequenza sono le esfoliazioni, i rigonfiamenti (in particolare bollosità), i distacchi, le corrosioni, la formazione di muffe, la formazione di cavillature e fessurazioni (UNI 11182) (GASPAROLI, 2002).

Temperatura

I cambiamenti di temperatura sono per la maggior parte imputabili all'assorbimento dell'energia dei raggi UV da parte delle coloriture. Sono determinanti la cromia e la saturazione delle tinte, poiché un corpo scuro assorbirà molto più calore di uno chiaro. L'aumento di temperatura può provocare danni ai pigmenti non stabili alla luce, ma i maggiori danni riguardano l'aumento delle tensioni dovuto ai differenti coefficienti di dilatazione termica e alla differente energia assorbita (maggiore per gli strati più esterni). Questo tipo di degrado è molto più grave per i sistemi di coloritura pellicolanti rispetto alle tinte a calce e opera secondo i seguenti meccanismi:

- le tensioni sono amplificate dalla scarsa compatibilità dei materiali nei differenti strati di coloritura, intonaco e supporto murario;
- le fessurazioni capillari dovute alle tensioni consentono l'ingresso dell'acqua e degli inquinanti che provocano il degrado degli strati sottostanti;
- il calore provoca il rammollimento delle resine e la volatilizzazione dei plastificanti;
- il freddo provoca l'infragilimento della pellicola, che è quindi più soggetta a distacco per la perdita di elasticità.

Umidità e inquinamento atmosferico

L'acqua e l'inquinamento sono fattori di degrado rilevanti per le tinte a calce. L'acqua ha un effetto di dilavamento sulla coloritura, agendo come solvente del carbonato di calcio.

Questo processo è di molto accelerato e modificato negli effetti dagli inquinanti atmosferici che formano sali più o meno solubili legandosi con gli elementi alcalini della pittura; questi sali sono visibili sul prospetto sotto forma di efflorescenze e aggregati pulverulenti pigmentati.

Le pitturazioni polimeriche invece hanno una resistenza piuttosto alta al degrado dovuto all'acqua e agli inquinanti acidi. La loro durabilità è tuttavia soltanto teorica, poiché, una volta che è il film polimerico ha subito fessurazioni per i più svariati motivi (ad esempio per i cicli di temperatura, come si è detto sopra, ma anche per via di punti fragili come le giunzioni), il degrado avviene in modo repentino. Il fenomeno è dovuto alla bassa permeabilità del film polimerico che non permette all'acqua di evaporare, una volta penetrata nello strato. L'aumento di pressione che si viene a creare nell'interfaccia tra la pittura e il supporto provoca rigonfiamenti e distacchi. I sali, presenti per risalita capillare o infiltrazione, peggiorano il quadro, portando al disgregamento sia della pellicola che degli intonaci sottostanti.

Errori di applicazione

Tra i fattori intrinseci, gli errori di progettazione e applicazione della pittura e dello strato preparatorio sono i più rilevanti per i sistemi di coloritura. Si elencano di seguito le accortezze necessarie e gli errori da evitare:

- lo strato di preparazione della pittura (detto anche fondo, imprimitura, rasante) deve garantire una corretta adesione della pittura agli strati sottostanti per evitare fenomeni di distacco;
- la funzione aggrappante e di congiunzione dello strato di preparazione della pittura con gli strati sottostanti è efficace solo se il supporto sottostante è stato pulito e consolidato con operazioni di spolveratura, eliminazione di parti sfarinanti o in fase di distacco, pulitura da sostanze untuose, eliminazione di strati tecnologicamente incompatibili²⁶⁵, riaggregazione di parti decoese;

²⁶⁵ Alcuni esempi di incompatibilità chimico-fisica tra strato di pittura e substrato sono: pitturazioni cementizie su intonaco di calce e tinte alla calce; pitture ai silicati su intonaco a calce e tinte alla calce, su pitturazioni cementizie (se additate con leganti polimerici l'incompatibilità si estende ai substrati di pitture acriliche); pitturazioni siliciche/silossaniche in dispersione acquosa su intonaco di calce e tinte alla calce (GASPAROLI, 2002).

- il consolidamento e l'applicazione dello strato preparatorio devono tenere conto delle diverse zone di assorbimento di acqua del supporto, se poroso e irregolare, al fine evitare macchie sulla superficie dovute al differenziale di assorbimento;
- attenersi alle indicazioni dei produttori sui tempi di asciugatura e indurimento e, in generale, far trascorrere tra una mano e la successiva un intervallo di tempo sufficiente;
- pitture con pigmenti sensibili agli alcali non possono essere applicate su cemento fresco o su intonaci fortemente alcalini al fine di evitare alterazioni del colore.

Per le pitture a resine sintetiche sono inoltre necessarie alcune attenzioni già dalle fasi di progettazione (GASPAROLI, 2002):

- scegliere prodotti compatibili chimicamente e fisicamente con i supporti e evitare prodotti troppo rigidi su supporti (o strati di preparazione) elastici;
- se si riscontra la presenza di cavillature sul supporto è necessario porre in opera strati intermedi fibrati o armati al fine di evitare il diffondersi delle cavillature anche sulla pitturazione;
- evitare i colori scuri;
- considerare il grado di permeabilità del prodotto in relazione al supporto e alla sua umidità.

4. Metodologie di indagine

Premessa

Fino al 1980 circa la caratterizzazione delle malte storiche avveniva attraverso analisi chimiche tradizionali per via umida²⁶⁶ (JEDRZEJEWSKA, 1960) con anche elaborazioni di metodi da campo²⁶⁷ (CLIVER, 1974). La maggior parte dei metodi successivi è stata elaborata basandosi su una combinazione di microscopia ottica e/o XRD per l'identificazione qualitativa dei vari componenti della malta, seguita da tecniche fisiche o chimiche per l'approfondimento delle analisi qualitative e la realizzazione di analisi quantitative (SEM-EDS, DSC-DTA-TGA, FTIR, ecc.) (ELSEN, 2006). La scelta della tecnica analitica appropriata dipende principalmente dalle domande a cui si intende rispondere e dalla quantità di materiale disponibile. Esistono almeno tre distinti campi di interesse, ciascuno con approcci e requisiti differenti: il settore della conservazione dei monumenti storici, quello archeologico²⁶⁸ e quello della ricerca accademica sui materiali²⁶⁹. Nel primo caso, che è quello di cui si scrive, si possono individuare tre principali esigenze: l'identificazione delle fasi costruttive, l'identificazione delle cause del degrado e gli studi volti all'individuazione di materiali compatibili al restauro. Per tutte è di fondamentale importanza la caratterizzazione dei materiali costituenti le malte (o gli intonaci) e quindi degli strati, del legante, dell'aggregato, del rapporto legante/aggregato.

²⁶⁶ Ad esempio, prevedendo lo scioglimento delle varie parti del campione in HCl, con l'intenzione di identificare le parti solubili (idrauliche), le parti non solubili (aggregato sabbioso) e le parti solubili con produzione di CO₂ (la calce).

²⁶⁷ Il metodo elaborato da Cliver si propone di determinare piuttosto semplicemente la quantità di calce, la prevalenza magnesiacca o calcitica del legante e la quantità dell'aggregato (in percentuali); quest'ultima con ovvi margini di errore.

²⁶⁸ In questo caso, ad esempio, la procedura è molto diversa da quella propedeutica al restauro proprio perché risponde a diverse esigenze. L'obiettivo è di solito di fornire risposte principalmente riguardo le tecniche costruttive e allinearle alle evoluzioni tipologiche studiate in letteratura o alle fonti disponibili al fine di elaborare una cronologia relativa e assoluta. In questo caso sono fondamentali le schede di unità stratigrafica e di unità stratigrafica di riferimento. Solo successivamente si indagano i costituenti (legante e aggregato) in questo caso al fine di identificare la provenienza dei materiali e i processi produttivi, in breve le fabbriche di riferimento. I due approcci possono certamente coesistere in interdisciplinarietà (CONTE et al., 2017), idealmente però i processi dovrebbero essere paralleli, al fine di non minimizzare le informazioni ottenute e assicurare una rappresentatività dei dati.

²⁶⁹ In questo caso, ad esempio, gli indirizzi di lavoro riguardano l'idratazione, la carbonatazione, le diverse fasi mineralogiche.

4.1. Rilevamento di cantiere e campionamento

Le indagini hanno seguito un modello adattabile e flessibile che permettesse di essere ottimizzato e perfezionato nei necessari confronti tra le esigenze del restauratore, delle tecniche di laboratorio e della ricerca scientifica. Questo percorso metodologico è stato progettato per perseguire tre obiettivi principali: I) ricostruzione della stratigrafia complessiva in relazione agli interventi di restauro noti e supposti, II) caratterizzazione dei materiali e se possibile delle tecniche costruttive, III) identificazione di elementi utili alla comprensione delle cause del degrado.

I criteri di campionamento seguiti sono stati i seguenti:

- affidabilità delle informazioni stratigrafiche: sono state scelte aree in cui l'intonaco presentava evidenti stratificazioni e relazioni con gli strati sottostanti;
- posizione di campionamento (7 posizioni): si è seguito un compromesso (spesso necessario nelle indagini su beni culturali e architettonici) che permettesse di ottenere un numero di campioni sufficientemente rappresentativo garantendo la minima invasività;
- prelievo in zone degradate e non degradate del prospetto principale: sia dalla superficie esposta al degrado (per evidenziare i fenomeni di alterazione) sia da strati più interni, meno esposti agli agenti atmosferici e meno degradati;
- quantità e dimensione del materiale disponibile: in ogni posizione di campionamento sono stati prelevati da 2 a 13 frammenti di dimensioni pluricentriche;

Procedura di prelievo

La procedura di prelievo è stata strutturata in più fasi, volte a garantire la rappresentatività e la tracciabilità dei campioni:

- localizzazione e ispezione visiva: prima di procedere al prelievo, il sito è stato esaminato visivamente per identificare eventuali alterazioni (ad es. infiltrazioni d'acqua, presenza di vegetazione o tracce di restauri precedenti) e per verificare la corrispondenza con le aree descritte nel rilievo preesistente della facciata. Per la facciata principale, infatti, è stato fatto riferimento a un rilievo realizzato in

occasione di un precedente intervento di restauro (FRANZESE, 2002); per la controfacciata, non disponendo di un rilievo specifico, il posizionamento del singolo campione è stato effettuato basandosi su una corrispondenza a specchio rispetto alla facciata principale.

- esecuzione del prelievo “a mano libera” da parte della restauratrice;
- documentazione fotografica: contemporaneamente al prelievo, è stata realizzata una dettagliata documentazione fotografica, con riferimenti dimensionali e geografici, sia della zona di campionamento sia della posizione del campione, al fine di garantire la contestualizzazione spaziale e stratigrafica dei campioni;
- conservazione e tracciabilità: immediatamente dopo il prelievo, i campioni sono stati riposti in contenitori idonei ed etichettati con numero identificativo e riferimento alla posizione di prelievo e alla stratificazione relativa (locale).

4.2. Metodi di analisi e condizioni analitiche

Premessa

Sono stati analizzati 14 campioni, su 10 dei quali sono state realizzate sezioni sottili lucide per microscopia ottica ed elettronica. Le analisi sono state effettuate presso il DISTAV tramite Microscopia Ottica in Luce Polarizzata trasmessa (MOLP), Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) con microanalisi (EDS) e Spettroscopia μ -Raman. Il quadro generale dei campioni e delle relative analisi è riportato nella Tab. 4.2.1.

<i>Posizione di campionamento</i>	<i>N° campioni</i>	<i>Campione analizzato</i>	<i>MOLP</i>	<i>SEM</i>	<i>EDS</i>	<i>Raman</i>
C1	1 (13 frammenti)	C1	x	x	x	
C2	5	C2A				x
		C2B	x	x	x	
		C2C	x	x	x	
		C2D				X
		C2E				X
C3	1	C3A	x	x	x	
C4	2	C4A	x	x	x	
		C4B	x	x	x	
C6	3	C6A	x			
		C6B	x			
		C6C	x	x	x	
C7	2	C7A	x			
		C7B				x

Tabella 4.2.1. Quadro riassuntivo dei campioni analizzati con indicate le metodologie analitiche utilizzate.

4.2.1. Studio del campione macroscopico

Tutti i campioni sono stati misurati (lunghezza, larghezza, spessore) e documentati mediante fotografie standardizzate comprendenti immagini del fronte, del verso e della sezione dei frammenti, sempre con una scala metrica di riferimento. Sono state descritte inoltre le caratteristiche macroscopiche principali (descrizione preliminare del campione e descrizione macroscopica dei singoli strati) secondo le indicazioni delle norme NorMAL 12/83 e UNI 11176:2006.

Il colore delle superfici è stato definito in luce naturale utilizzando il sistema Munsell Color® codificato mediante le "Munsell Soil Charts" (Revisione del 2000).

I 14 campioni macroscopici selezionati grazie allo studio preliminare sono stati analizzati preliminarmente mediante il microscopio digitale USB MIRAZOOM MZ902 (10-200x). Queste analisi hanno permesso di caratterizzare con maggiore dettaglio la stratigrafia visibile sul campione macroscopico e le varie evidenze di degrado. Sono stati inoltre misurati i vari elementi individuati (ad esempio lo spessore degli strati o la dimensione dei clasti dell'aggregato). Le fotografie sono state acquisite e processate con il software eScope 1.1.7.17 (per Windows 11).

In base ai risultati di questa fase di indagine per ogni campione è stata selezionata l'area più rappresentativa per la preparazione delle sezioni sottili lucide. I campioni sono stati preventivamente inglobati in resina epossidica e segati perpendicolarmente alla stratificazione in modo da ottenere 10 sezioni sottili lucide rotonde ($\varnothing = 2,5$ cm; spessore 30 μ m), idonee per le analisi MOLP e SEM-EDS.

Stratigrafia

Per tutti i campioni analizzati è stata utilizzata la stessa numerazione degli strati per agevolare il confronto tra i campioni anche nel caso in cui uno o più strati fossero mancanti. Gli strati sono stati numerati dal basso verso l'alto stratigrafico e sono usate le seguenti notazioni:

- S1: strato/i di corpo o arriccio (in caso di più strati di corpo o di arriccio sono usate le notazioni S1a, S1b, [...], S1n, dal più basso al più alto nella sequenza stratigrafica);

- S2: strato/i di finitura (marmorino, imprimitura) (in caso di più strati di finitura sono usate le notazioni S2a, S2b, [...], S2n dal più basso al più alto nella sequenza stratigrafica);
- S3: strato/i di colore (in caso di più strati di colore sono usate le notazioni S3a, S3b, [...], S3n dal più basso al più alto nella sequenza stratigrafica).

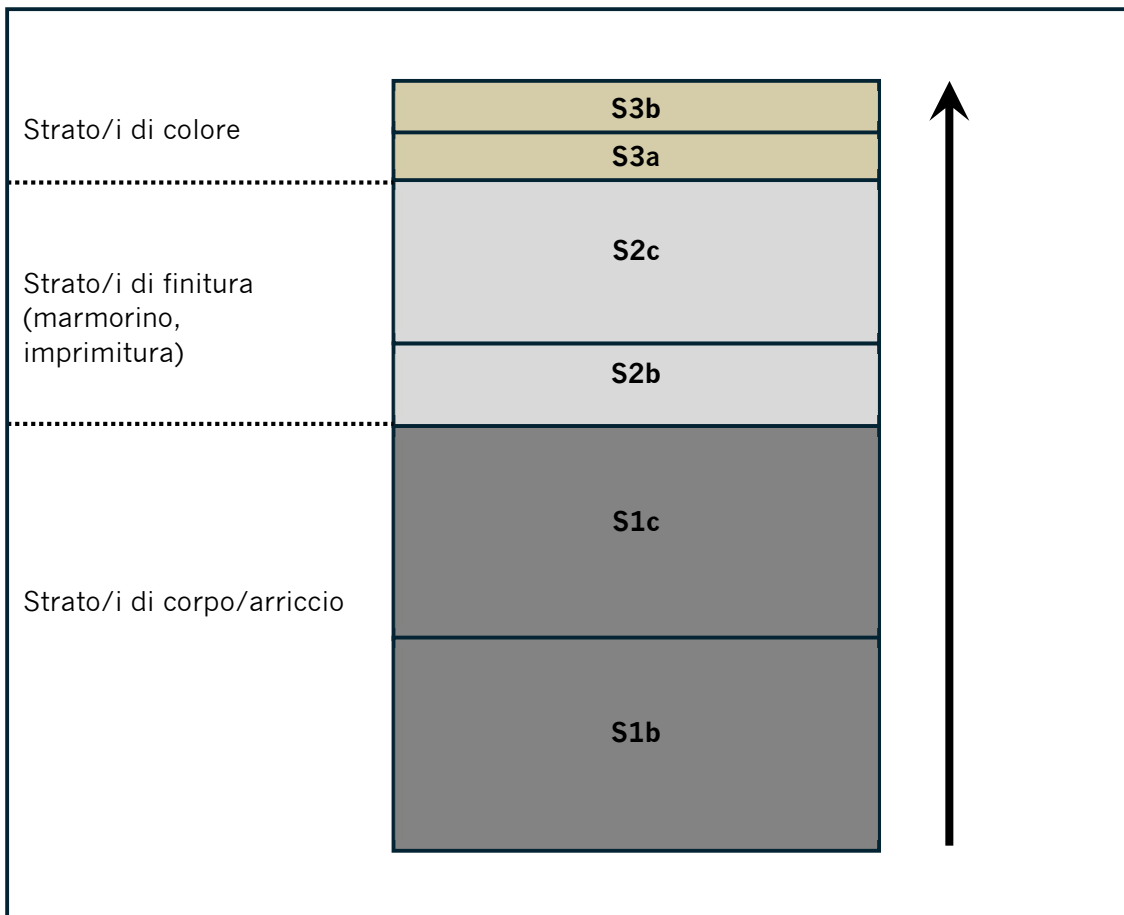


Fig. 4.2.1. Rappresentazione schematica del criterio di numerazione degli strati utilizzato (non in scala).

4.2.2. Microscopia ottica in luce polarizzata trasmessa (MOLP)

Le analisi MOLP sono state realizzate mediante il microscopio Olympus BX-41, con obiettivi 2X, 4X, 10X, 20X, 40X e oculari 10X. Le immagini sono state acquisite mediante telecamera digitale OPTECH MW 20000 e processate con il software MOSAIC 2.4 per Windows. Le analisi MOLP hanno permesso di caratterizzare la stratigrafia degli intonaci, determinare la granulometria dell'aggregato dei singoli strati granulari, classificare dal punto di vista mineralogico-petrografico i clasti dell'aggregato, realizzare una stima visuale del rapporto clasti/matrice. L'insieme delle indagini è stata eseguita in conformità alle norme NorMal 12/83 e UNI 11176:2006. L'analisi granulometrica

dell'aggregato è stata realizzata con 300 misure su ogni strato granulare individuato. Negli strati in cui il numero dei clasti è risultato essere inferiore a 300, sono stati misurati tutti i clasti presenti. La misura è stata eseguita sulla dimensione maggiore del singolo clasto. Per la classificazione mineralogico-petrografica dei clasti dell'aggregato sono state individuate otto classi litologiche come riportato nella tabella 4.2.2.:

Q	Quarzo, quarziti, arenarie quarzose, arenarie quarzoso-micaceo feldspatiche.
C	Calcite, dolomite, calcareniti, calcari cristallini, calcari biogenici e fossiliferi.
S	Serpentiniti non pseudomorfiche (prevalenti) e pseudomorfiche (subordinate), serpentinoscisti, peridotiti parzialmente serpentinite.
B	Basalti e rocce basaltiche
A	Argilliti, siltiti, marne.
L	Laterizi.
P	Pozzolane rosse e materiali pozzolanici in genere.
ALTRO	Tutti gli altri costituenti presenti generalmente in concentrazioni nettamente subordinate: anfiboliti, metabasiti, resti biologici e antropici.

Tabella 4.2.2: Classificazione mineralogica e litologica dei clasti dell'aggregato.

4.2.3 SEM-EDS

Le analisi SEM-EDS sono state eseguite mediante il microscopio elettronico TESCAN SEM VEGA3 LMU, in grado di operare in alto vuoto, basso vuoto e in condizioni ambientali. Il microscopio è dotato di rivelatore termoionico con risoluzione di 3 nm a 30 KeV e 8 nm a 3KeV. Le immagini sono state acquisite in modalità BSE (Back Scattered Electron imaging). Per la microanalisi il microscopio elettronico è accessoriatato con rivelatore EDS EDAX APPOLLO XSDD con analizzatore tipo DPP3 e sistema microanalitico APOLLO_X. L'elaborazione delle analisi è stata effettuata mediante software TEAM EDS (Texture And Elemental Analytical Microscopy). Le analisi sui campioni sono state condotte sulle sezioni sottili lucide, le quali sono state preventivamente metallizzate per ottenere una superficie omogeneamente conduttiva. Le analisi sono state eseguite con una tensione di accelerazione di 20 kV, per un tempo di acquisizione di 60s e con una distanza di lavoro di 15 mm. Le analisi sono state realizzate su campioni di intonaco selezionati nelle fasi precedenti (C1, C2B, C2C, C3A, C4A, C4B, C6C) prevalentemente per determinare la natura della matrice legante degli strati granulari e, per gli strati di colore, le particelle pigmentanti e le cariche utilizzate.

4.2.4 μ -Raman

Le analisi in spettroscopia μ -Raman sono state effettuate mediante lo spettrometro Horiba Jobin Yvon Xplora Plus a monocromatore singolo collegato al microscopio ottico Olympus BX41 motorizzato (X, Y, Z) corredato di obiettivi 10X, 50X e 100X, e dotato di un detector CCD con sistema di raffreddamento tipo Peltier. Le analisi sono state eseguite sui campioni macroscopici non trattati (ad eccezione del campione 7A su cui sono state eseguite anche analisi sul controtassello della sezione sottile) al fine di caratterizzare gli strati di colore e alcuni granuli pigmentanti individuati tramite MOLP e SEM-EDS. Gli spettri Raman dei vari campioni sono stati ottenuti tramite due diverse sorgenti laser e reticoli di diffrazione (grating) del monocromatore: 1) Nd:YAG da 532 nm (laser verde) con un grating da 2400 grooves/mm; 2) diodo da 785 nm (laser rosso) con un grating da 600 grooves/mm. La risoluzione spettrale che ne risulta è di circa 2 cm^{-1} e 3 cm^{-1} rispettivamente. Gli obiettivi usati durante l'analisi sono 10X (N.A. di 0,25), 50X-LWD (N.A. di 0,50) e 100X-LWD (N.A. di 0,90) con una risoluzione spaziale laterale²⁷⁰ massima nominale di $\sim 0.6 \mu\text{m}$. Nel tentativo di ottimizzare il rapporto segnale-rumore degli spettri misurati sui diversi materiali analizzati, la fase di acquisizione dei dati è stata svolta con un tempo variabile compreso tra i 15 e 180 s e con una media di 2 accumulazioni (tabella 4.2.3.). Per l'identificazione delle fasi analizzate è stata utilizzato dati degli spettri Raman sono analizzati con il free software CrystalSleuth basato sul database del RRUFF (<https://rruff.info/>) e dati di letteratura. Per l'elaborazione degli spettri (i.e. correzione del fondo dato da luminescenza e plot dei dati) è stato utilizzato il software OriginPro®.

Strato	Campione	Laser	Potenza del laser sul campione (mW)	Tempo di acquisizione (s)	Accumulazioni
Strato N.A.	7A	785	6-10	20	2
S3a	2E	785	13-21	60-90	2-6
S3a	7B	532	6-7	120-180	2
S3b	7A	532	6-7	15-40	2
S3c	7A	532 785	20-30 15-20	24-40	2

Tabella 4.2.3. Condizioni analitiche Raman.

²⁷⁰ La risoluzione spaziale laterale è stata stimata secondo la formula $0,4 (\lambda / \text{N.A.})$. Dove: 0,4 è un coefficiente empirico per microscopi confocali, λ è la lunghezza d'onda della sorgente laser utilizzata espressa in nanometri; N. A. è l'apertura numerica dell'obiettivo.

5. Risultati analitici

I risultati analitici derivanti dallo studio dei campioni di intonaco della facciata principale della Basilica sono presentati in forma di schede tecniche appositamente progettate per fornire un quadro complessivo riguardante la stratigrafia del campione e le caratteristiche composizionali (granulometriche, tessiturali, composizionali) dei singoli strati presenti.

La scheda è divisa nelle seguenti tre sezioni: 1) Introduzione e caratteristiche generali del campione; 2) Stratigrafia di dettaglio e risultati analitici; 3) Considerazioni conclusive.

La sezione 1 contiene informazioni e materiale iconografico riguardanti le evidenze stratigrafiche derivanti dalle osservazioni di cantiere e dall'analisi preliminare del campione macroscopico.

La sezione 2 contiene i risultati derivanti dalle analisi MOLP e SEM-EDS dei singoli strati individuati.

La sezione 3 comprende una ricostruzione stratigrafica di dettaglio basata sui risultati delle sezioni precedenti e sull'analisi di immagine risultante dall'elaborazione grafica di tutto il materiale fotografico acquisito sul campione macroscopico mediante microscopia stereoscopica sulle sezioni sottili metallografiche mediante MOLP e SEM.

Per gli strati di colore, oltre ai risultati descritti in queste schede è stata realizzata anche una scheda specificamente dedicata ai risultati analitici derivanti dalle analisi μ -Raman.

In questo caso la scheda contiene le due sezioni seguenti: 1) Introduzione e caratteristiche generali del campione analizzato; 2) risultati analitici. risultati analitici relativi agli strati di colore sono riportati in una scheda.

La sezione 1 contiene informazioni e materiale iconografico riguardanti in particolare i campioni sottoposti ad analisi μ -Raman.

La sezione 2 contiene il materiale fotografico e gli spettri acquisiti oltre alla loro interpretazione e contestualizzazione rispetto agli interventi di restauro.

Le schede, riportate di seguito, sono in formato A3 per permettere una migliore visione del materiale iconografico.

CAMPIONE C1 (pag. 1/3)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Ovest, colonna interna, zona alta del fusto. Il campione C1 rappresenta uno di sedici frammenti omogenei.

1. INTRODUZIONE E CARATTERISTICHE GENERALI

Il campione C1 (Fig. 1a-1e) presenta quattro strati distinti (Fig. 2a-b) comprendenti 3 strati di colore (S3c-S3b-S3a) e 1 strato di finitura (S2e). Gli strati di colore S3c e S3b sono ben conservati nel campione macroscopico (Fig. 1d-e) ma non in sezione sottile e in MOLP, dove sono conservati solo parzialmente (Fig. 2a-d). Lo strato di colore S3a è conservato solo parzialmente nel campione macroscopico (Fig. 1e) ma non è conservato in sezione sottile e in MOLP (Fig. 2a-d).

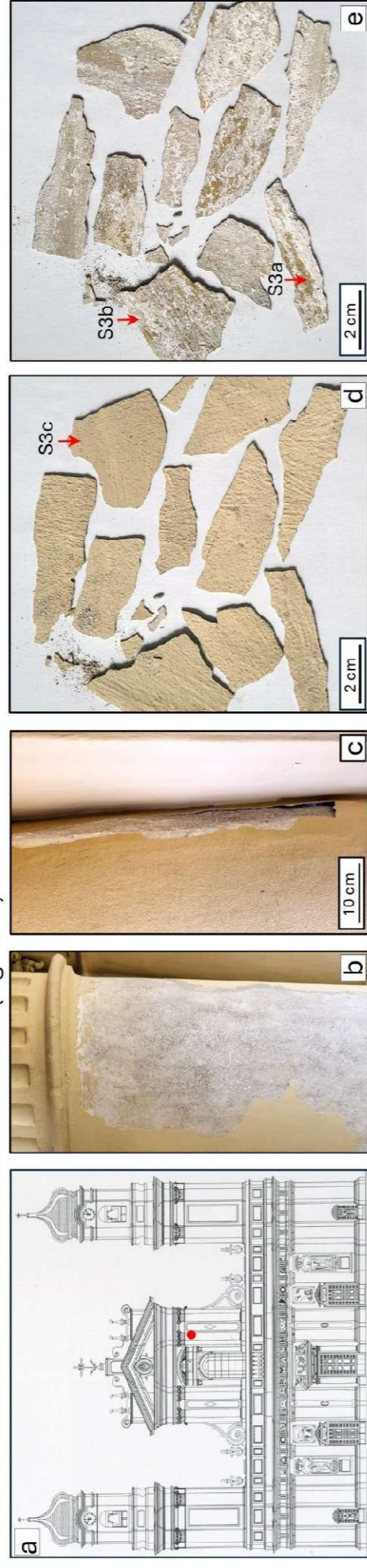


Fig. 1: a) posizione campione nel prospetto principale della Basilica; b) punto di prelievo del campione nella colonna; c) particolare del punto di prelievo del campione; d) campione C1 (vista dall'alto); e) campione C1 (vista dal basso).

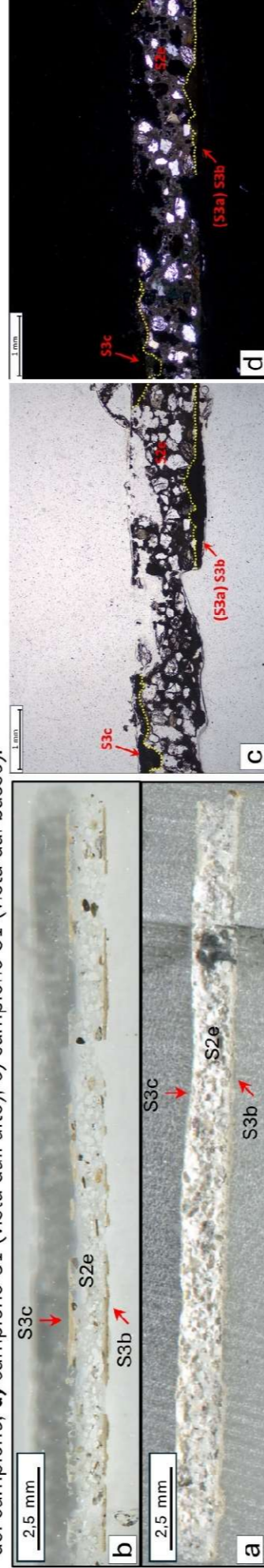


Fig. 2: a) sezione trasversale del campione C2C (con le frecce rosse sono indicati gli strati riconoscibili sul campione macroscopico); b) sezione sottile realizzata sul tassello di Fig. 2a (con le frecce rosse sono indicati gli strati riconoscibili); c) stratigrafia completa del campione C2C con indicazione degli strati riconoscibili (MOLP, PPL); lo strato S3a (indicato tra parentesi) non è visibile a questo ingrandimento (si veda Fig. 3c); d) stessa inquadratura della Fig. 2c (MOLP, XPL);

2. STRATIGRAFIA DI DETTAGLIO E RISULTATI ANALITICI

Lo **strato S3c** è uno strato di colore di spessore variabile tra 0,03 e 0,15 mm. Lo strato, di colore giallo chiaro (Munsell 2.5 Y 8/3) sul campione macroscopico (Fig. 1d), in MOLP si presenta traslucido (Fig. 3a-b). L'analisi SEM-EDS ha evidenziato una tessitura microgranulare composta da granuli di calcite di dimensioni variabili tra 5 e 40 µm immersi in una matrice fine submicrometrica composta prevalentemente da ossidi di Ti e in misura minore di Fe (Fig. 3d-g). Risultano inoltre presenti contenuti elevati di silicio presumibilmente attribuibili ad una componente silossanica (Fig. 3h). In corrispondenza del contatto tra S3c e S2e è presente una fessura con apertura millimetrica (circa 0,5 mm) parallela alla stratificazione (Fig. 3d). In base a questi risultati lo strato di colore S3c risulta compatibile con una pittura silossanica a base di ossidi di Ti e Fe (pigmentanti) e con una carica microgranulare costituita da calcite.

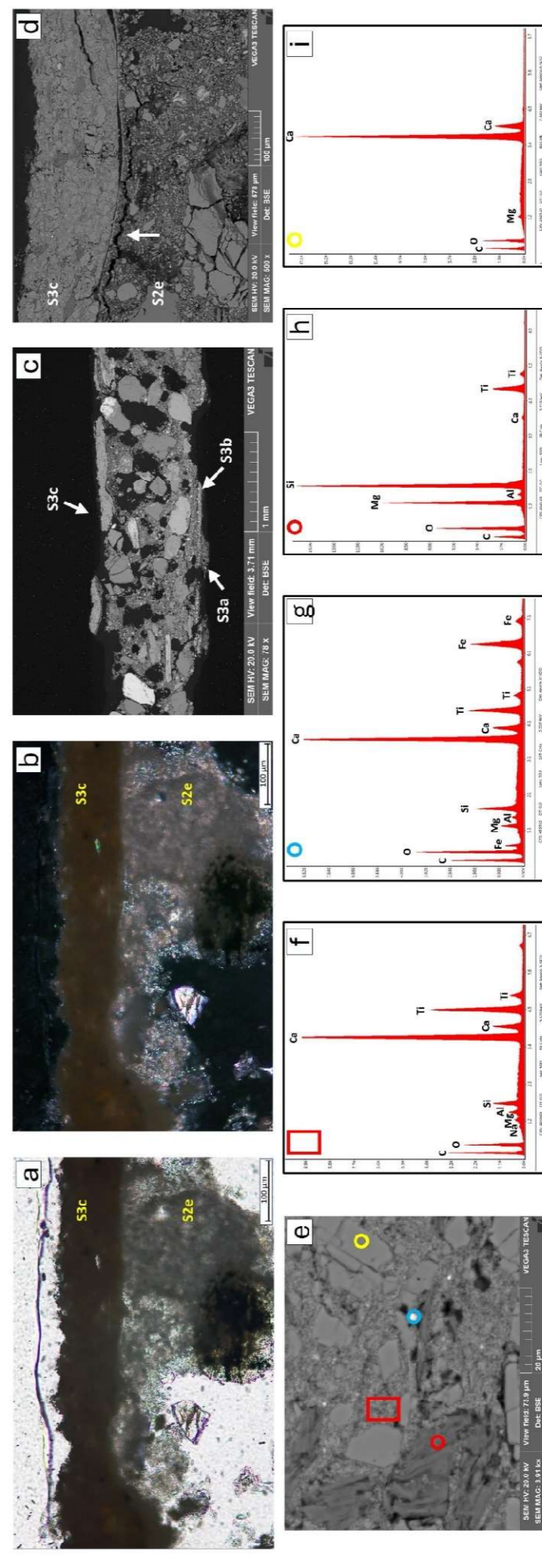


Fig. 3: a) Particolare degli strati S3c, S2e (MOLP, PPL); b) stessa inquadratura della Fig. 3a (MOLP, XPL); c) Particolare degli strati S3c, S2e, S3b e S3a (Foto SEM-BSE); è visibile lo strato S3a; d) contatto tra gli strati S3c e S2e (Foto SEM-BSE); la freccia bianca indica una fessura millimetrica parallela alla stratificazione al contatto tra i due strati; e) foto SEM-BSE: il rettangolo rosso indica la finestra analitica relativa allo spettro in Fig. 5f; il cerchio giallo la finestra analitica relativa allo spettro di Fig. 5g; il cerchio rosso indica la finestra analitica relativa allo spettro di Fig. 5h; il rettangolo rosso in Fig. 3e; g) spettro EDS relativo alla finestra analitica indicata con il cerchio rosso in Fig. 3e; h) spettro EDS relativo alla finestra analitica indicata con il cerchio rosso in Fig. 3e; i) spettro EDS relativo alla finestra analitica indicata con il cerchio giallo in Fig. 3e.

CAMPIONE C1 (pag. 2/3)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Ovest, colonna interna, zona alta del fusto. Il campione C1 rappresenta uno di sedici frammenti omogenei.

Lo **strato S2e** è uno strato di finitura granulare (Fig. 4a-4c, 4e) di spessore di circa 1 mm, costituito da una matrice legante e da un aggregato composto da due classi granulometriche distinte (Fig. 4h): 1) arenacea (molto fine, fine e media: 0,06 mm \leq ϕ < 0,5 mm); 2) siltosa (< 0,06 mm). La classe arenacea è costituita prevalentemente da clasti quarzatici (quarzo monocristallino, quarziti, arenarie quarzose) angolosi e sub-angolosi con sfericità prevalentemente media e da subordinati clasti di micascisti e cristalli lamellari di miche (Fig. 4a-4c, 4e); la classe siltosa è costituita da una miscela di clasti monocristallini di talco (Fig. 4f) e calcite (Fig. 4f-4g) e quarzo (Fig. 4f), angolosi (quarzo e calcite) e sub-arrottondati (talco), con sfericità da alta a media e dimensioni omogenee (10-50 μ m; Fig. 4f). La matrice legante è estesamente carbonatata ed è costituita da microcristalli di calcite di dimensioni comprese tra 5 e 10 μ m (tessitura microspartita; Fig. 4d, 4f). La composizione chimica della matrice legante è compatibile con un legante calcico idraulizzato contenente anche additivi polimerici sintetici. Lo strato presenta una porosità medio-alta determinata da pori e cavità coalescenti oltre a vuoti poligonali dovuti al distacco di clasti. L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è in generale basso (circa 20%; Fig. 4a-b-c-e). Al contatto con lo strato di colore superiore (S3c) sono presenti fessure millimetriche (apertura 0,5 mm) parallele alla stratificazione che determinano un parziale scollamento (Fig. 3d).

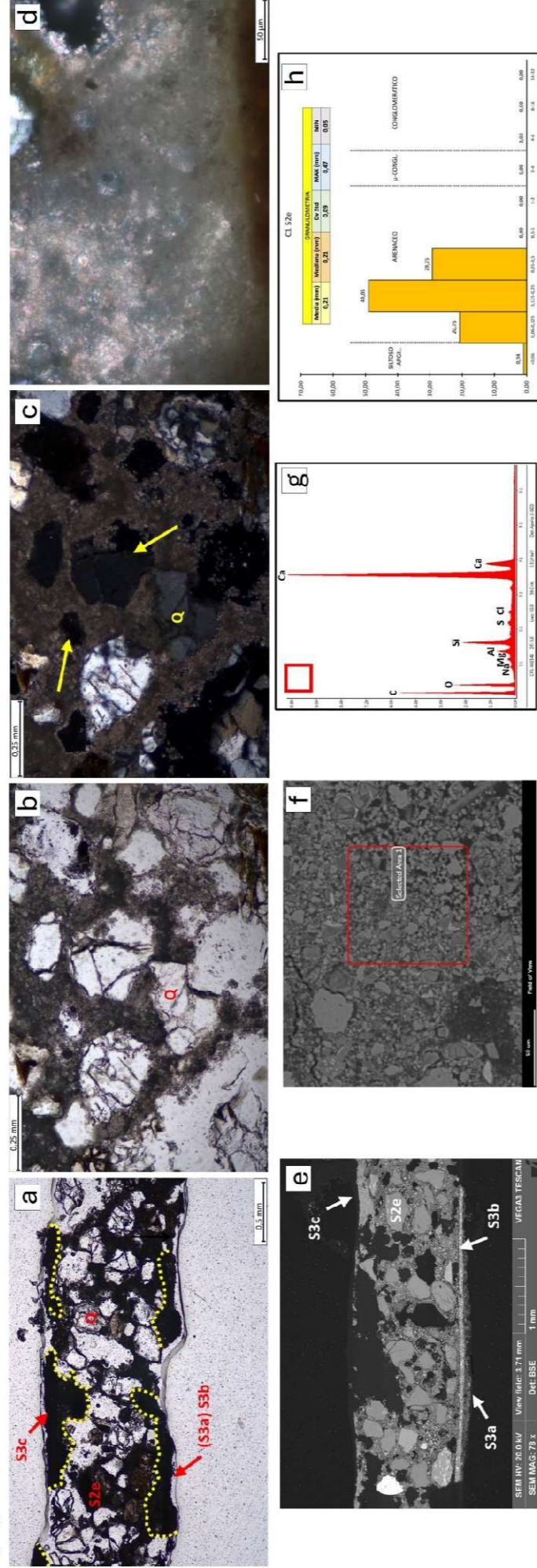


Fig. 4: a) Strato S2e e contatti con gli strati di colore S3c e S3b (MOLP, PPL; Q: clasti quarzatici, la linea tratteggiata gialla indica i contatti tra gli strati); b) Particolare dello strato S2e (MOLP, XPL; Q: clasti quarzatici); c) Stessa inquadratura di Fig.4b (MOLP, XPL; Q: clasti quarzatici); le frecce gialle indicano alcune pori e lacune); d) particolare della matrice legante microspartita dello strato S2e (MOLP, XPL); e) panoramica dello strato S2e e dei contatti con gli strati di colore soprastante e sottostante (foto SEM-BSE; gli strati di colore sono indicati con frecce bianche); f) particolare ingrandito dello strato S2e con indicate le aree analizzate mediante SEM-EDS (foto SEM-BSE); rettangolo rosso: finestra analitica nella matrice legante (spettro in Fig. 6g); g) spettro SEM-EDS della matrice legante nell'area indicata con il rettangolo rosso in Fig. 6f; h) granulometria dell'aggregato dello strato S2e; i dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 106 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

Lo **strato S3b** è uno strato di colore di spessore variabile tra 0,06 e 0,2 mm. Lo strato, di colore tortora chiaro (Munsell 10 YR 8/2) sul campione macroscopico, in MOLP si presenta da traslucido a opaco (Fig. 5a). L'analisi SEM-EDS ha evidenziato una tessitura microgranulare composta da granuli di solfato di Ba (Fig. 5b, 5e) di dimensioni variabili tra 1 e 20 μ m immersi in una matrice fine submicrometrica composta prevalentemente da quarzo e calcite, con tenori subordinati di Mg, Al, Ti e Fe (Fig. 5b, 5d) attribuibili ad eventuali additivi micronizzati (frammenti silicatici, biossido di titanio, ossidi di Fe). In base a questi risultati lo strato di colore S3b risulta compatibile con una pittura a base di calce con una carica di solfati di Ba e subordinatamente ossidi di Ti e pigmenti a base di ossidi di Fe.

Lo **strato S3a**, è uno strato di colore presente in modo discontinuo (Fig. 5a, 5b); dove è conservato, presenta spessore variabile tra 0,01 e 0,05 mm. Lo strato, di colore giallo ocreo (Munsell 2.5 Y 7/6) sul campione macroscopico, in MOLP si presenta opaco (Fig. 5a). L'analisi SEM-EDS ha evidenziato una tessitura colloforme (Fig. 5b). L'analisi SEM-EDS (Fig. 5c) ha rilevato la presenza costante di elevati contenuti di carbonio e Ca e di concentrazioni variabili di Si, Mg, Al, Fe, Cr, S, Cl, Ti, Ba. In base a queste evidenze analitiche è presumibile che si tratti di una pittura sintetica (non meglio caratterizzabile con le tecniche utilizzate) con pigmenti a base di Fe, Cr, Ti e Ba e un carica a base di carbonato di calcio.

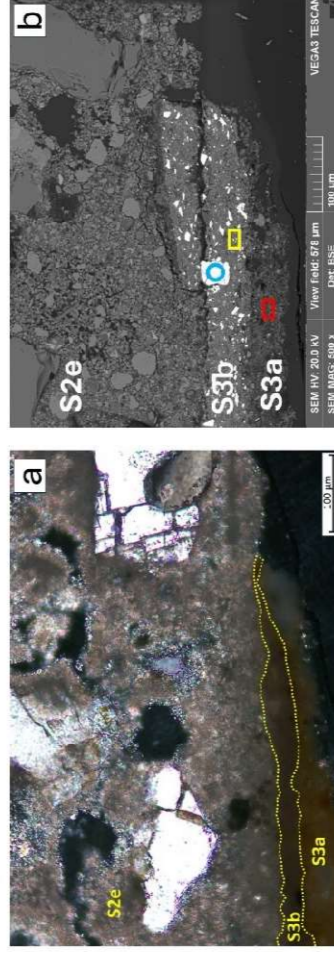


Fig. 5: a) particolare degli strati S2e, S3b e S3a e S3a e S2d (MOLP, XPL; le linee tratteggiate gialle indicano i contatti tra gli strati); b) particolare degli strati di colore S3b e S3a (foto SEM-BSE) nella zona in cui sono state effettuate le analisi chimiche dei costituenti; rettangolo rosso: finestra analitica sulla matrice fine dello strato S3a (spettro in Fig. 5c); rettangolo giallo: finestra analitica sullo strato S3b (spettro in Fig. 5d); rettangolo azzurro: carica granulare di solfato di Ba (spettro in Fig. 5e); c) spettro EDS relativo alla finestra analitica indicata con il rettangolo rosso in Fig. 5b; d) spettro EDS relativo alla finestra analitica indicata con il rettangolo rosso in Fig. 5b; e) spettro EDS relativo al punto analisi indicato con il cerchio azzurro in Fig. 5b.

CAMPIONE C1 (pag. 3/3)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Ovest, colonna interna, zona alta del fusto. Il campione C1 rappresenta uno di sedici frammenti omogenei.

3. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

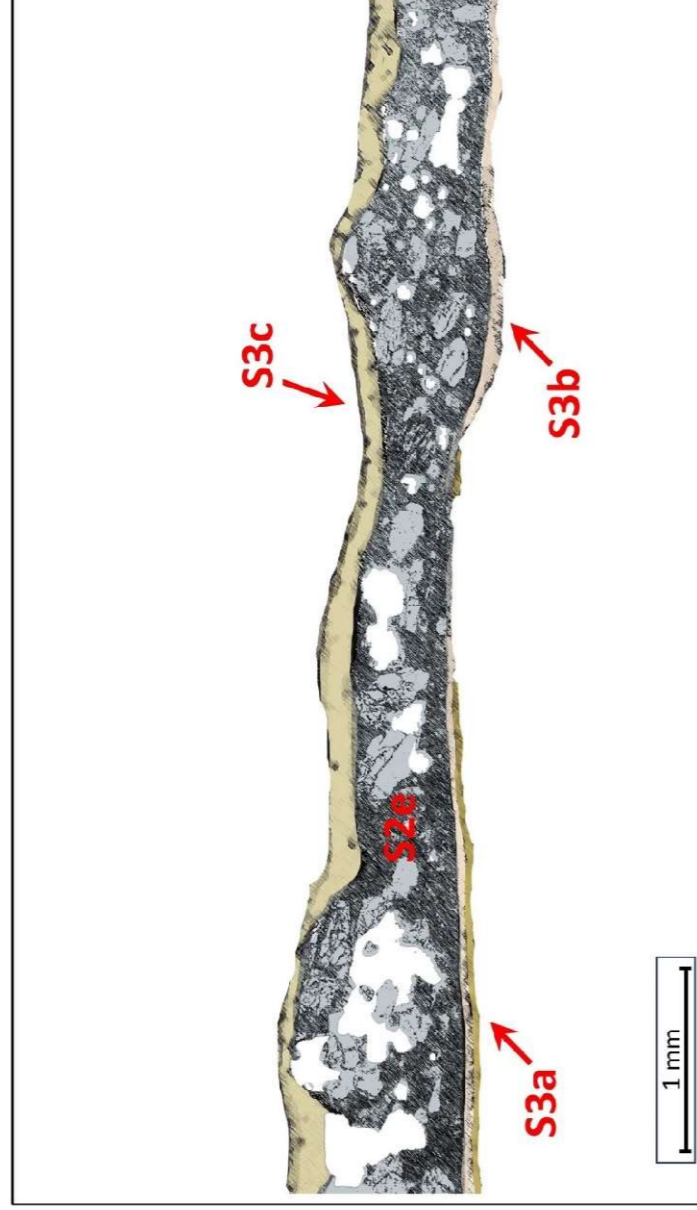


Fig. 6: rappresentazione schematica della stratigrafia del campione C1 basata sull'analisi di immagine di fotografie MOLP (non riportate) e sui risultati delle analisi composizionali. Per le caratteristiche dei singoli strati si veda la sezione 2 della presente scheda. S3: strati colore; S2: strato di finitura. Il colore degli strati o dei costituenti è stato scelto per meglio evidenziare le caratteristiche composizionali e stratigrafiche del campione e pertanto non corrisponde al colore reale.

Il campione C1 rappresenta la stratigrafia superficiale (Fig. 6) del prospetto principale della Basilica. Il campione comprende uno strato di imprimitura (finitura) (S2e) sopra e sotto il quale si riconoscono 3 strati di colore (S3a, S3b, S3c). Lo strato di finitura S2e e lo strato di colore S3c costituiscono un intervento unico, il più recente. In questa sequenza stratigrafica risulta anche evidente un intervento in cui un nuovo strato di colore (S3b) è applicato direttamente sul preesistente (S3a) senza l'applicazione di alcuna imprimitura (finitura).

Strato di finitura S2e: è composto da un aggregato di clasti arenacei quarzatici e di clasti silicei silicatici e carbonatici (comprendenti quarzo, fillosilicati di Mg, calcite) miscelati a un legante calcico idraulizzato, contenente anche additivi polimerici sintetici.

Strati di colore: i) S3a: colore giallo ocraceo, tessitura colloforme, composizione compatibile con una pittura sintetica polimerica con carica a base di Ca e pigmenti a base di ossidi di Fe e Cr; ii) S3b: colore tortora chiaro, tessitura microgranulare, composizione compatibile con una pittura a calce con cariche a base di solfati di Ba e ossidi di Ti e pigmento a base di ossidi di Fe; iii) S3c: colore giallo chiaro, tessitura microgranulare, composizione compatibile con una pittura silossanica a base di ossidi di Ti e Fe (pigmentanti) e con una carica microgranulare costituita da calcite.

CAMPIONE C2B (pag. 1/3)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Est, colonna interna, zona alta del fusto. Il campione C2B rappresenta il frammento inferiore del campione C2.

1. INTRODUZIONE E CARATTERISTICHE GENERALI

Il campione C2B (Fig. 1a-1e) presenta tre strati distinti (Fig. 2a-d) comprendenti 2 strati di finitura (S2d, S2b) e uno strato di arriccio (S1b; Fig. 2a-2b). Lo strato di finitura S2d è conservato solo parzialmente in una parte del campione (Fig. 1d, 2c-2d).

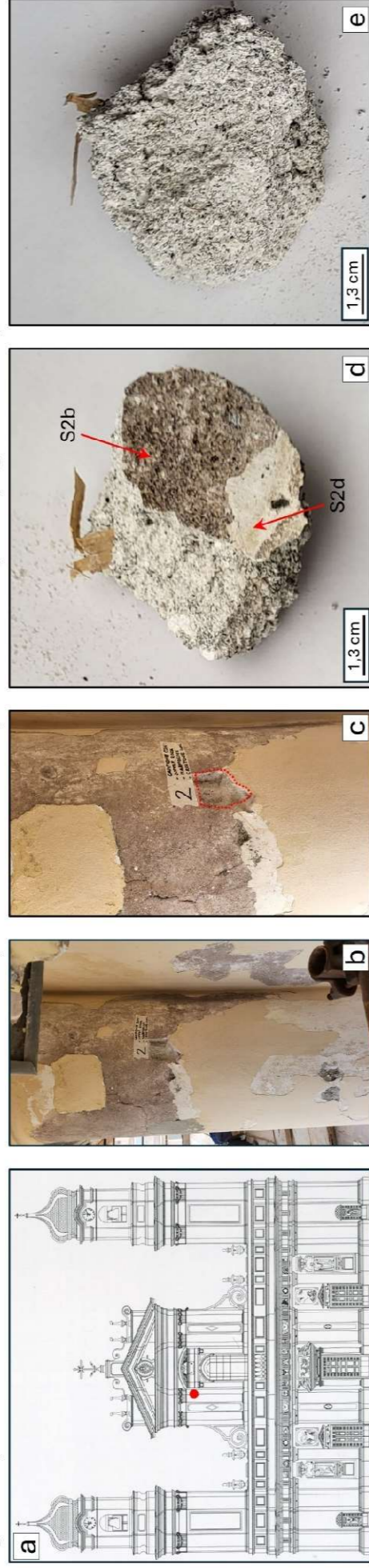


Fig. 1: a) posizione campione nel prospetto principale della Basilica; b) punto di prelievo del campione nella colonna; c) particolare del punto di prelievo del campione (tratteggio rosso); d) campione C2B (vista dall'alto); e) campione C2B (vista dal basso).

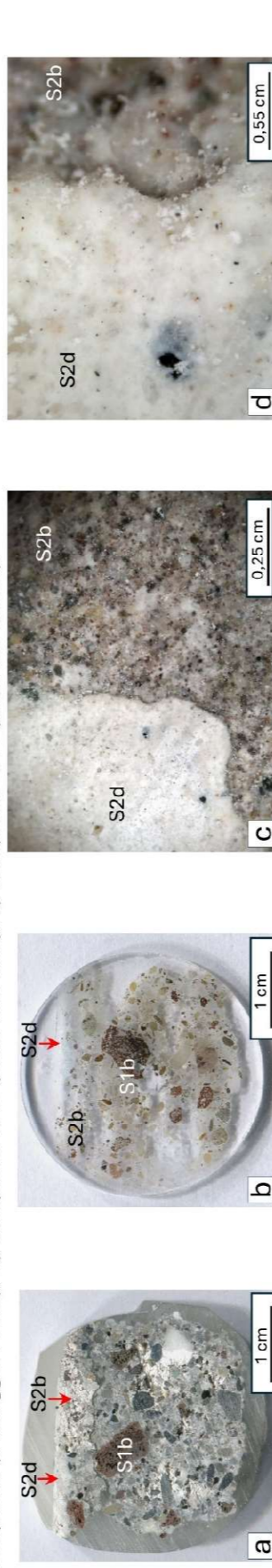


Fig. 2: a) sezione trasversale del campione C2B (sono indicati gli strati riconoscibili); b) sezione sottile realizzata sul tassello di Fig. 2a (sono indicati gli strati riconoscibili) c) particolare della superficie del campione nella zona in cui risulta preservata una porzione dello strato S2d.; d) ingrandimento della Fig. 2c, è visibile il contatto tra gli strati.

L'analisi MOLP ha permesso di distinguere 4 strati (Fig. 3a-3d) essendo riconoscibile uno strato opaco alla sommità di S2d (S3a (?); Fig. 3c-3d) non distinguibile sul campione macroscopico. Sono pertanto presenti: 1 strati opaco (S3a?); 2 strati di finitura (S2d, S2b; Fig. 3a-3b) e uno strato di arriccio (S1b; Fig. 3a-b).

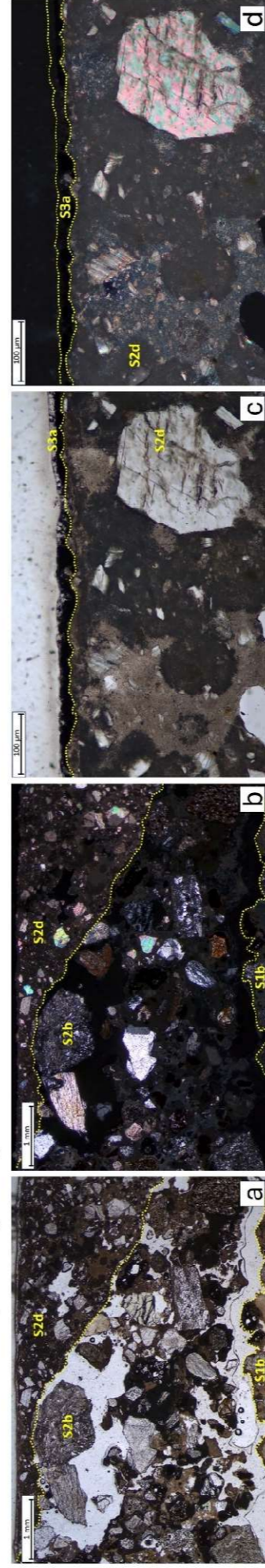


Fig. 3: a) Stratigrafia del campione C2B con indicazione degli strati riconoscibili (MOLP, PPL); lo strato S3a non è visibile a questo ingrandimento (si veda Fig. 3c); b) stessa inquadratura della Fig. 3a (MOLP, XPL); c) particolare ingrandito in cui risulta distinguibile lo strato di colore S3a (la linea gialla indica il contatto tra gli strati; MOLP, PPL); d) stessa inquadratura di Fig.3c (MOLP, XPL).

2. STRATIGRAFIA DI DETTAGLIO E RISULTATI ANALITICI

Lo strato S3a (?), è uno strato presente in modo discontinuo (Fig. 3c, 4a, 4b), dove è conservato, presenta spessore variabile tra 0,01 e 0,04 mm. Lo strato non è visibile sul campione macroscopico (Fig. 1d, 2a-2d) in MOLP si presenta opaco (Fig. 4a). L'analisi SEM-EDS ha evidenziato una tessitura coliforme (Fig. 4c). L'analisi SEM-EDS ha rilevato la presenza di Mg e Ca, con contenuti in tracce di Cl, P, K. In base a queste evidenze analitiche non è possibile determinare se lo strato sia identificabile con S3a. Il contatto con lo strato di finitura S2d è sfumato e in molti punti lo strato colloforme penetra nello strato di finitura (Fig. 4a, 4c).

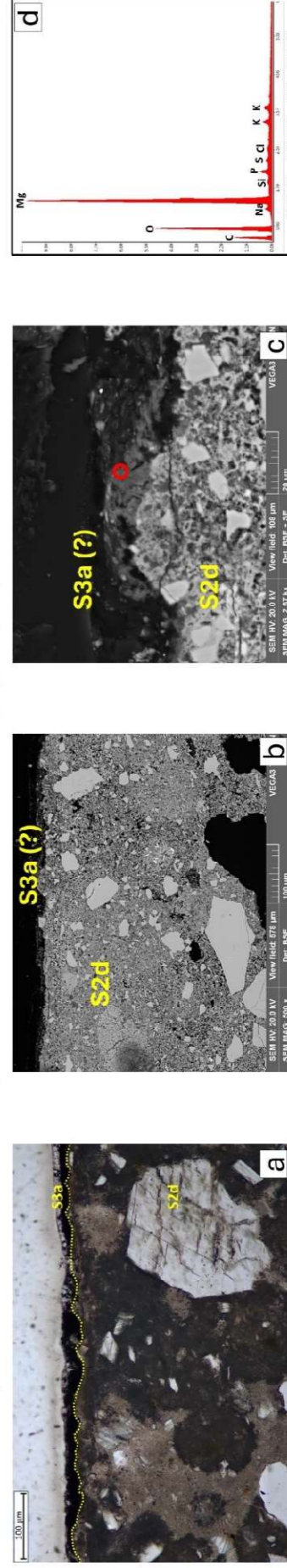


Fig. 4: a) particolare degli strati S3a (?) e S2d (MOLP, PPL); b) particolare degli strati S3a (?) e S2d (foto SEM-BSE); c) particolare degli strati S3a (?) e S2d nella zona in cui sono state effettuate le analisi chimiche dei costituenti (foto SEM-BSE); cerchio rosso: finitura analitica sulla matrice dello strato S3a (?) (spettro in Fig 4d); d) spettro EDS relativo alla finitura analitica indicata con il cerchio rosso in Fig. 4c.

CAMPIONE C2B (pag. 2/3)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Est, colonna interna, zona alta del fusto. Il campione C2B rappresenta il frammento inferiore del campione C2.

Lo **strato S2d** è uno strato di finitura granulare (Fig. 5a-5c) costituito da una matrice legante e da un aggregato siltoso-arenaceo; (Fig. 5e): L'aggregato è costituito pressoché esclusivamente da clasti angolosi di carbonati di Ca (calcite) e calcio-magnesio (dolomite). La matrice legante è estesamente carbonatata ed è costituita da microcristalli di calcite con tessitura micritica ($\phi < 4 \mu\text{m}$), con plaghe di cristallizzazione con tessitura microspartica ($4 < \phi < 10 \mu\text{m}$; Fig. 5b). Sono inoltre comunemente presenti orli di cristallizzazione microspartici lungo il perimetro dei clasti di calcite e dolomite (Fig. 5b). La composizione chimica magnesio-calcica (Fig. 5d), unitamente alla presenza di aree di colore bruno scuro ("fantasmi di idromagnesite" dovuti alla carbonatazione parziale dell'idrossido di Mg; Fig. 4a, 5a), suggerisce l'utilizzo di una calce area magnesiaca. L'eterogeneità dello spessore dello strato (0,2-2,2 mm; Fig. 3a-3b) suggerisce che questo strato di rifinitura sia stato applicato su una superficie ad elevata scabrosità. L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è in generale basso (circa 20%; Fig. 5a). La porosità è in generale medio-bassa (20%).

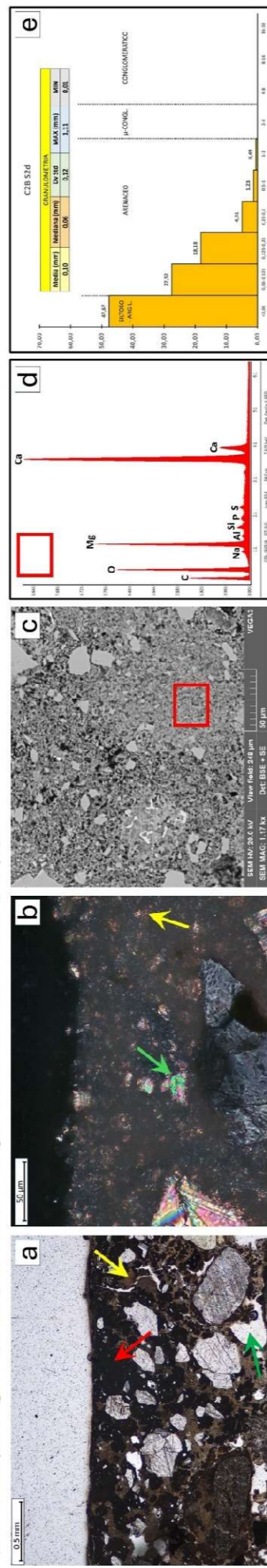


Fig. 5: **a)** strato S2d (MOLP, PPL): sono visibili: numerose aree di colore bruno-scuro (freccia rossa) con morfologia tondeggiate e irregolare (fantasmi di idromagnesite (es. freccia rossa); microfessure (es. freccia gialla) e porosità (es. freccia verde); **b)** particolare della matrice legante micritica con plaghe di (freccia gialla) e orli di cristallizzazione (freccia verde) microspartici; **c)** FOTO SEM-BSE dello strato S2d con indicazione dell'area analizzata (rettangolo rosso) mediante SEM-EDS; **d)** spettro SEM-EDS della matrice legante nell'area indicata con il rettangolo rosso in Fig. 5c; **e)** granulometria dell'aggregato dello strato S2c; i dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 300 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

Lo **strato S2b** è uno strato di finitura granulare (Fig. 6a-6b, 6e) costituito da una matrice legante e da un aggregato arenaceo con quantità subordinate di clasti siltosi (Fig. 6i). L'aggregato è costituito, in ordine decrescente di abbondanza relativa, da: i) clasti angolosi e sub-angolosi di carbonati di Ca (calcite) e calcio-magnesio (dolomite); ii) clasti angolosi di quarzo; iii) clasti da sub-angolosi a sub-arrottondati caratterizzati da porosità diffusa, sporadici fenocristalli di leucite e numerosi microcristalli scheletrici (materiali pozzolanici; Fig. 5b-5d, 5f). I materiali pozzolanici (presumibilmente pozzolana rossa), rossastri sul campione macroscopico (Fig. 1d, 2c-2d), in MOLP risultano di colore rosso molto scuro (quasi opachi) ad eccezione delle porzioni porose e cristalline (Fig. 6b-6d). Il perimetro di questi clasti e le porzioni vescicolari sono lineate da orli di reazione micrometrici concentrici costituiti da silicati e alluminati di calcio (Fig. 6b). La matrice legante in MOLP appare di colore nocciola chiaro con diffuse chiazze grigio-nerastre e microinclusioni rossastre (Fig. 6c-6d) attribuibili a fasi alluminio-silicatiche (alite, belite, ferrite). La tessitura è micritica con aree microspartiche concentrate in particolare attorno ai clasti pozzolanici (Fig. 6b). La composizione chimica magnesio-calcica (Fig. 3g-3h), unitamente alla presenza delle diffuse fasi (Fig. 3e) di neoformazione alluminio-silicatiche suggerisce l'utilizzo di una calce area magnesiaca idraulizzata con materiali pozzolanici. Lo spessore dello strato è eterogeneo (1-3,6 mm; Fig. 6a). In prossimità del contatto con gli strati superiore (S2d) e inferiore (S1b) sono visibili fessure millimetriche con lacune di clasti e matrice legante (Fig. 6a). L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è medio (30%) (Fig. 6a). La porosità è in generale medio-alta (30-40%) determinata da fessurazioni millimetriche e lacune di clasti e matrice legante (Fig. 6a, 6e, 6g).

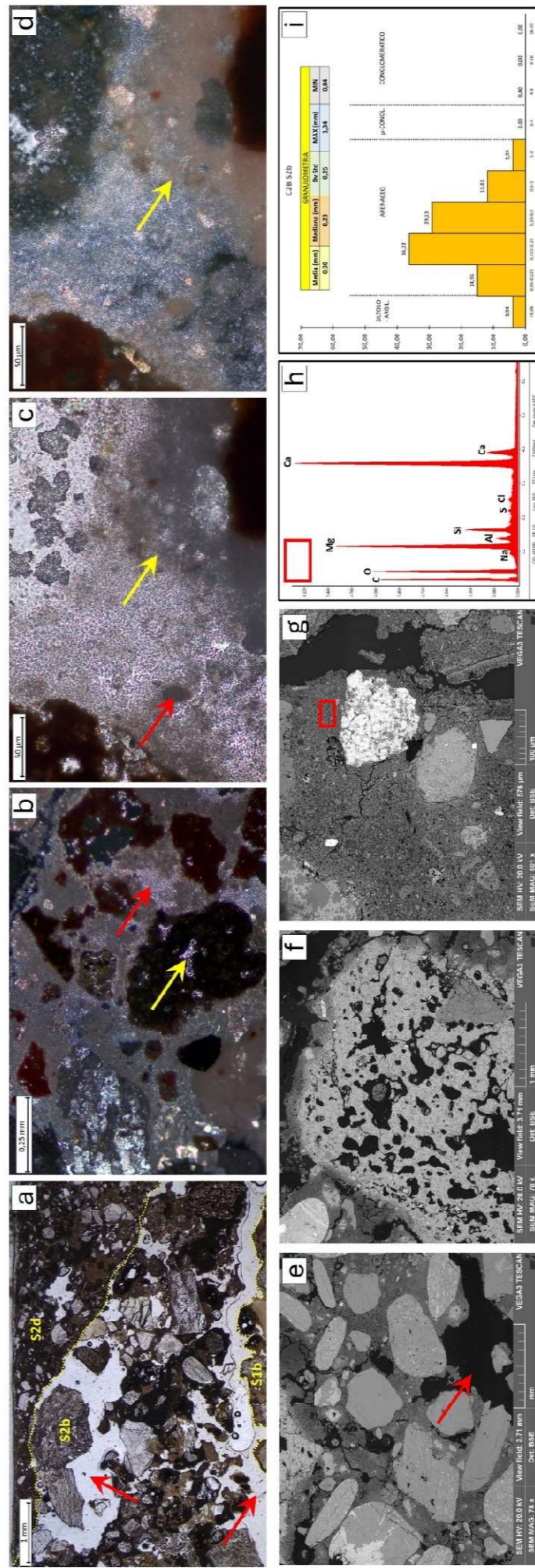


Fig. 6: **a)** strato S2b e contatti con gli strati S2d e S1b (MOLP, PPL; linea tratteggiata gialla: contatto tra gli strati; frecce rosse: fessurazioni millimetriche); **b)** vescicole in un clasto pozzolanico con orli di reazione micrometrici (es. freccia gialla) e plaghe di cristallizzazione microspartiche in un'area ricca di clasti pozzolanici (es. freccia rossa) (MOLP, XPL); **c)** matrice legante, sono visibili le aree con minor carbonatazione (es. freccia gialla) e chiazze grigio-nerastre attribuibili a fasi alluminio-silicatiche (belite, es. freccia rossa) (MOLP, PPL); **d)** stessa inquadratura di Fig. 6c (MOLP, XPL); **e)** foto SEM-BSE dello strato S2b (freccia rossa: lacuna di clasti e matrice legante); **f)** particolare di un clasto pozzolanico vescicolare (foto SEM-BSE); **g)** foto SEM-BSE dello strato S2b con indicazione dell'area analizzata (rettangolo rosso) mediante SEM-EDS; **h)** spettro SEM-EDS della matrice legante (rettangolo rosso in Fig. 3g); **e)** granulometria dell'aggregato dello strato S2b; i dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 127 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

CAMPIONE C2B (pag. 3/3)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Est, colonna interna, zona alta del fusto. Il campione C2B rappresenta il frammento inferiore del campione C2.

Lo **strato S1b** è uno strato di corpo (arriccio) granulare (Fig. 7a) costituito da una matrice legante e da un aggregato arenaceo scarsamente classato (da molto fine a molto grossolano) con quantità subordinate di clasti siltoso-argillosi e conglomeratici (Fig. 7). L'aggregato è costituito da clasti litologicamente eterogenei comprendenti clasti ofiolitici arrotondati e sub-arrotondati (serpentine e basalti), clasti quarzitici (quarzo, quarziti, arenarie quarzose e quarzoso-micaceo-feldspatiche) da angolosi a sub-angolosi, calcari marnosi, clasti carbonatici organogeni (Fig. 7d), peliti, siltiti, clasti pozzolanici simili ai clasti individuati nello strato S2b. I materiali pozzolanici (presumibilmente pozzolana rossa), rossastri sul campione macroscopico (Fig. 2a-2b), in MOLP risultano di colore rosso molto scuro (quasi opachi) ad eccezione delle porzioni porose e cristalline (Fig. 7b). Il perimetro di questi clasti e le porzioni vescicolari sono lineate da orli di reazione micrometrici concentrici costituiti da silicati e alluminati di calcio (Fig. 7b). Sono presenti anche grumi di calce (calcinaroli; Fig. 2a). La matrice legante presenta una carbonatazione abbastanza omogenea con tessitura micritica (cristalli $< 4 \mu\text{m}$) con plaghe di cristallizzazione microspartitiche (cristalli $4-10 \mu\text{m}$; Fig. 7c). Sono visibili microinclusioni di colore bruno rossastro (Fig. 7c) (alite). La composizione chimica della matrice è magnesio-calcica con contenuti subordinati e costanti di Si e Al (Fig. 7i). Lo spessore dello strato non è determinabile perché si sviluppa dal contatto con S2b (o S2d) fino al limite inferiore del campione. L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è in generale medio (circa 40%; Fig. 4a). La porosità primaria (pori di degassazione e microfessure da ritiro) è in generale bassa ($< 20\%$), tuttavia la porosità complessiva è medio-alta (40%) a causa di fessurazioni millimetriche perpendicolari alla stratificazione (Fig. 7a).

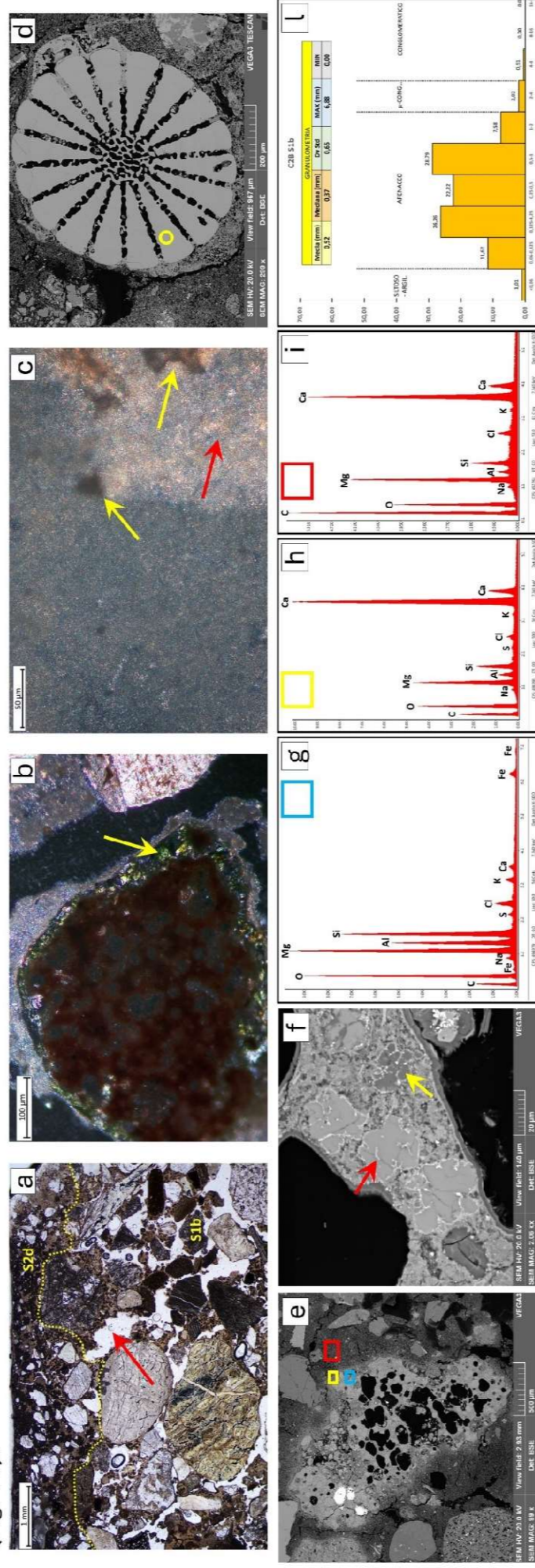


Fig. 7: **a)** panoramica strato S1b (MOLP, PPL); la linea tratteggiata indica il contatto con S2d, la freccia rossa indica una fessura millimetrica; **b)** vescicole in un clasto pozzolanico con orli di reazione micrometrici (es. freccia gialla) (MOLP, XPL); **c)** matrice legante micritica con microinclusioni di dimensioni comprese tra 5 e 100 μm di colore bruno rossastro (es.: frecce gialle, alite) e plaghe di cristallizzazione microspartitiche (es. freccia rossa); **d)** foto SEM-BSE di un clasto carbonatico organogeno con indicata l'area analizzata (cerchio giallo; aragonite; spettro non riportato); **e)** foto SEM-BSE dello strato S1b con indicazione dell'area analizzata mediante SEM-EDS; rettangolo rosso: matrice carbonatata; rettangolo giallo: orlo dei reattivi della matrice al contatto con il clasto pozzolanico; rettangolo azzurro: orlo di reazione nel clasto pozzolanico; **f)** foto SEM-BSE dei punti analizzati effettuati dentro il clasto pozzolanico (Fig. 7e); aree grigio chiaro: k-feldspato; aree grigio scuro: albite (spettro non riportato); **g)** spettro SEM-EDS della matrice reagita del clasto pozzolanico nell'area indicata con il rettangolo azzurro in Fig. 7e; **h)** spettro SEM-EDS della matrice legante reagita nell'area indicata con il rettangolo giallo in Fig. 7e; **g)** spettro SEM-EDS della matrice legante carbonatata nell'area indicata con il rettangolo rosso in Fig. 7e; **e)** granulometria dell'aggregato dello strato S1b; I dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 198 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

3. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

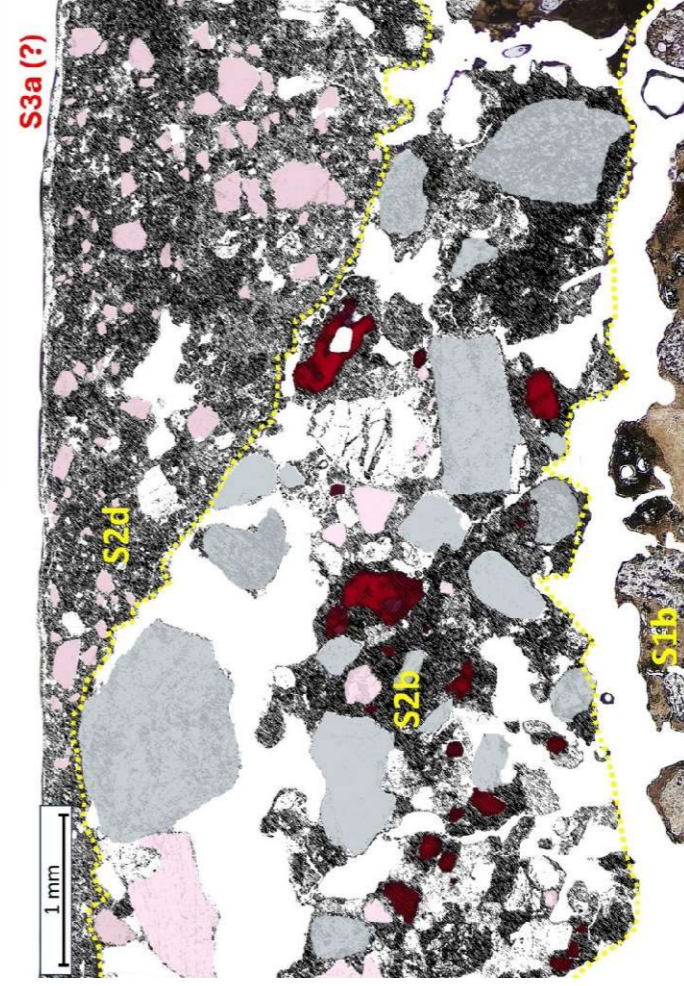


Fig. 8: rappresentazione schematica della stratigrafia del campione C2C basata sull'analisi di immagini di fotografie MOLP (Fig. 3a-3b) e sui risultati delle analisi composizionali. Per le caratteristiche dei singoli strati si veda la sezione 2 della presente scheda. S3: strati colore; S2: strati di finitura; S1: strato di arriccio (corpo). Il colore degli strati o dei costituenti è stato scelto per meglio evidenziare le caratteristiche composizionali e stratigrafiche del campione e pertanto non corrisponde al colore reale.

Il campione C2B rappresenta la stratigrafia intermedia (Fig. 8) del prospetto principale della Basilica. Si riconoscono almeno due interventi successivi comprendenti: i) strato di arriccio (S1b) e strato di finitura (S2b); ii) strato di finitura e strato opaco (strato di colore S3a?).

Strato di arriccio (S1b): Strato di arriccio (S1b): è composto da un aggregato arenaceo scarsamente classato costituito da clasti litologicamente eterogenei (clasti ofiolitici, clasti quarzitici, calcari marnosi, peliti, siltiti, clasti pozzolanici simili ai clasti individuati nello strato S2b) miscelato a un legante compatibile con una calce idraulica formulata.

Strati di finitura: i) **S2b:** è composto da un aggregato siltoso-arenaceo costituito, in ordine decrescente di abbondanza relativa, da: clasti di carbonati di Ca (calcite) e calcio-magnesio (dolomite), clasti di quarzo, clasti pozzolanici; l'aggregato è miscelato a una calce arenacea magnesiaca; ii) **S2d:** è composto da un aggregato di clasti prevalentemente carbonatici (calcite e dolomite) miscelati a una calce arenacea magnesiaca.

Strato opaco: S3a (?): strato opaco con tessitura colloforme, non meglio identificabile.

CAMPIONE C2C (pag. 1/4)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Est, colonna interna, zona alta del fusto. Il campione C2C rappresenta il frammento superiore del campione C2.

1. INTRODUZIONE E CARATTERISTICHE GENERALI

Il campione C2C (Fig. 1a-1e) presenta sette strati distinti (Fig. 2a-2b) comprendenti 3 strati di colore (S3d-S3b), 3 strati di finitura (S2f-S2d) e uno strato di arriccio (S1c; Fig. 2a-2b). Lo strato di colore S3d è conservato solo parzialmente in una parte del campione (Fig. 1d, 2b-2d).

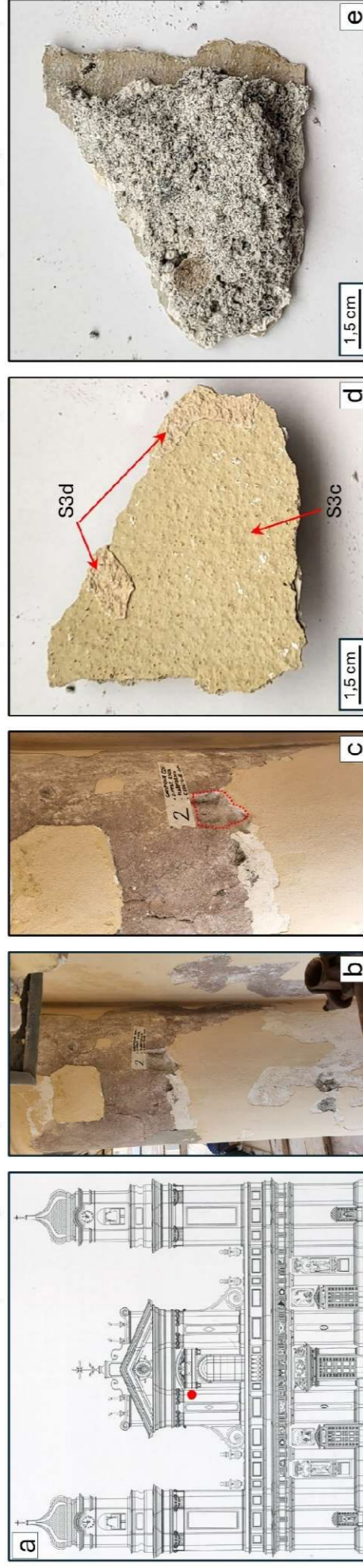


Fig. 1: a) posizione campione nel prospetto principale della Basilica; b) punto di prelievo del campione nella colonna; c) particolare del punto di prelievo del campione (tratteggio rosso); d) campione C2C (vista dall'alto); e) campione C2C (vista dal basso).

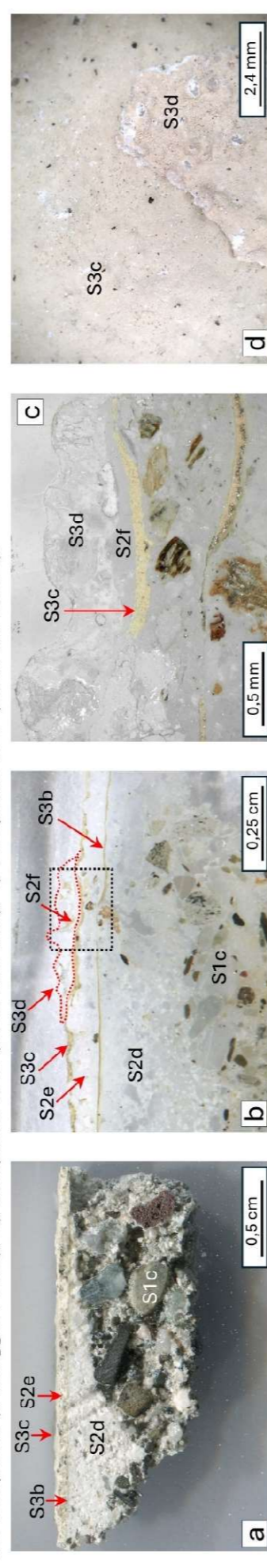


Fig. 2: a) sezione trasversale del campione C2C (con le frecce rosse sono indicati gli strati riconoscibili sul campione macroscopico); b) sezione sottile realizzata sul tassello di Fig. 2a (con le frecce rosse sono indicati gli strati riconoscibili; la linea tratteggiata rossa indica la porzione preservata degli strati S3d e S2f; il rettangolo tratteggiato nero indica la posizione dell'ingrandimento riportato in Fig. 2c); c) ingrandimento della Fig. 2b nell'area tratteggiata; d) particolare della superficie del campione nella zona in cui risulta preservata una porzione dello strato S3d.

L'analisi MOLP ha permesso di distinguere 8 strati (Fig. 3a-3d) essendo riconoscibile un ulteriore strato di colore alla base di S3b (denominato S3a; Fig. 3c-3d) non distinguibile sul campione macroscopico. Sono pertanto presenti: 4 strati di colore (S3d-S3a); 3 strati di finitura (S2f-S2d); e uno strato di arriccio (S1c; Fig. 3a-b).

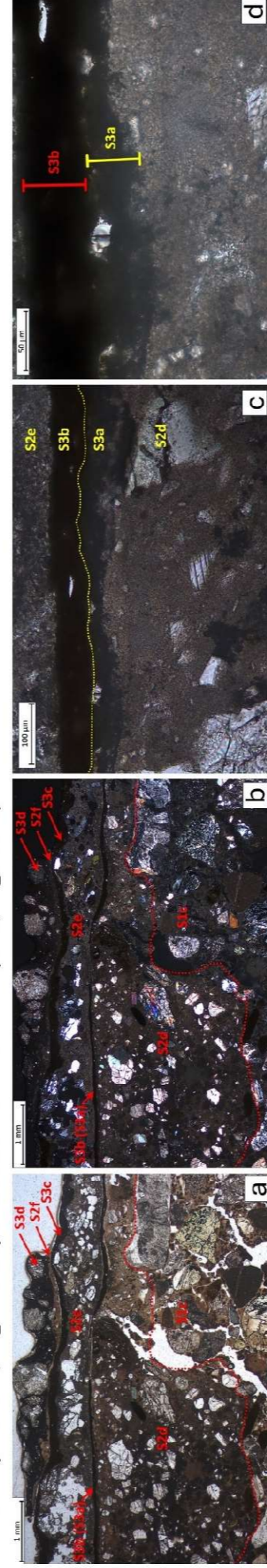


Fig. 3: a) Stratigrafia completa del campione C2C con indicazione degli strati riconoscibili (MOLP, PPL); lo strato S3a (indicato tra parentesi) non è visibile a questo ingrandimento (si veda Fig. 3c); b) stessa inquadratura della Fig. 3a (MOLP, XPL); c) particolare ingrandito in cui risultano distinguibili gli strati di colore S3b e S3a (la linea gialla indica il contatto tra gli strati; MOLP, PPL); d) particolare degli strati di colore S3b e S3a.

2. STRATIGRAFIA DI DETTAGLIO E RISULTATI ANALITICI

Lo strato S3d è uno strato di colore conservato solo parzialmente in chiazze centimetriche di morfologia irregolare (Fig. 4a-4b). Nelle parti in cui è conservato presenta spessore variabile tra 0,1 e 0,6 mm. Lo strato, di colore rosato (Munsell 7,5 YR 8/3) sul campione macroscopico (Fig. 2d), presenta una tessitura granulare con granuli arenacei, di dimensioni variabili tra 0,06 e 0,6 mm, prevalentemente costituiti da calcite e subordinatamente da quarzo, immersi in un legante omogeneo e otticamente opaco (Fig. 4a-4b). L'analisi SEM-EDS ha evidenziato inoltre che la matrice legante risulta compatibile con una calce magnesiaca comprendente una componente a biossido di Ti in concentrazioni modeste (Fig. 4c-4e). In base a questi risultati S3d rappresenta lo strato di colore più recente e risulta compatibile con una pittura organico-minerale a base di grassello di calce magnesiaca contenente anche un aggregato arenaceo granulare costituito da calcite e subordinato quarzo.

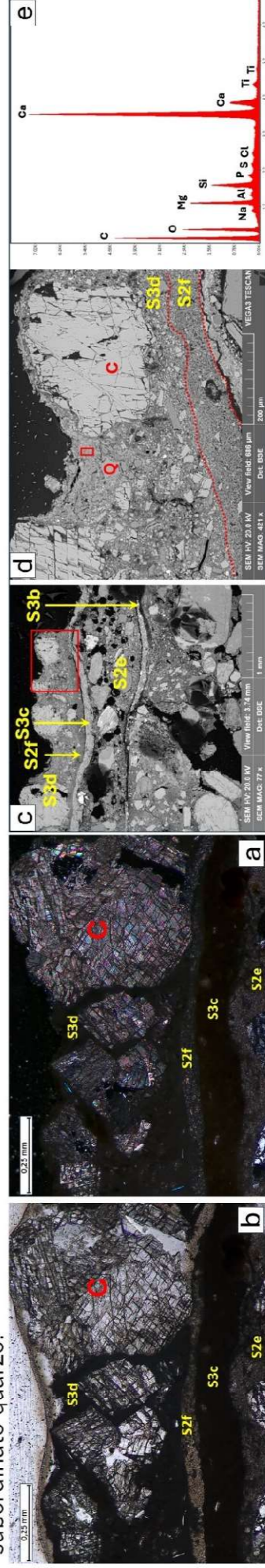


Fig. 4: a) Particolare dello strato S3d (MOLP, PPL) in cui risultano visibili i granuli arenacei di calcite (C); b) stessa inquadratura della Fig. 4a (MOLP, XPL); c) Stratigrafia della parte superficiale di C2C (Foto SEM-BSE; il rettangolo rosso indica la porzione ingrandita in Fig. 4d); d) particolare dello strato S3d (Foto SEM-BSE; il rettangolo rosso indica la porzione di matrice analizzata mediante SEM-EDS; C: calcite; Q: quarzo); e) spettro EDS relativo alla finestra analitica riportata in Fig. 4d.

CAMPIONE C2C (pag. 2/4)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Est, colonna interna, zona alta del fusto. Il campione C2C rappresenta il frammento superiore del campione C2.

Lo **strato S2f** è uno strato di finitura conservato solo alla base dello strato di colore S3d (Fig. 3a-3b, 4a-4d). Lo strato, di spessore variabile tra 0,03-0,15 mm, in MOLP appare di colore nocciola chiaro (Fig. 5a-5b) con tessitura omogenea micritica costituita da cristalli di carbonati di dimensioni variabili tra 1 e 4µm. Il contatto con lo strato superiore (S3d) è netto sebbene, in alcuni punti, lo strato di colore S3d penetri all'interno di S2f (Fig. 5a). L'analisi SEM EDS (Fig. 5c-5d) ha evidenziato una composizione compatibile con una calce magnesiaca.

Lo **strato S3c** è uno strato di colore di spessore variabile tra 0,05 e 0,15 mm. Lo strato, di colore giallo chiaro (Munsell 2.5 Y 8/3) sul campione macroscopico (Fig. 2d), in MOLP si presenta traslucido (Fig. 5b). L'analisi SEM-EDS ha evidenziato una tessitura microgranulare composta da granuli di calcite di dimensioni variabili tra 5 e 40 µm immersi in una matrice fine submicrometrica composta prevalentemente da ossidi di Ti e in misura minore di Fe (Fig. 5e). Risultano inoltre presenti contenuti elevati di silicio presumibilmente attribuibili ad una componente silossanica. In corrispondenza del contatto tra S3c e S2f è presente una microfessura con apertura micrometrica (circa 10 µm) parallela alla stratificazione (Fig. 5c). In base a questi risultati lo strato di colore S3c risulta compatibile con una pittura silossanica a base di ossidi di Ti e Fe (pigmentanti) e con una carica microgranulare costituita da calcite.

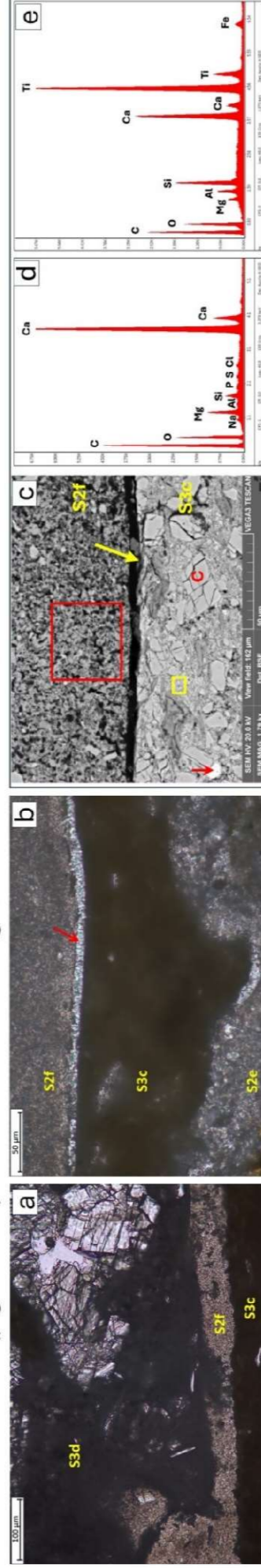


Fig. 5: **a)** Particolare degli strati S3d, S2f e S3c (MOLP, PPL); sono visibili alcune aree con penetrazione dello strato di colore S3d nello strato preparatorio S2f; **b)** Particolare degli strati S2f, S3c e S2e (MOLP, PPL); alla sommità di S3c è visibile una microfessura parallela alla stratificazione; **c)** Contatto tra gli strati S2f e S3c (Foto SEM-BSE); il rettangolo rosso indica la finestra analitica relativa allo spettro in Fig. 5d; il rettangolo giallo la finestra analitica relativa allo spettro di Fig. 5e; la freccia rossa corrisponde ad un granulo di ossido di Fe; la freccia gialla indica una microfessura parallela alla stratificazione al contatto tra i due strati; **d)** spettro EDS relativo alla finestra analitica indicata con il rettangolo rosso in Fig. 3c; **e)** spettro EDS relativo alla finestra analitica indicata con il rettangolo giallo in Fig. 3c;

Lo **strato S2e** è uno strato di finitura granulare (Fig. 6a-6b, 6d) costituito da una matrice legante e da un aggregato composto da due classi granulometriche distinte: (Fig. 6i): 1) arenacea (fine e media: 0,125 mm $\leq \phi < 0,5$ mm); 2) siltosa ($< 0,06$ mm). La classe arenacea è costituita prevalentemente da clasti quarzitici (quarzo monocristallino, quarziti, arenarie quarzose) angolosi e sub-angolosi con sfericità prevalentemente media e da subordinati clasti di micascisti e cristalli lamellari di miche (Fig. 6a-6b, 6d); la classe siltosa è costituita da una miscela di clasti monocristallini di talco (Fig. 6e-6g), calcite (Fig. 6e-6g) e quarzo (Fig. 6e), angolosi (quarzo e calcite) e sub-arrottondati (talco), con sfericità da alta a media e dimensioni omogenee (10-50 µm; Fig. 6e). La matrice legante è estesamente carbonatata ed è costituita da microcristalli di calcite di dimensioni comprese tra 5 e 10 µm (tessitura microspartita; Fig. 6c, 6e). La composizione chimica della matrice legante è compatibile con un legante calcico idraulizzato contenente anche additivi polimerici sintetici. Lo strato presenta una porosità medio-alta determinata da pori e cavità coalescenti oltre a vuoti poligonali dovuti al distacco di clasti. Al contatto con gli strati di colore superiore (S3c) ed inferiore (S3b) sono presenti microfessure (apertura 5-15 µm) parallele alla stratificazione che determinano un parziale scollamento (Fig. 6a, 6d-6e).

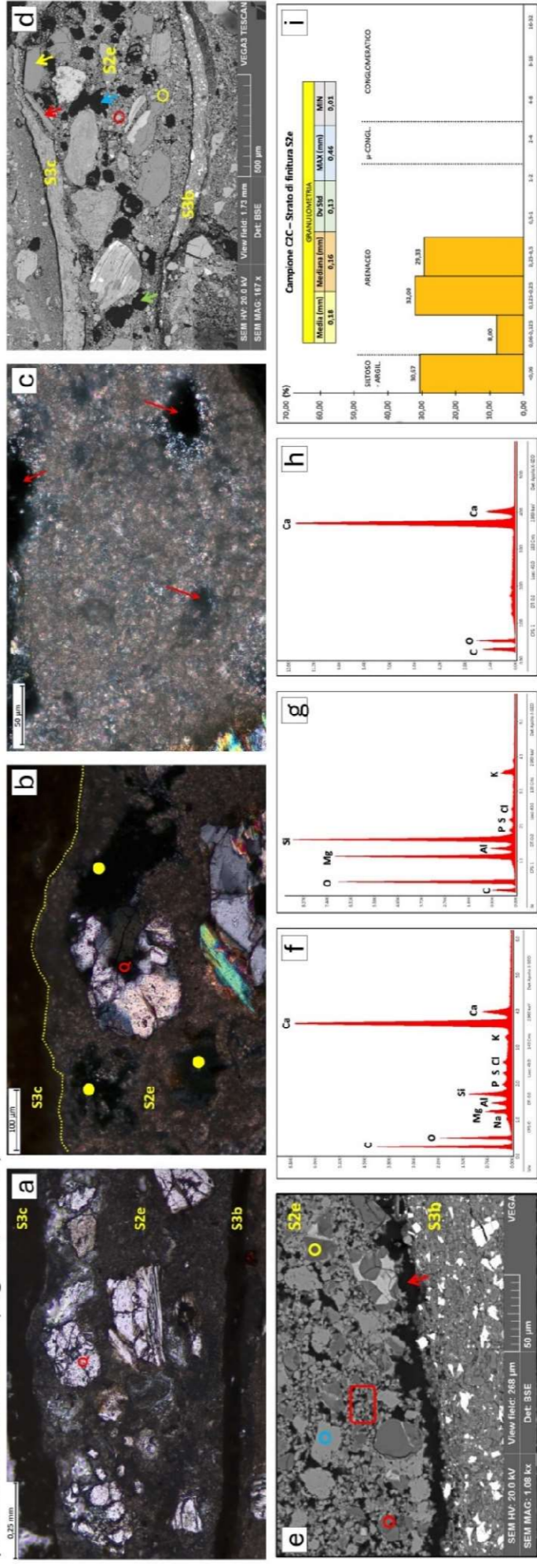


Fig. 6: **a)** Strato S2e e contatti con gli strati di colore S3c e S3b (MOLP, PPL); **Q:** clasti quarzitici; **b)** Particolare dello strato S2e (MOLP, XPL); **Q:** clasti quarzitici; la linea tratteggiata gialla indica il contatto con lo strato di colore S3c; i cerchi gialli indicano alcune lacune e pori); **c)** Particolare della matrice legante microspartita dello strato S2e (MOLP, XPL); le frecce rosse indicano alcune pori e lacune); **d)** componenti dello strato S2e e contatti con gli strati di colore soprastante e sottostante (foto SEM-BSE; freccia gialla: mica; freccia azzurra: quarzo; freccia azzurra: lacuna con pori coalescenti; freccia verde: poro circolare; cerchio rosso microgranulo di calcite; cerchio giallo: microgranulo di quarzo); **e)** particolare ingrandito dello strato S2e con indicate le aree analizzate mediante SEM-EDS (foto SEM-BSE); rettangolo rosso: finestra analitica nella matrice legante (spettro in Fig. 6f); cerchio giallo; punto di analisi in un cristallo di talco (spettro in Fig. 6g); cerchio azzurro: punto di analisi in un cristallo di calcite (spettro in Fig. 6h); cerchio rosso: punto di analisi in un cristallo di quarzo (spettro non riportato); freccia rossa: microfessura al contatto tra gli strati S2e e S3b; **f)** spettro SEM-EDS della matrice legante nell'area indicata con il rettangolo rosso in Fig. 6e; **g)** spettro SEM-EDS del cristallo di talco indicato con il cerchio rosso in Fig. 6e; **h)** spettro SEM-EDS del cristallo di talco indicato con il cerchio azzurro in Fig. 6e; **i)** granulometria dell'aggregato dello strato S2e; i dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 84 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

CAMPIONE C2C (pag. 3/4)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Est, colonna interna, zona alta del fusto. Il campione C2C rappresenta il frammento superiore del campione C2.

Lo **strato S3b** è uno strato di colore di spessore variabile tra 0,06 e 0,1 mm. Lo strato, di colore tortora chiaro (Munsell 10 YR 8/2) sul campione macroscopico (freccia nera in Fig. 7a), in MOLP si presenta da traslucido a opaco (Fig. 7b). L'analisi SEM-EDS ha evidenziato una tessitura microgranulare composta da granuli di solfato di Ba (Fig. 7c, 7e) di dimensioni variabili tra 1 e 20 µm immersi in una matrice fine submicrometrica composta prevalentemente da quarzo e calcite, con tenori subordinati di Mg, Al, Ti e Fe (Fig. 7c, 7d) attribuibili ad eventuali additivi micronizzati (frammenti silicatici, biossido di titanio, ossidi di Fe). L'elevato contenuto di zolfo e bario visibili nello spettro di Fig. 7d è da attribuirsi ai granuli di solfato di Ba. In base a questi risultati lo strato di colore S3b risulta compatibile con una pittura a base di calce con una carica di solfati di Ba e subordinatamente ossidi di Ti e pigmenti a base di ossidi di Fe.

Lo **strato S3a**, è uno strato di colore presente in modo discontinuo (Fig. 7a, 8a); dove è conservato, presenta spessore variabile tra 0,01 e 0,05 mm. Lo strato, di colore giallo ocreo (Munsell 2.5 Y 7/6) sul campione macroscopico (freccia rossa in Fig. 7a), in MOLP si presenta opaco (Fig. 7b). L'analisi SEM-EDS ha evidenziato una tessitura colloforme (Fig. 7b, 7c). L'analisi SEM-EDS (spettro non riportato) ha rilevato solo la presenza di carbonio con contenuti in tracce di Cl, Ti, Cr e Fe. In base a queste evidenze analitiche è presumibile che si tratti di una pittura sintetica (non meglio caratterizzabile con le tecniche utilizzate) con pigmenti a base di Fe e Cr e carica a base di Ti. Il contatto con lo strato di finitura S2d è sfumato e in molti punti lo strato di colore penetra nello strato di finitura (Fig. 7b).

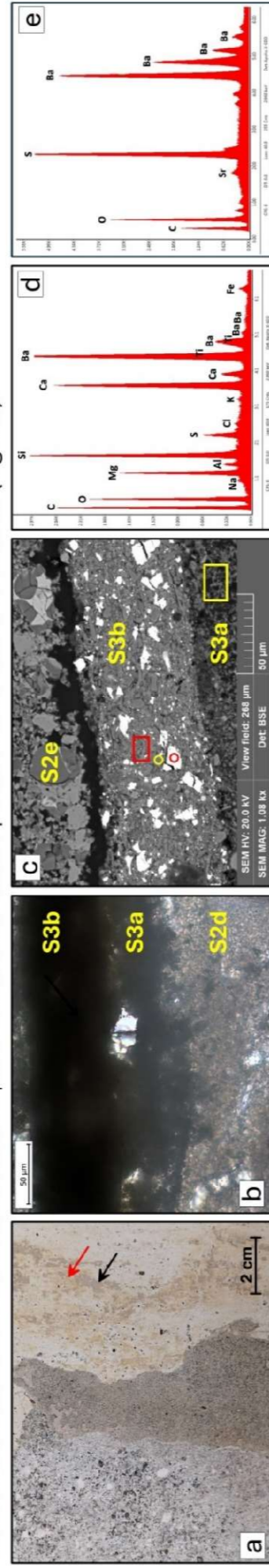


Fig. 7: a) strati di colore S3a (freccia rossa) e S3b (freccia nera) nella zona di campionamento del campione C2C; b) particolare degli strati S3b, S3a e S2d (MOLP, PPL); sono visibili alcune aree con penetrazione dello strato di colore S3a nello strato preparatorio S2d; c) particolare degli strati di colore S3b e S3a nella zona in cui sono state effettuate le analisi chimiche dei costituenti: rettangolo rosso: finitura analitica sulla matrice fine dello strato S3b (spettro in Fig. 7d); cerchio rosso: carica granulare di solfato di Ba (spettro in Fig. 7e); cerchio giallo: quarzo (spettro non riportato); rettangolo giallo: finestra analitica sullo strato S3a (spettro non riportato); d) spettro EDS relativo alla finestra analitica indicata con il rettangolo rosso in Fig. 7c; e) spettro EDS relativo al punto analisi indicato con il cerchio rosso in Fig. 7c.

Lo **strato S2d** è uno strato di finitura granulare (Fig. 8a-8c) costituito da una matrice legante e da un aggregato siltoso-arenaceo scarsamente classato (Fig. 8e). L'aggregato è costituito pressoché esclusivamente da clasti angolosi di carbonati di Ca (calcite) e calcio-magnesio (dolomite). La matrice legante è estesamente carbonatata ed è costituita da microcristalli di calcite con tessitura micritica ($\phi < 4 \mu\text{m}$), con plaghe di cristallizzazione con tessitura microspartita ($4 < \phi < 10 \mu\text{m}$; Fig. 8b). Sono inoltre comunemente presenti orli di cristallizzazione microspartiti lungo il perimetro dei clasti di calcite e dolomite (Fig. 8b). La composizione chimica magnesio-calcica (Fig. 8d), unitamente alla presenza di aree di colore bruno scuro ("fantasmi di idromagnesite" dovuti alla carbonatazione parziale dell'idrossido di Mg; Fig. 8b), suggerisce l'utilizzo di una calce area magnesiaca. L'eterogeneità dello spessore dello strato (0,3-3,5 mm; Fig. 2a) suggerisce che questo strato di rifinitura sia stato applicato su una superficie ad elevata scabrosità. L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è in generale basso (circa 20%; Fig. 8a). La porosità è in generale molto bassa ($< 20\%$). L'adesione con lo strato superiore è buona (Fig. 8a) mentre il contatto con lo strato inferiore è spesso marcato dalla presenza di microfessure che si propagano parallelamente al contatto tra gli strati (Fig. 3a). Nella parte superiore lo strato di finitura S3d è a contatto diretto con S3a o, dove questo è mancante con S3b (Fig. 8a).

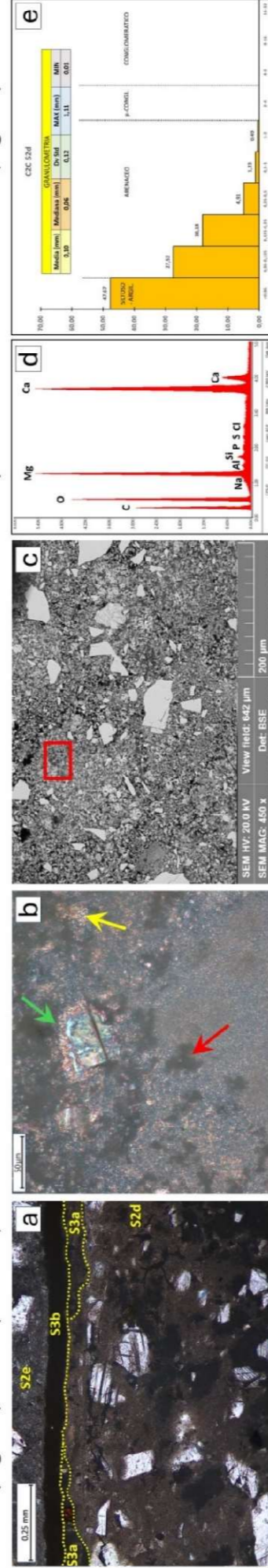


Fig. 8: a) Strato S2d e contatti con gli strati di colore S3a e S3b (MOLP, PPL); la linea tratteggiata gialla indica i contatti tra gli strati; b) Particolare della matrice legante micritica con plaghe (freccia gialla) e orli di cristallizzazione (freccia verde) microspartiti; sono visibili numerose aree di colore bruno scuro (freccia rossa) con morfologia tondeggianti e irregolare (fantasmi di idromagnesite); c) FOTO SEM-BSE dello strato S2d con indicazione dell'area analizzata (rettangolo rosso) mediante SEM-EDS; d) spettro SEM-EDS della matrice legante nell'area indicata con il rettangolo rosso in Fig. 8c; e) granulometria dell'aggregato dello strato S2d; i dati sono riferiti alla dimensione massima del ciasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 300 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

CAMPIONE C2C (pag. 4/4)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Est, colonna interna, zona alta del fusto. Il campione C2C rappresenta il frammento superiore del campione C2.

Lo **strato S1c** è uno strato di corpo (arriccio) granulare (Fig. 9a-9b, 9e) costituito da una matrice legante e da un aggregato arenaceo scarsamente classato (da molto fine a molto grossolano) con quantità subordinate di clasti conglomeratici (Fig. 9f). L'aggregato è costituito da clasti prevalentemente angolosi e subangolosi litologicamente eterogenei comprendenti basalti, serpentiniti, calcari e marne, peliti, siltiti e diaspri, arenarie quarzose e quarzoso-micaceo-feldspatiche. La matrice legante presenta una carbonatazione eterogenea con numerose aree non carbonatate (o debolmente carbonatate) che in MOLP appaiono come chiazze brunastre diffuse nella matrice carbonatata micritica (cristalli < 4 µm; Fig. 9d). Sono visibili diffuse impurità, di dimensioni comprese tra 5 e 30 µm, di colore grigio-nerastro e bruno rossastro (Fig. 9d), che rappresentano relitti di clinker (rispettivamente alite e belite). La composizione chimica della matrice è magnesio-calcica con contenuti subordinati e costanti di Si e Al. Lo spessore dello strato non è determinabile perché si sviluppa dal contatto con S2d fino al limite inferiore del campione. Il contatto con S2d è fortemente irregolare e ondulato (Fig. 9c) suggerendo la superficie dello strato era fortemente scabrosa al momento dell'applicazione dello strato di finitura S2d. L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è in generale medio (circa 30-40%; Fig. 9a-9b). La porosità primaria (pori di degassazione e microfessure da ritiro; Fig. 9e) è in generale bassa (<< 20%). Tuttavia la porosità complessiva è media (20-30%) a causa di diffuse fessurazioni secondarie con apertura millimetrica distribuite in particolare in corrispondenza del contatto con lo strato S2d. A causa di queste fessure l'adesione con lo strato superiore è scarsa.

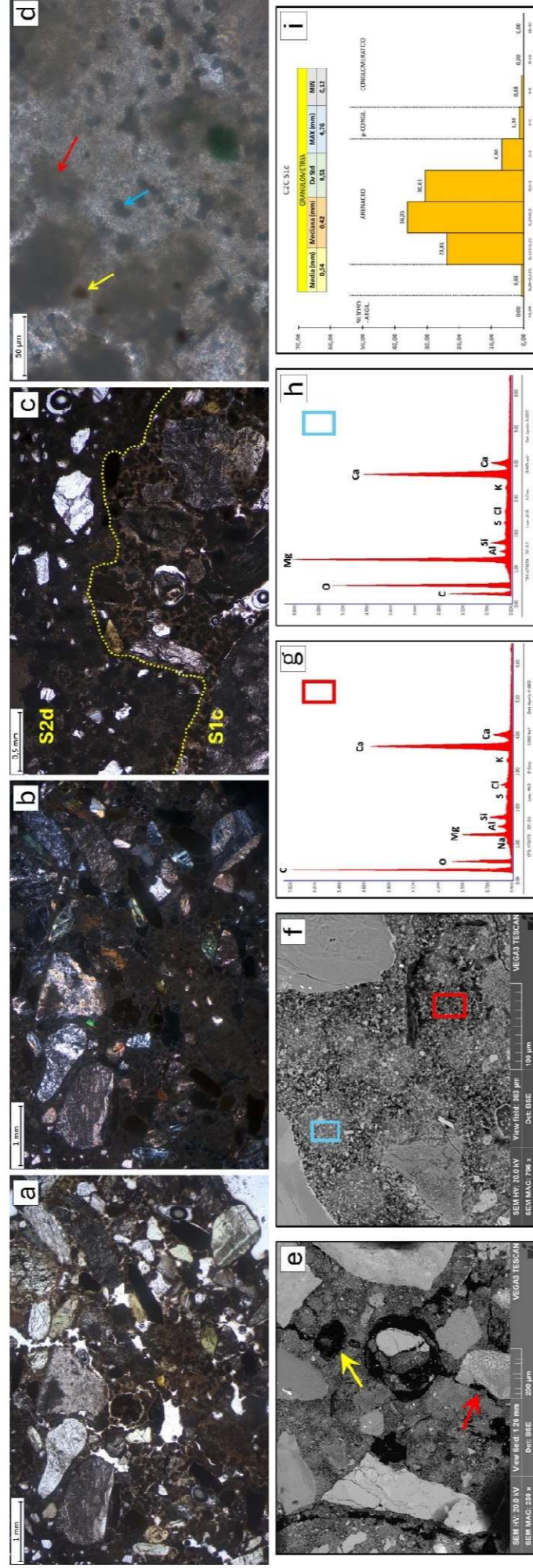


Fig. 9: **a)** panoramica strato S1c (MOLP, PPL); **b)** stessa inquadratura della Fig. 9a (MOLP, XPL); **c)** particolare dello strato S1c al contatto con lo strato S2d (MOLP, PPL); **d)** matrice legante micritica con: i) aree bruno scure sfumate arricchite in idrossidi Mg (es.: freccia rossa; Fig. 9h) e rappresentative di una carbonatazione non completa, ii) aree di dimensioni comprese tra 5 e 30 µm e di colore grigio-nerastro (es.: freccia azzurra) e bruno rossastro (es.: freccia gialla) rappresentative di relitti di clinker (rispettivamente alite e belite); **e)** foto SEM-BSE dello strato S1c; sono evidenti alcuni micropori circolari di degassazione (es.: freccia gialla) e alcune microfessure da ritiro al contatto matrice legante clasti (es.: freccia rossa); **f)** foto SEM-BSE della matrice legante dello strato S1c con indicazione delle aree analizzate mediante SEM-EDS; rettangolo rosso: matrice carbonatata; rettangolo azzurro: matrice con carbonatazione non completa (aree scure indicate con la freccia rossa in Fig. 9d); **g)** spettro SEM-EDS della matrice legante nell'area indicata con il rettangolo rosso in Fig. 9f; **h)** spettro SEM-EDS della matrice legante nell'area indicata con il rettangolo azzurro in Fig. 9f; **i)** granulometria dell'aggregato dello strato S1c; i dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 147 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

3. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

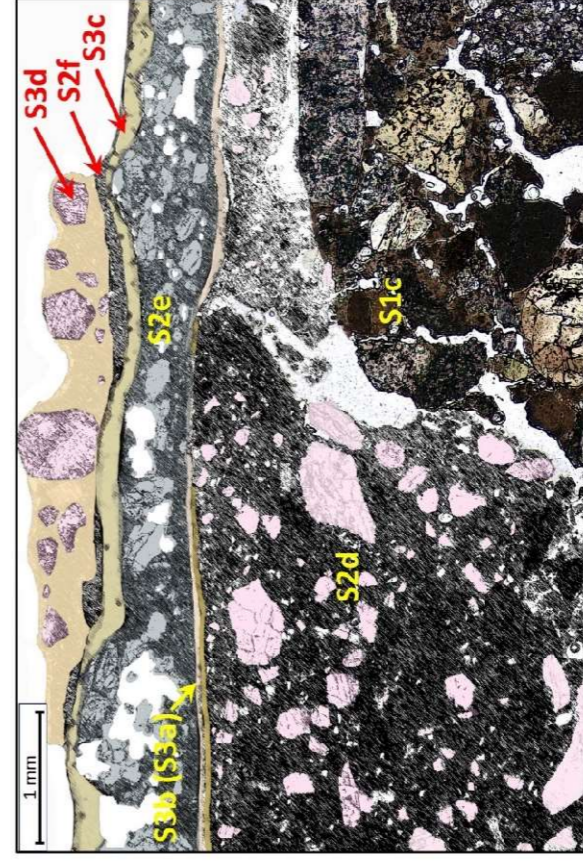


Fig. 10: rappresentazione schematica della stratigrafia del campione C2C basata sull'analisi di immagine di fotografie MOLP (Fig. 3a-3b) e sui risultati delle analisi composizionali. Per le caratteristiche dei singoli strati si veda la sezione 2 della presente scheda. S3: strati colore; S2: strati di finitura; S1: strato di arriccio (corpo). Il colore degli strati o dei costituenti è stato scelto per meglio evidenziare le caratteristiche composizionali e stratigrafiche del campione e pertanto non corrisponde al colore reale.

Il campione C2C rappresenta la stratigrafia superficiale e intermedia (Fig. 10) del prospetto principale della Basilica. Il campione comprende uno strato di arriccio (S1c) sopra il quale si riconoscono almeno 3 interventi successivi comprendenti ognuno uno strato di finitura e uno strato di colore (S2d-S3a; S2e-S3c; S2f-S3d). In questa sequenza stratigrafica risulta anche evidente un intervento in cui un nuovo strato di colore (S3b) è applicato direttamente sul preesistente (S3a) senza l'applicazione di alcuna imprimitura (finitura). Dove lo strato di colore S3a non è conservato lo strato S3b è a contatto diretto con lo strato di finitura S2d.

Strato di arriccio (S1c): è composto da un aggregato arenaceo scarsamente classato miscelato ad un legante compatibile con un cemento di tipo Portland.

Strati di finitura: i) S2d: è composto da un aggregato di clasti prevalentemente carbonatici (calcite e dolomite) miscelati a una calce aerea magnesiaca; ii) S2e: è composto da un aggregato di clasti arenacei quarzifici e di clasti siltosi silicatici e carbonatici (comprendenti quarzo, fillosilicati di Mg, calcite) miscelati a un legante calcico idraulicizzato, contenente anche additivi polimerici sintetici; iii) S2f è uno strato non granulare compatibile con una calce magnesiaca.

Strati di colore: i) S3a: colore giallo ocra, tessitura colloforme, composizione compatibile con una pittura sintetica polimerica con carica a base di ossidi Ti e pigmenti a base di ossidi di Fe e Cr; ii) S3b: colore tortora chiaro, tessitura microgranulare, composizione compatibile con una pittura a calce con cariche a base di solfati di Ba e ossidi di Ti e pigmento a base di ossidi di Fe; iii) S3c: colore giallo chiaro, tessitura microgranulare, composizione compatibile con una pittura silossanica a base di ossidi di Ti e Fe (pigmentanti) e con una carica microgranulare costituita da calcite; iv) S3d: colore rosato, tessitura granulare, composizione compatibile con una pittura organico-minerale a base di grassello di calce magnesiaca contenente anche un aggregato arenaceo granulare costituito da calcite e subordinato quarzo.

CAMPIONE C3A (pag. 1/2)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Est, cornice posta tra arco e architrave. Il campione C3A è rappresentativo di tre frammenti.

1. INTRODUZIONE E CARATTERISTICHE GENERALI

Il campione C3A (Fig. 1a-1d) presenta cinque strati distinti (Fig. 2a-d) comprendenti 2 strati di colore (S3c-S3b), 2 strati di finitura (S2d, S2e) e uno strato di arriccio (S1c). Gli strati di colore S3c e S3b sono conservati solo parzialmente in una parte del campione (Fig. 1c, 2c-2d). Gli strati di colore (S3c, S3b) e lo strato di finitura (S2e) non si sono conservati durante il sezionamento (Fig.2a-b) e non sono visibili in MOLP (Fig. 3a, 4a).

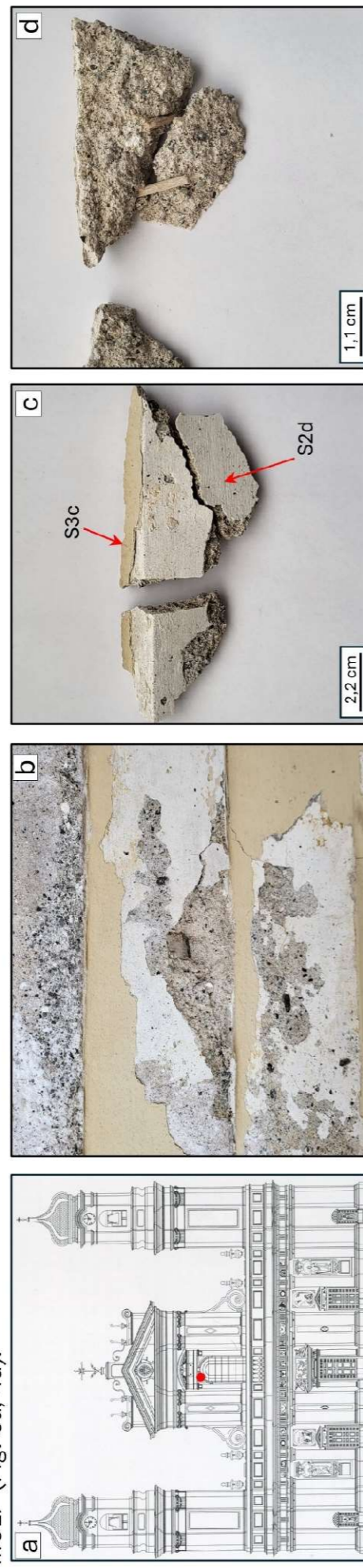


Fig. 1: **a)** posizione campione nel prospetto principale della Basilica; **b)** punto di prelievo del campione nella sezione del muro; **c)** campione C3A (vista dall'alto); **e)** campione C3A (vista dal basso).

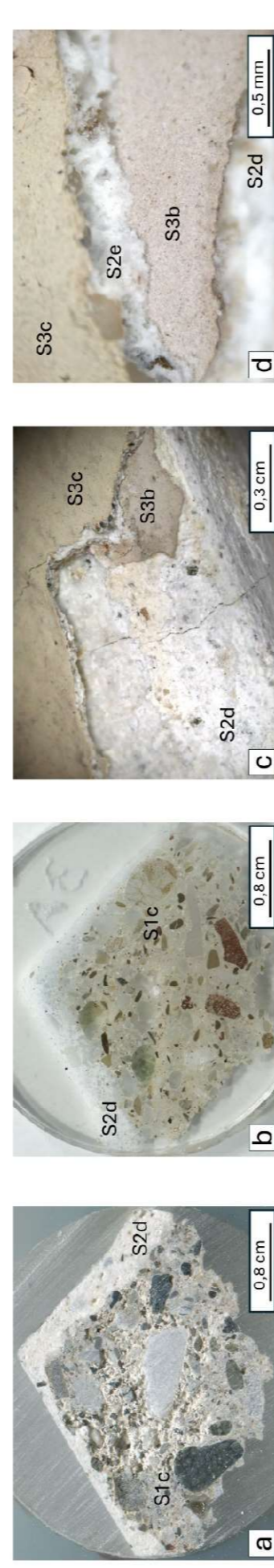


Fig. 2: **a)** sezione trasversale del campione C3A (sono indicati gli strati visibili dopo il sezionamento); **b)** sezione sottile realizzata sul tassello di Fig. 2a (sono indicati gli strati visibili dopo il sezionamento); **c)** particolare della superficie del campione macroscopico nella zona in cui risulta preservata una porzione degli strati S3c, S3b; **d)** ingrandimento della superficie del campione macroscopico nella zona in cui risulta preservata una porzione degli strati S3c, S2e, S3b.

2. STRATIGRAFIA DI DETTAGLIO E RISULTATI ANALITICI

Lo **strato S2d** è uno strato di finitura granulare (Fig. 3a-3c) costituito da una matrice legante e da un aggregato siltoso-arenaceo: (Fig. 3e). L'aggregato è costituito pressoché esclusivamente da clasti angolosi di carbonati di Ca (calcite) e calcio-magnesio (dolomite). La matrice legante è estesamente carbonatata ed è costituita da microcristalli di calcite con tessitura micritica ($\phi < 4 \mu\text{m}$), con plaghe di cristallizzazione con tessitura microspartita ($4 < \phi < 10 \mu\text{m}$; Fig. 3b). La composizione chimica magnesio-calcica (Fig. 3c-d), unitamente alla presenza di aree di colore bruno scuro ("fantasmi di idromagnesite" dovuti alla carbonatazione parziale dell'idrossido di Mg; Fig. 3b), suggerisce l'utilizzo di una calce area magnesiaca. L'eterogeneità dello spessore dello strato (0,4-2,8 mm; Fig. 3a) suggerisce che questo strato di rifinitura sia stato applicato su una superficie ad elevata scabrosità. L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è in generale basso (circa 20%; Fig. 3a). La porosità è in generale molto bassa ($< 20\%$). Il contatto con lo strato inferiore è spesso marcato dalla presenza di fessure che si propagano parallelamente al contatto tra gli strati (Fig. 3a).

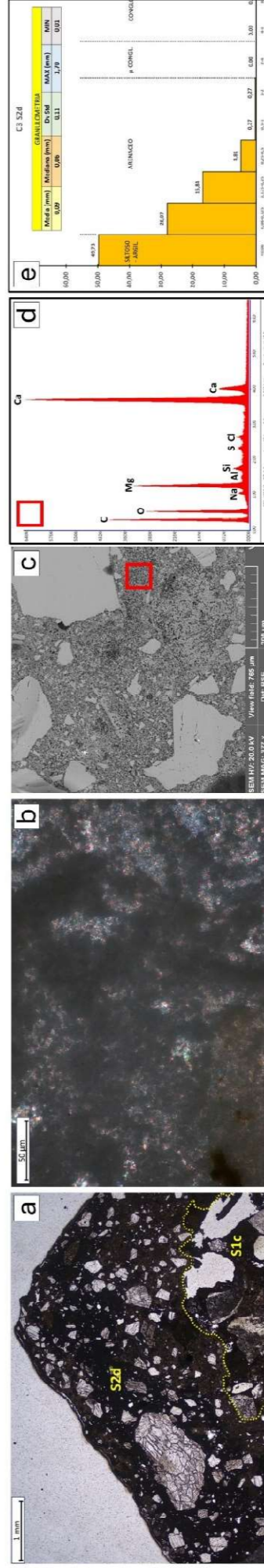


Fig. 3: **a)** Strato S2d e contatto con lo strato di arriccio S1c (MOLP, PPL; la linea tratteggiata gialla indica il contatto tra gli strati); **b)** Particolare della matrice micritica con plaghe di cristallizzazione microspartite (freccia gialla); sono visibili numerose aree di colore bruno-scuro (freccia rossa) con morfologia tondeggianti e irregolare (fantasmi di idromagnesite); **c)** FOTO SEM-BSE dello strato S2d con indicazione dell'area analizzata (rettangolo rosso) mediante SEM-EDS; **d)** spettro SEM-EDS della matrice legante nell'area indicata con il rettangolo rosso in Fig. 3c; **e)** granulometria dell'aggregato dello strato S2d; I dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 300 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

CAMPIONE C3A (pag. 2/2)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Est, cornice posta tra arco e architrave. Il campione C3A è rappresentativo di tre frammenti.

Lo **strato S1c** è uno strato di corpo (arriccio) granulare (Fig. 4a-b, 4e-f) costituito da una matrice legante e da un aggregato arenaceo scarsamente classato (da molto fine a molto grossolano) con quantità subordinate di clasti siltosi e conglomeratici (Fig. 4i). L'aggregato è costituito da clasti prevalentemente angolosi e subangolosi litologicamente eterogenei comprendenti basalti, serpentiniti, calcari e marne, peliti, siltiti e diaspri, arenarie quarzose e quarzoso-micaceo-feldspatiche, laterizi (Fig.4f). La matrice legante presenta una carbonatazione eterogenea con numerose aree non carbonatate (o debolmente carbonatate) che in MOLP appaiono come chiazze brunastre diffuse nella matrice carbonatata micritica (cristalli < 4 µm; Fig. 4c). Sono visibili diffuse impurità, di dimensioni comprese tra 5 e 30 µm, di colore grigio-nerastro e bruno rossastro (Fig. 4c), che rappresentano relitti di clinker (rispettivamente alite e belite) (Fig. 4e). La composizione chimica della matrice è magnesio-calcica con contenuti subordinati e costanti di Si e Al (Fig. 4d, 4g). Lo spessore dello strato non è determinabile perché si sviluppa dal contatto con S2d fino al limite inferiore del campione. Il contatto con S2d è fortemente irregolare e ondulato (Fig. 4a-b) suggerendo la superficie dello strato era fortemente scabrosa al momento dell'applicazione dello strato di finitura S2d. L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è in generale medio (circa 35-40%; Fig. 4a-4b). La porosità primaria è in generale bassa (<< 20%). Tuttavia la porosità complessiva è media (20-30%) a causa di diffuse fessurazioni secondarie con aperture millimetrica distribuite in particolare in corrispondenza del contatto con lo strato S2d. A causa di queste fessure l'adesione con lo strato superiore è scarsa (Fig 3a, 4a-b).

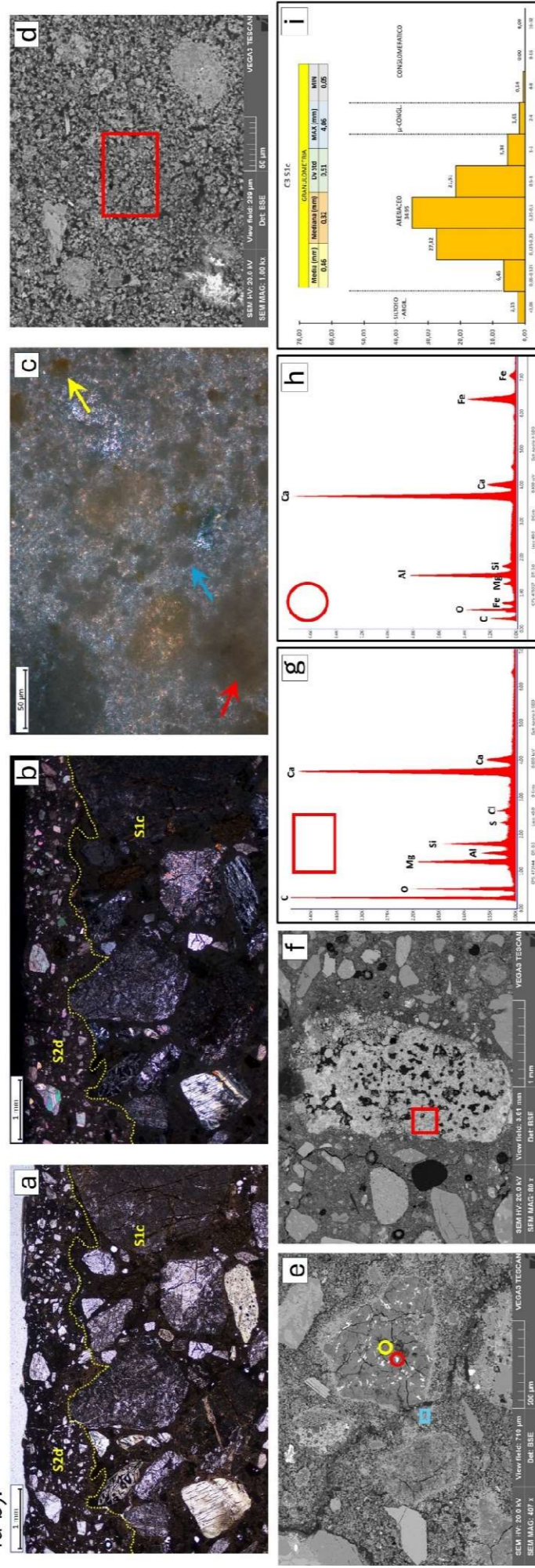


Fig. 4: a) panoramica strato S1c (MOLP, PPL); la linea tratteggiata gialla indica il contatto tra gli strati; b) stessa inquadratura della Fig. 4a (MOLP, XPL); la linea tratteggiata gialla indica il contatto tra gli strati; c) matrice legante micritica con: i) aree bruno scure sfumate arricchite in idrossidi Mg (es.: freccia rossa;) e rappresentative di una carbonatazione non completa, ii) aree di dimensioni comprese tra 5 e 30 µm e di colore grigio-nerastro (es.: freccia azzurra) e bruno rossastro (es.: freccia gialla) rappresentative di relitti di clinker (rispettivamente alite e belite); d) foto SEM-BSE della matrice legante dello strato S1c con indicazione delle aree analizzate mediante SEM-EDS; rettangolo rosso: matrice cristallizzata; e) foto SEM-BSE di un relitto di clinker (fig. 4c) con indicazione delle aree analizzate mediante SEM-EDS; rettangolo azzurro: matrice carbonata presso l'orlo di reazione (spettro non riportato); cerchio giallo: matrice (argilla magnesiaca) del clasto (spettro non riportato); cerchio rosso: spettro riportato in fig.4h; f) foto SEM-BSE di un laterizio con indicazione delle aree analizzate mediante SEM-EDS; rettangolo rosso: matrice (argilla magnesiaca, spettro non riportato); g) spettro SEM-EDS della matrice legante nell'area indicata con il rettangolo rosso in Fig. 4d; h) spettro SEM-EDS dell'area indicata con il cerchio rosso in Fig. 4e; i) granulometria dell'aggregato dello strato S1c; I dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 186 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

3. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

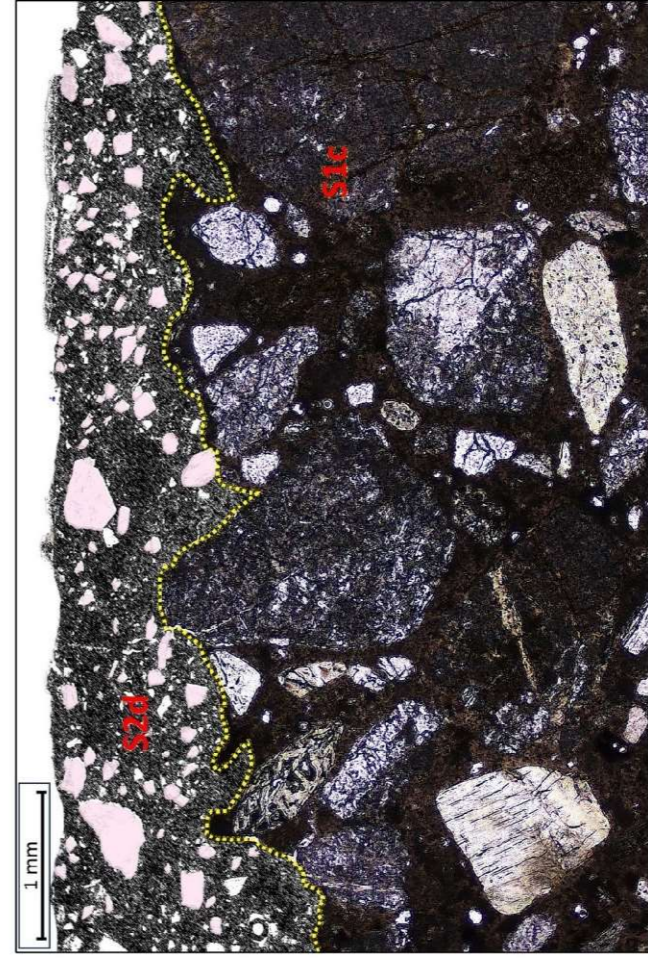


Fig. 5: rappresentazione schematica della stratigrafia del campione C3A basata sull'analisi di immagine di fotografie MOLP (Fig. 4a-b) e sui risultati delle analisi composizionali. Per le caratteristiche dei singoli strati si veda la sezione 2 della presente scheda. S2: strato di finitura; S1: strato di arriccio (corpo). Il colore degli strati o dei costituenti è stato scelto per meglio evidenziare le caratteristiche composizionali e stratigrafiche del campione e pertanto non corrisponde al colore reale.

Il campione C3A rappresenta la stratigrafia intermedia (Fig. 5) del prospetto principale della Basilica. Il campione comprende uno strato di arriccio (**S1c**) sopra il quale si riconoscono almeno 2 interventi successivi comprendenti ognuno uno strato di finitura e uno strato di colore (**S2d-S3a; S2e-S3c**). In questa sequenza stratigrafica risulta anche evidente un intervento in cui un nuovo strato di colore (**S3b**) è applicato direttamente sul preesistente (**S3a**) senza l'applicazione di alcuna imprimitura (finitura). Gli strati di colore S3a, S3b, S3c e lo strato di finitura S2e non sono conservati a seguito del sezionamento.

Strato di arriccio (S1c): è composto da un aggregato arenaceo scarsamente classato miscelato ad un legante compatibile con un cemento di tipo Portland.

Strato di finitura (S2d): è composto da un aggregato di clasti prevalentemente carbonatici (calcite e dolomite) miscelati a una calce aerea magnesiaca.

CAMPIONE C4A (pag. 1/2)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Est, parte centrale e aggettante del fregio posto tra architrave e frontone.

1. INTRODUZIONE E CARATTERISTICHE GENERALI

Il campione C4A rappresenta il frammento superiore del campione C4. Il campione (Fig. 1a-1e) presenta 2 strati distinti (Fig. 2a-b): strato di finitura (S2y); strato di arriccio (S1y). Gli strati sono conservati in tutto il campione senza soluzione di continuità.

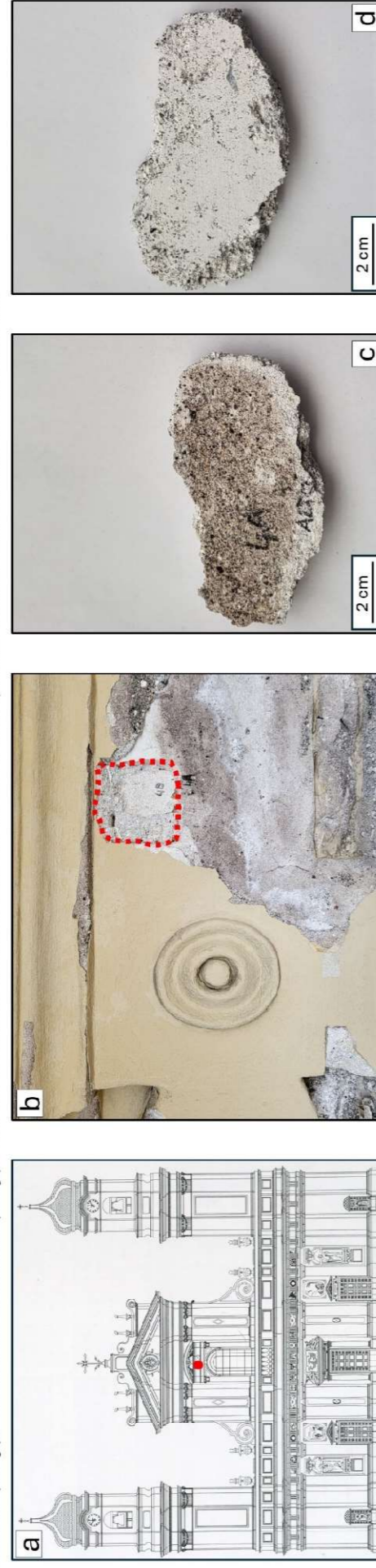


Fig. 1: a) posizione campione nel prospetto principale della Basilica; b) punto di prelievo; c) campione C4A (vista dall'alto); d) campione C4A (vista dal basso).

L'analisi MOLP ha confermato la presenza di 2 strati (Fig. 2c-2d); strato di finitura (S2y; Fig. 2c-2d); strato di arriccio (S1y; Fig. 2c-2d).

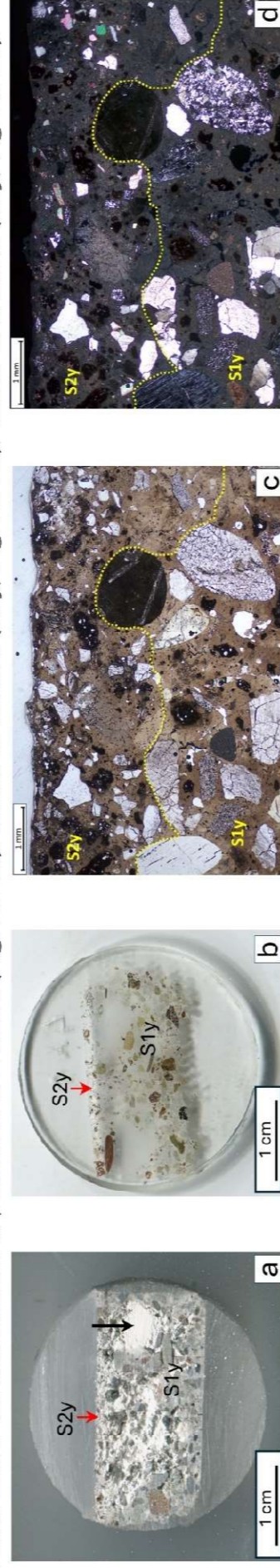


Fig. 2: a) sezione trasversale con indicati gli strati riconoscibili sul campione macroscopico; la freccia nera indica un calcinarole; b) sezione sottile realizzata sul tassello di Fig. 2a con indicati gli strati riconoscibili; c) stratigrafia completa del campione C4A con indicazione degli strati riconoscibili (MOLP, PPL); d) stessa inquadratura della Fig. 2c (MOLP, XPL);

2. STRATIGRAFIA DI DETTAGLIO E RISULTATI ANALITICI

Lo strato S2y è uno strato di finitura granulare (Fig. 3a) costituito da una matrice legante e da un aggregato siltoso-arenaceo: (Fig. 3e). L'aggregato è costituito, in ordine decrescente di abbondanza relativa, da: i) clasti angolosi e sub-angolosi di carbonati di Ca (calcite) e calcio-magnesio (dolomite); ii) clasti angolosi di quarzo; iii) clasti da sub-angolosi a sub-arrotolati caratterizzati da porosità diffusa, sporadici fenocristalli di leucite e numerosi microcristalli scheletrici (materiali pozzolanici; Fig. 3b-3c). I materiali pozzolanici (presumibilmente pozzolana rossa), rossastri sul campione macroscopico, in MOLP risultano di colore rosso molto scuro (quasi opachi) ad eccezione delle porzioni porose e cristalline (Fig.3b-3c). Il perimetro di questi clasti e le porzioni vescicolari sono lineate da orli di reazione micrometrici concentrici costituiti da silicati e alluminio di calcio (Fig. 3d). La matrice legante in MOLP appare di colore nocciola chiaro con diffuse chiazze grigio-nerastre e microinclusioni rossastre (Fig. 3e) attribuibili a fasi allumino-silicatiche (alite, belite, ferrite). La tessitura è colloforme con ampie aree micritiche concentrate in particolare attorno ai clasti pozzolanici (Fig. 3f). La composizione chimica magnesio-calce (Fig. 3g-3h), unitamente alla presenza delle diffuse fasi (Fig. 3e) di neoformazione allumino-silicatiche suggerisce l'utilizzo di una calce aerea magnesiaca idraulizzata con materiali pozzolanici. Lo spessore dello strato è eterogeneo (0,7-1,8 mm; Fig. 2c-2d, 3a) e il contatto con lo strato sottostante è netto, coeso e ondulato. L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è medio-basso (20-30%), sebbene siano presenti nuvole a maggiore concentrazione di clasti (Fig. 2c-2d). La porosità è in generale bassa (<20%) determinata da micropori sia tondeggianti che di forma irregolare e locali microfessurazioni da ritiro.

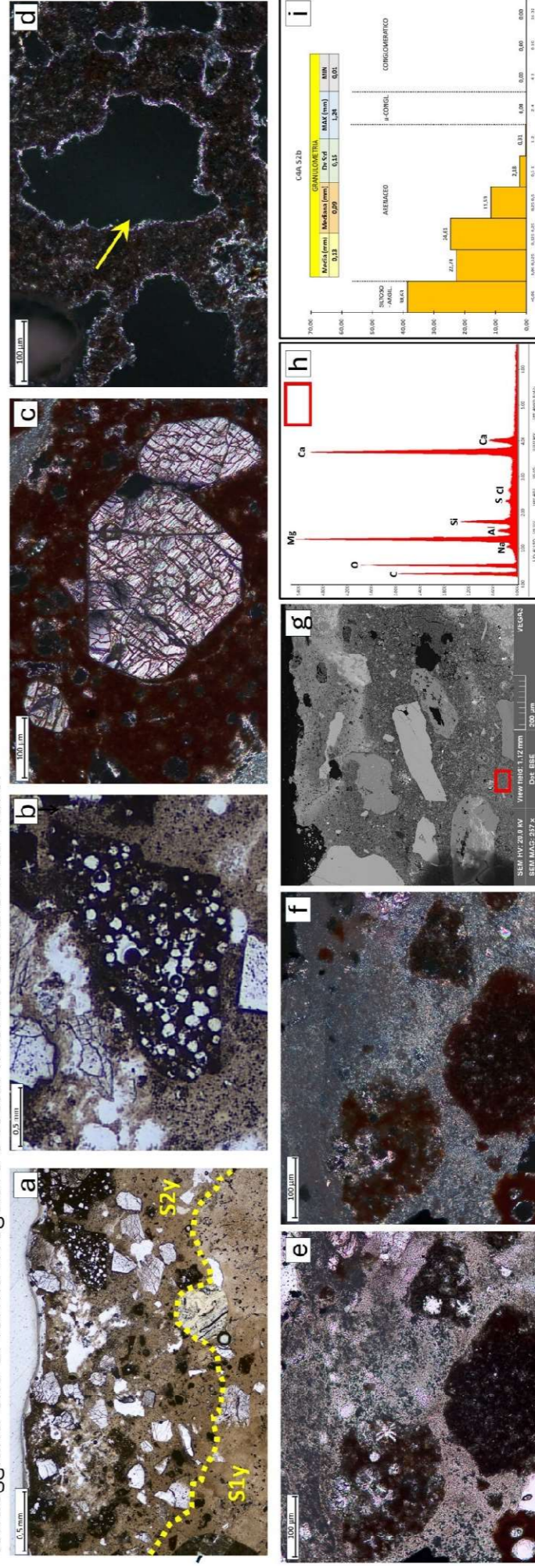


Fig. 3: a) strato S2y e contatto con lo strato S1y (MOLP, PPL; linea tratteggiata gialla: contatto tra gli strati); b) particolare di un clasto pozzolanico vescicolare (pori circolari incolori; MOLP PPL); c) fenocristalli di leucite in un clasto pozzolanico (MOLP, XPL); d) vescicole in un clasto pozzolanico con orli di reazione micrometrici (MOLP XPL); e) matrice legante micritica in un'area ricca di clasti pozzolanici (MOLP, PPL); f) stessa inquadratura della Fig. 3e (MOLP, XPL); si noti il passaggio della tessitura da micritica a microspartita nella zona dei clasti pozzolanici; g) foto SEM-BSE dello strato S2y con indicazione dell'area analizzata (rettangolo rosso) mediante SEM-EDS; h) spettro SEM-EDS della matrice legante (rettangolo rosso in Fig. 3g); e) granulometria dell'aggregato dello strato S2y; i dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 300 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

CAMPIONE C4A (pag. 2/2)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Est, parte centrale e aggettante del fregio posto tra architrave e frontone.

Lo **strato S1y** è uno strato di corpo (arriccio) granulare (Fig. 4a, 4c) costituito da una matrice legante e da un aggregato arenaceo scarsamente classato (da molto fine a molto grossolano) con quantità subordinate di clasti siltoso-argillosi e conglomeratici (Fig. 4e). L'aggregato è costituito da clasti litologicamente eterogenei comprendenti clasti ofiolitici arrotondati e sub-arrotondati (serpentinici e basaltici), clasti quarziticci (quarzo, quarziti, arenarie quarzose e quarzoso-micaceo-feldspatiche) da angolosi a sub-angolosi, calcarci marnosi, peliti, siltiti, clasti pozzolanici simili ai clasti individuati nello strato S2y. Sono presenti anche grumi di calce (calcinaroli; Fig. 2a, 4a). La matrice legante presenta una carbonatazione abbastanza omogenea con tessitura micritica (cristalli < 4 µm; Fig. 4b, 4c). Sono visibili diffuse microinclusioni di colore grigio-nerastro e bruno rossastro (Fig. 4d) (rispettivamente alite e belite). La composizione chimica della matrice è magnesio-calcica con contenuti subordinati e costanti di Si e Al. Lo spessore dello strato non è determinabile perché si sviluppa dal contatto con S2y fino al limite inferiore del campione. L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è in generale medio (circa 40%; Fig. 4a). La porosità primaria (pori di degassazione e microfessure da ritiro; Fig. 4a, 4e) è in generale bassa (<20%).

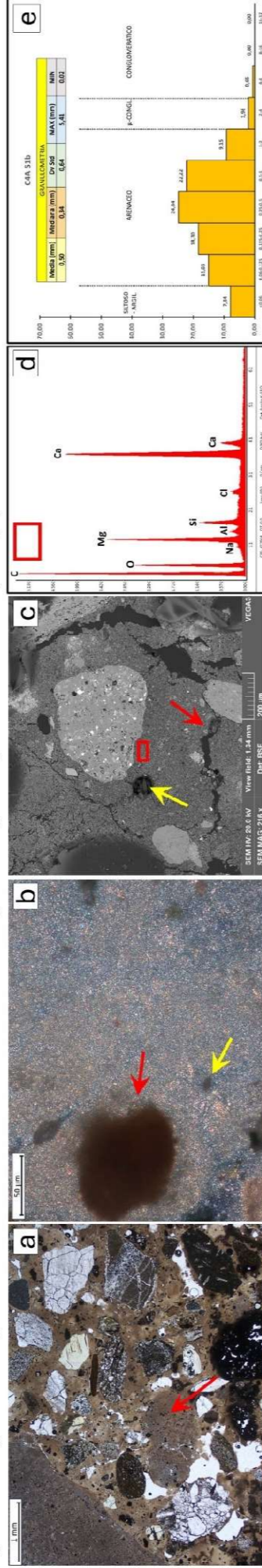


Fig. 4: a) panoramica strato S1y (MOLP, PPL; la freccia rossa indica un calcinarolo); b) matrice legante micritica con microinclusioni di dimensioni comprese tra 5 e 100 µm di colore grigio-nerastro (es.: freccia gialla) e bruno rossastro (es.: freccia rossa) (rispettivamente alite e belite); c) foto SEM-BSE dello strato S1y con indicazione dell'area analizzata mediante SEM-EDS (rettangolo rosso: matrice); sono evidenti alcuni micropori circolari di degassazione (es.: freccia gialla) e alcune microfessure da ritiro al contatto matrice legante clasti (es.: freccia rossa); d) spettro SEM-EDS della matrice legante nell'area indicata con il rettangolo rosso in Fig. 4c; e) granulometria dell'aggregato dello strato S1y; I dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 153 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

3. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

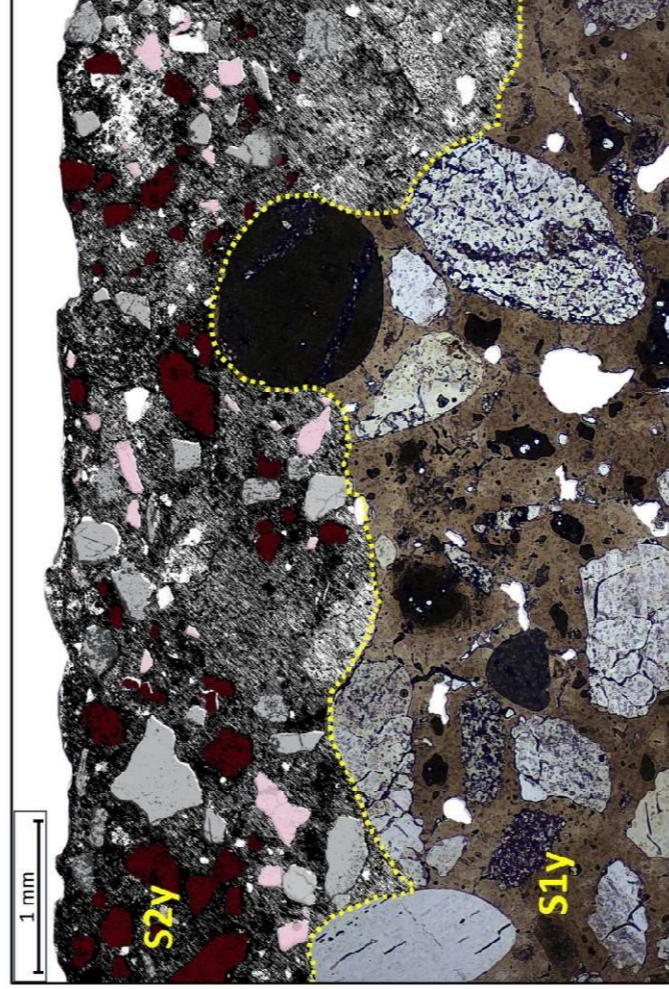


Fig. 5: rappresentazione schematica della stratigrafia del campione C4A basata sull'analisi di immagine di fotografie MOLP (Fig. 2c-2d) e sui risultati delle analisi composizionali. Per le caratteristiche dei singoli strati si veda la sezione 2 della presente scheda. S2: strato di finitura; S1: strato di arriccio (corpo). Il colore degli strati o dei costituenti è stato scelto per meglio evidenziare le caratteristiche composizionali e stratigrafiche del campione e pertanto non corrisponde al colore reale.

Il campione C4A è l'unico campione che presenta questi strati di finitura e di arriccio. Questi due strati rappresentano la parte sommitale degli strati S1x e S2x individuati nel campione C4B. Come descritto nella scheda del campione 4B questo campione è stato prelevato in una posizione della facciata in cui non si può escludere che siano stati fatti interventi localizzati per la necessità di modificare l'impianto decorativo. I due campioni C4B e C4A rappresentano infatti due frammenti separati che tuttavia sono chiaramente in continuità stratigrafica. Per questo lo strato di finitura è stato denominato S2y e quello di arriccio S1y (Fig. 5).

Lo **strato di arriccio (S1y)** è compatibile con una calce idraulica formulata essendo composto da un aggregato arenaceo scarsamente classato costituito da clasti litologicamente eterogenei (clasti quarziticci, ofiolitici, calcareo marnosi, peliti, siltiti, oltre a subordinati clasti pozzolanici) miscelato a un legante con tessitura micritica estesamente carbonatata composizionalmente compatibile con una calce idraulica.

Strato di finitura (S2y): è composto da un aggregato siltoso-arenaceo moderatamente classato costituito clasti carbonatici (calcite e dolomite) quarziticci (prevalentemente quarzo monocristallino) e pozzolanici. La matrice legante presenta tessitura colloforme con ampie aree caratterizzate da tessitura micritica estesamente carbonatata in corrispondenza dei granuli isolati o dei cluster di granuli pozzolanici. In base a queste evidenze il legante è compatibile con una calce magnesiacca idraulicizzata.

CAMPIONE C4B (pag. 1/2)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Est, parte centrale e aggettante del fregio posto tra architrave e frontone.

1. INTRODUZIONE E CARATTERISTICHE GENERALI

Il frammento 4B rappresenta la parte inferiore del campione 4. Il campione C4B (Fig. 1a-1e) presenta 2 strati distinti (Fig. 2a-2b) comprendenti 1 strato di finitura (S2x) e 1 strato di arriccio (S1x). Gli strati sono conservati in tutto il campione.

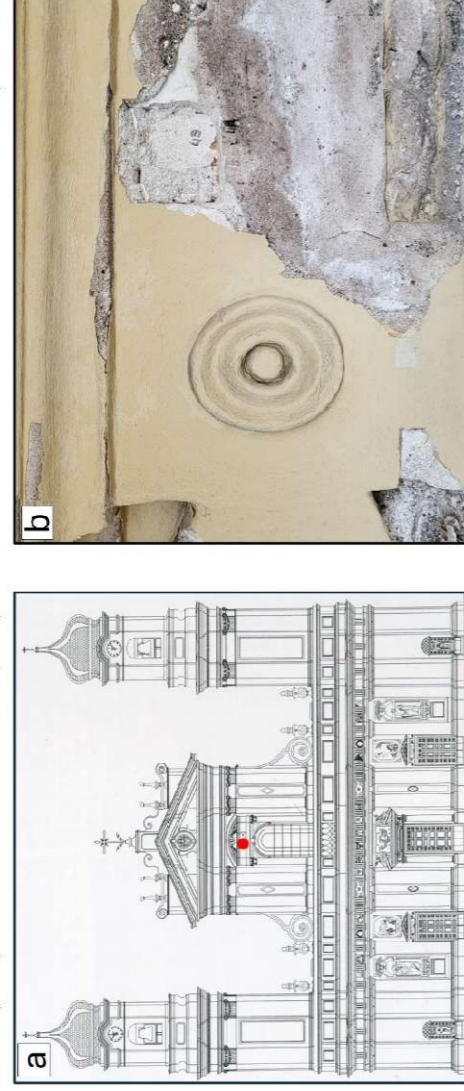


Fig. 1: **a)** posizione campione nel prospetto principale della Basilica; **b)** punto di prelievo del campione; **c)** campione C4B (vista dall'alto); **d)** campione C4B (vista dal basso).

L'analisi MOLP ha confermato la presenza di 2 strati (Fig. 2c-2d). Sono pertanto presenti: uno strato di finitura (S2x; Fig. 2c-2d) e uno strato di arriccio (S1x; Fig. 2c-2d).

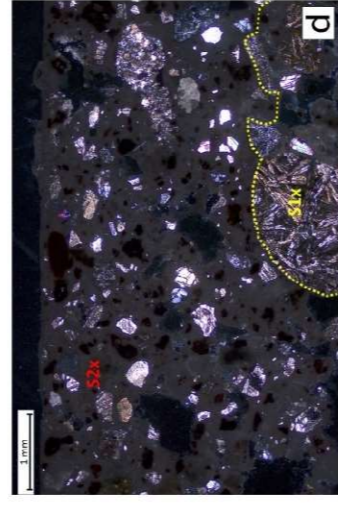
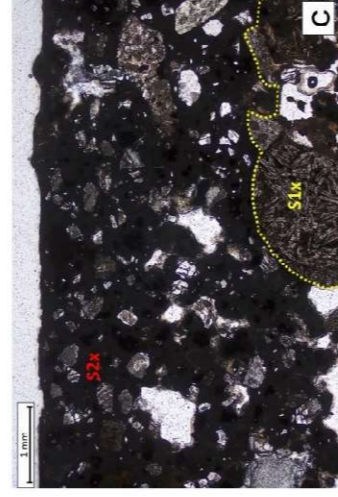
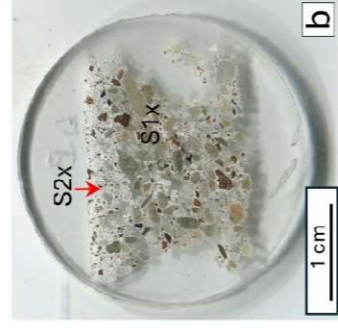
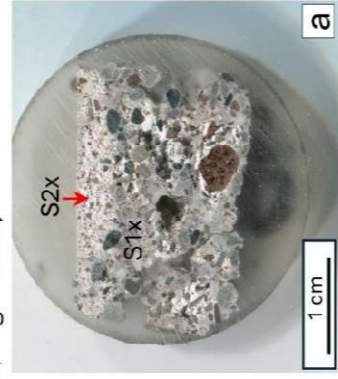


Fig. 2: **a)** sezione trasversale del campione C4B (sono indicati gli strati riconoscibili sul campione macroscopico); **b)** sezione sottile realizzata sul tassello di Fig. 2a (sono indicati gli strati riconoscibili sul campione macroscopico); **c)** stratigrafia completa del campione C4B con indicazione degli strati riconoscibili (MOLP, PPL); **d)** stessa inquadratura della Fig. 2c (MOLP, XPL);

2. STRATIGRAFIA DI DETTAGLIO E RISULTATI ANALITICI

Lo **strato S2x** è uno strato di finitura granulare (Fig. 2a-2c) costituito da una matrice legante e da un aggregato siltoso-arenaceo (Fig. 2h) scarsamente classato: L'aggregato è costituito, in ordine decrescente di abbondanza relativa, da: i) clasti angolosi e sub-angolosi di carbonati di Ca (calcite) e calcio-magnesio (dolomite); ii) clasti angolosi di quarzo; iii) clasti da sub-angolosi a sub-arrotolati caratterizzati da porosità diffusa, sporadici fenocristalli di leucite e numerosi microcristalli scheletrici (materiali pozzolanici; Fig. 3c-3d). I materiali pozzolanici (presumibilmente pozzolana rossa), rossastri sul campione macroscopico, in MOLP risultano di colore molto scuro (quasi opachi) ad eccezione delle porzioni porose e cristalline (Fig. 3c-3d). Il perimetro di questi clasti e le porzioni vescicolari sono lineate da un aggregato siltoso-arenaceo (Fig. 2h) scarsamente classato. La matrice legante in MOLP appare di colore grigio chiaro con diffuse chiazze grigio-nerastre e microinclusioni rossastre (Fig. 3e) attribuibili a fasi alluminio-silicatiche (alite, belite, ferrite). La tessitura è colloforme (Fig. 3d-3e) con aree micritiche lungo il perimetro dei clasti pozzolanici (Fig. 3c). La composizione chimica magnesio-calcica (Fig. 3f-3g), unitamente alla presenza delle diffuse fasi di neof ormazione alluminio-silicatiche suggerisce l'utilizzo di una calce aerea magnesiaca idraulizzata con materiali pozzolanici. Lo spessore dello strato è eterogeneo (2,5-3,9 mm) e il contatto con lo strato sottostante è netto, coeso e ondulato (Fig. 2a-2d). L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è basso (circa 20%), sebbene siano presenti nuvole a maggiore concentrazione di clasti (Fig. 3a-3b). La porosità è in generale medio-bassa (circa 20%) determinata da micropori, sia tondeggianti sia di forma irregolare, e locali microfessurazioni da ritiro.

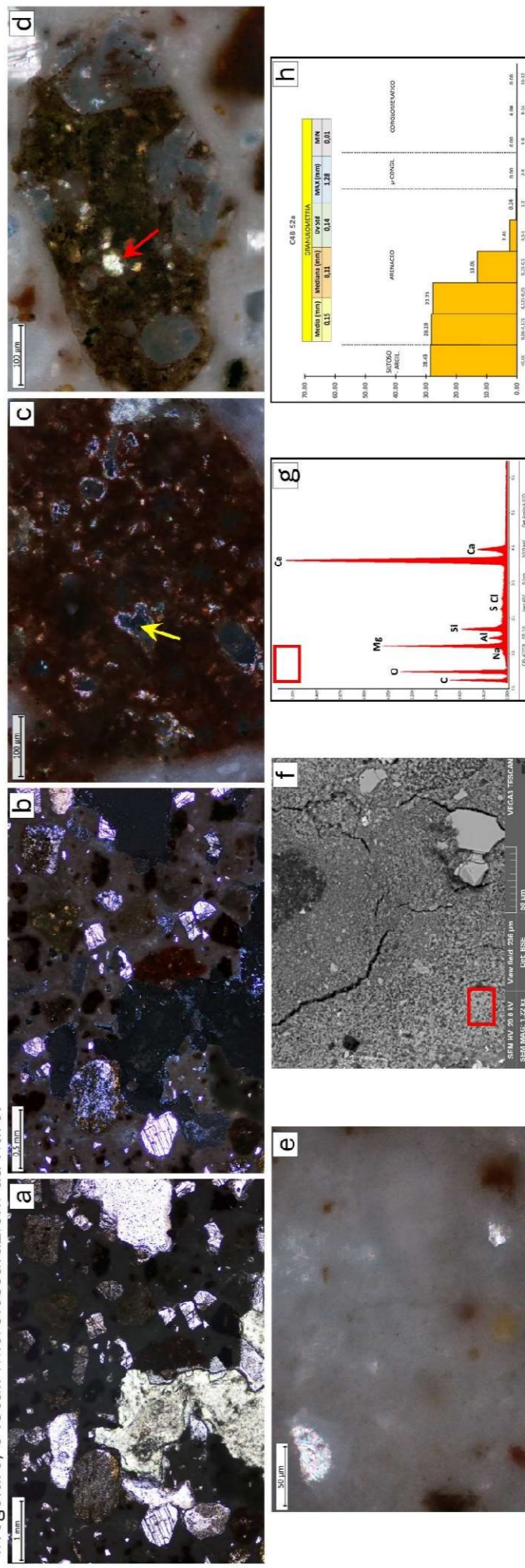


Fig. 3: **a)** strato S2x (MOLP, PPL); **b)** stessa inquadratura di Fig. 3a (MOLP, XPL); **c)** particolare di un clasto pozzolanico vescicolare (pori circolari incolori con orli di reazione micrometrici; MOLP, XPL); **d)** clasto pozzolanico (MOLP, XPL) in cui sono visibili microfenocristalli di feldspati e feldspatoidi (es. treccia rocca); **e)** matrice legante colloforme con inclusi di silicati e alluminio di Ca (MOLP, XPL); **f)** foto SEM-BSE dello strato S2x con indicazione dell'area di matrice legante analizzata (rettangolo rosso) mediante SEM-EDS; **g)** spettro SEM-EDS della matrice legante (rettangolo rosso in Fig. 3f); **h)** granulometria dell'aggregato dello strato S2x; i dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 300 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

CAMPIONE C4B (pag. 2/2)

Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Est, parte centrale e aggettante del fregio posto tra architrave e frontone.

Lo strato **S1x** è uno strato di corpo (arriccio) granulare (Fig. 4a-4b) costituito da una matrice legante e da un aggregato arenaceo-siltoso assai scarsamente classato (Fig. 4h). L'aggregato è costituito da clasti litologicamente eterogenei comprendenti clasti ofiolitici arrotondati e sub-arrotondati (prevalentemente serpentiniti e subordinatamente basalti), clasti quarzatici (quarzo, quarziti, arenarie quarzose e quarzoso-micaceo-feldspatiche) da angolosi a sub-angolosi, calcari e marne, peliti, siltiti, clasti pozzolanici. Sono presenti alcuni grumi di calce (0,2-0,5 mm; Fig. 2a, 4g). La matrice legante presenta una tessitura colloforme (Fig. 4e) con aree micritiche concentrate attorno ai clasti pozzolanici. Sono visibili diffuse microinclusioni di colore grigio-nerastro e bruno rossastro (rispettivamente alite e belite). Lo spessore dello strato non è determinabile perché si sviluppa dal contatto con S2x fino al limite inferiore del campione. L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è in generale medio (circa 30 %; Fig. 4a). La porosità è in generale media (circa 30 %) determinata da pori di degassazione, microfessure da ritiro e ampie lacune (1-2 mm di diametro) dovute al distacco di clasti e matrice (Fig. 4a).

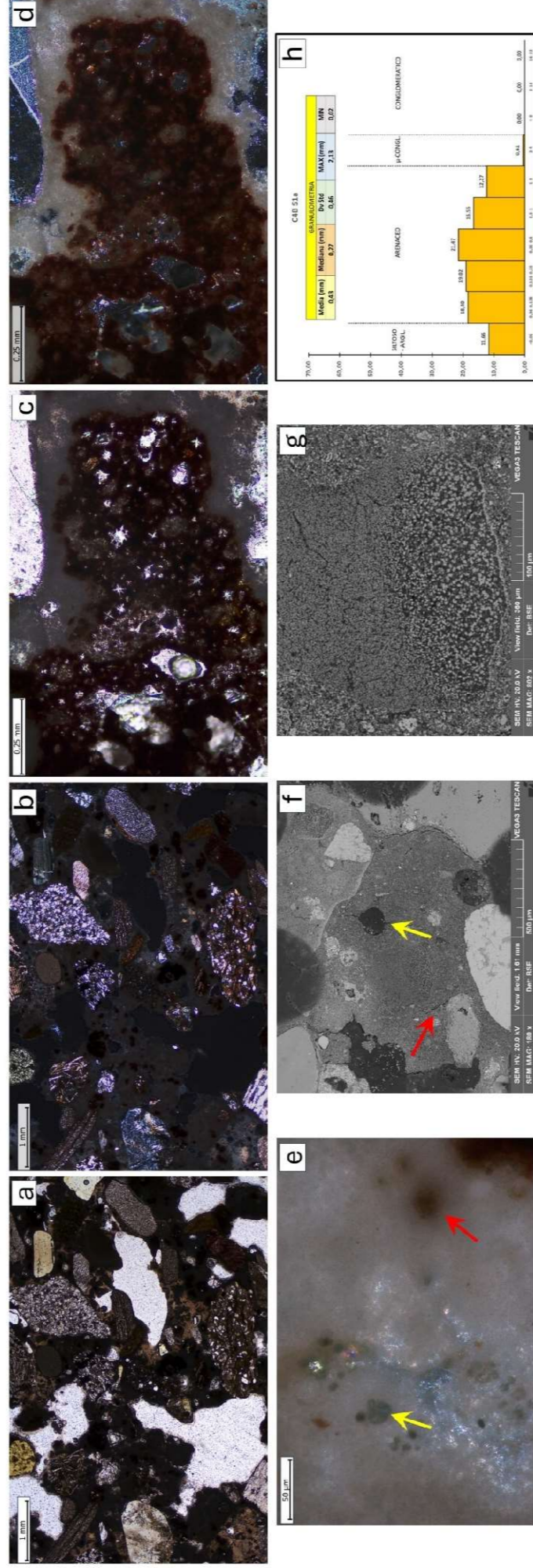


Fig. 4: **a)** panoramica strato S1x (le aree incolori sono lacune o cavità; MOLP, PPL); **b)** stessa inquadratura della Fig. 4a (MOLP, XPL); **c)** particolare di un clasto pozzolanico vescicolare (pori circolari con orli di reazione micrometrici; MOLP, XPL); **d)** stessa inquadratura (MOLP, XPL); **e)** matrice legante colloforme con microinclusioni subidiomorfe (5 e 100) μm di alite (es.: freccia gialla) e allotriomorfe di belite (es.: freccia rossa); **f)** foto SEM-BSE dello strato S1x; sono evidenti alcuni micropori circolari di degassazione (es.: freccia gialla) e alcune microfessure da ritiro al contatto matrice legante clasti (es.: freccia rossa); **g)** foto SEM-BSE di un grumo di calce parzialmente carbonatato; **h)** granulometria dell'aggregato dello strato S1x; i dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 163 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

3. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

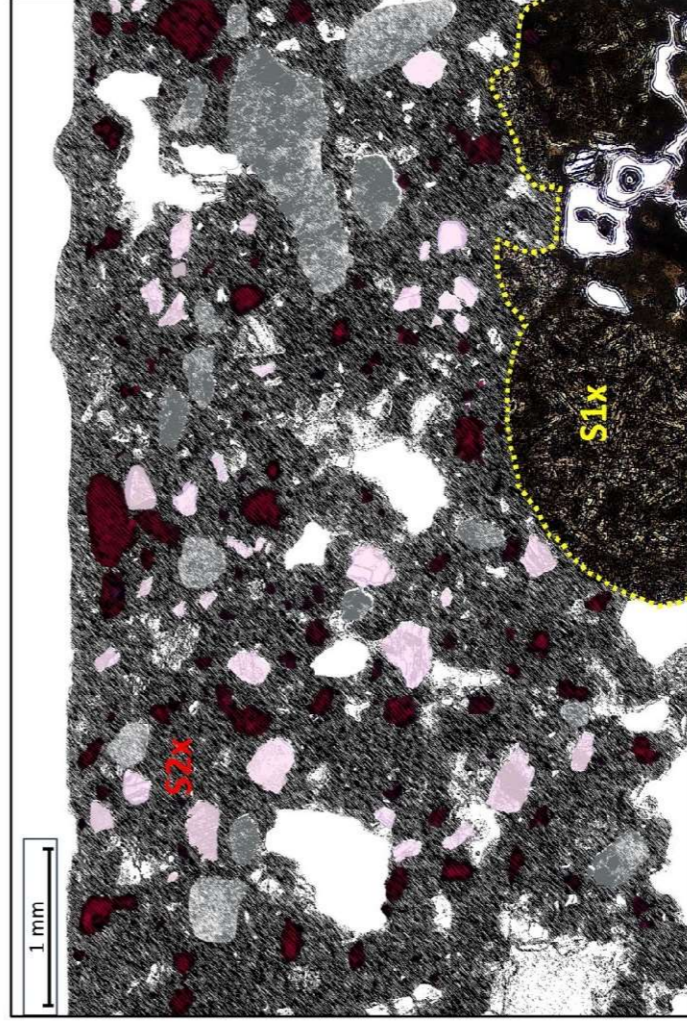


Fig. 5: rappresentazione schematica della stratigrafia del campione C4B basata sull'analisi di immagini di fotografie MOLP (Fig. 2c-2d) e sui risultati delle analisi composizionali. Per le caratteristiche dei singoli strati si veda la sezione 2 della presente scheda. S2: strato di finitura; S1: strato di arriccio (corpo). Il colore degli strati o dei costituenti è stato scelto per meglio evidenziare le caratteristiche composizionali e stratigrafiche del campione e pertanto non corrisponde al colore reale.

Il campione C4B è l'unico campione che presenta questi strati di finitura e di arriccio. Questi due strati sono quelli nella posizione stratigraficamente più bassa tra tutti i campioni analizzati. Nonostante questa evidenza stratigrafica non è chiaro se i due strati rappresentino effettivamente gli strati più antichi. Infatti, questo campione e il campione soprastante 4a sono stati prelevati in una posizione della facciata in cui non si può escludere che siano stati fatti interventi localizzati per la necessità di modificare l'impianto decorativo.

Questa interpretazione è supportata sia dalle evidenze di cantiere sia da alcune evidenze analitiche riguardanti la granulometria, la composizione dei clasti e l'assetto generale dello strato. Per questo motivo la nomenclatura dei suddetti strati non segue lo schema generale per mantenere separata la sequenza stratigrafica da quella temporale: lo strato di finitura è pertanto denominato S2x e lo strato di arriccio S1x. (Fig. 5).

Lo strato di arriccio **S1x** è compatibile con una malta idraulica formulata essendo composto da un aggregato arenaceo assai scarsamente classato costituito da clasti litologicamente eterogenei (clasti quarzatici, ofiolitici, calcareo marnosi, peliti, siltiti, oltre a subordinati clasti pozzolanici) e miscelato a un legante con tessitura colloforme composizionalmente compatibile con una calce idraulica. Lo strato di finitura **S2x** è composto da un aggregato siltoso-arenaceo comprendente, in ordine decrescente di abbondanza relativa, clasti carbonatici (calcite, dolomite), clasti quarzatici, e pozzolanici. Il legante è compatibile con una calce magnesiaca idraulicizzata con elementi pozzolanici.

CAMPIONE C6 (pag. 1/5)

Facciata (N-NE), terzo ordine, lato Est, colonna interna, angolo inferiore della cornice del timpano.

1. INTRODUZIONE E CARATTERISTICHE GENERALI

Il campione C6 (Fig. 1a-1d) gli strati compresi tra S3c e S1b sono particolarmente ben conservati. Infatti, sono stati riconosciuti sette strati distinti (Fig. 2a-b), comprendenti 2 strati di colore (S3c, S3b), 3 strati di finitura (S2e, S2c, S2b) e 2 strati di arriccio (S1b, S1c; Fig. 2a-2b). Inoltre, questo è l'unico campione in cui è stato individuato ed è ben conservato lo strato di finitura S2c, in particolare nelle zone corrispondenti all'angolo della cornice (Fig. 1d, 2a-2d).



Fig. 1: a) posizione campione nel prospetto principale della Basilica; b) punto di prelievo del campione C6; c) campione C6 (vista dall'alto); d) campione C6 (vista dal basso).

L'analisi MOLP ha confermato la presenza di 7 strati (Fig. 2c-2d).

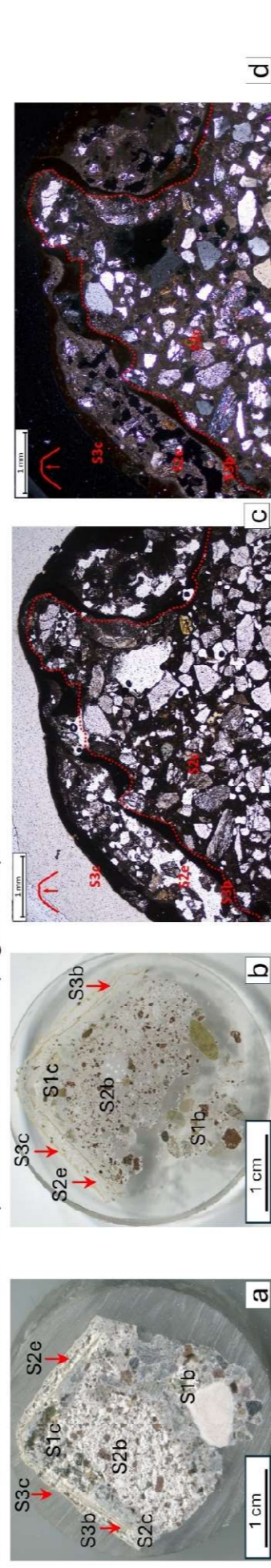


Fig. 2: a) sezione trasversale del campione C6 (sono indicati gli strati riconoscibili sul campione macroscopico); b) sezione sottile realizzata sul tassello di Fig. 2a (sono indicati gli strati riconoscibili); c) stratigrafia della parte superiore del campione C6 con indicazione degli strati riconoscibili (MOLP, PPL); la linea tratteggiata rossa indica la superficie di contatto tra S3b e S2c; in alto a sinistra è riportato l'orientamento stratigrafico rispetto all'angolo della cornice; d) stessa inquadratura della Fig. 2c (MOLP, XPL).

2. STRATIGRAFIA DI DETTAGLIO E RISULTATI ANALITICI

Lo strato S3c è uno strato di colore di spessore variabile tra 0,03 e 0,25 mm. Lo strato, giallo chiaro (Munsell 2.5 Y 8/3) sul campione macroscopico (Fig. 1c), in MOLP si presenta traslucido (Fig. 3b). L'analisi SEM-EDS ha evidenziato una tessitura microgranulare composta da granuli di calcite di dimensioni variabili tra 5 e 40 µm immersi in una matrice fine submicrometrica composta prevalentemente da ossidi di Ti e in misura minore di Fe (Fig. 3d). Risultano inoltre presenti contenuti elevati di silicio presumibilmente attribuibili ad una componente silossanica. Il contatto S3c e S2e si presenta irregolare, in quanto lo strato di colore S3c segue le irregolarità superficiali di S2e. In base a questi risultati lo strato di colore S3c risulta compatibile con una pittura silossanica a base di ossidi di Ti e Fe (pigmentanti) e con una carica microgranulare costituita da calcite. In alcune parti del campione è conservato un sottile livello, parallelo alla stratificazione, compreso tra gli strati S3c e S2e (spessore 40-200 µm; Fig. 3e). Questo livello presumibilmente corrisponde al fissativo che risulta essere stato utilizzato durante il restauro del 2000 (si veda cap. 2.2).

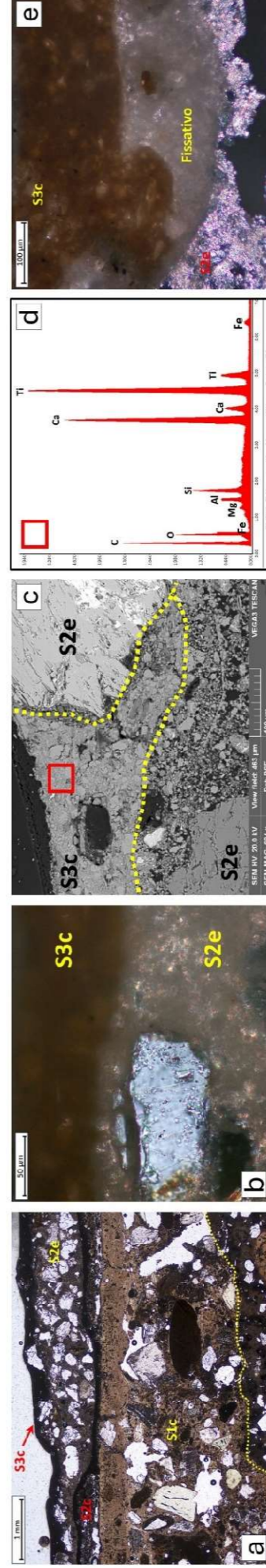


Fig. 3: a) particolare degli strati S3c, S2e, S2c e S1c (MOLP, PPL); b) particolare ad alto ingrandimento degli strati S3c S2e (MOLP, PPL); c) contatto tra gli strati S3c e S2e (Foto SEM-BSE); il rettangolo rosso indica la finestra analitica relativa allo spettro in Fig. 3d); d) spettro EDS relativo alla finestra analitica nello strato di colore S3c indicata con il rettangolo rosso in Fig. 3c. e) particolare del livello compreso tra S3c e S2e interpretato come fissativo.

CAMPIONE C6 (pag. 2/5)

Facciata (N-NE), terzo ordine, lato Est, colonna interna, angolo inferiore della cornice del timpano.

Lo **strato S2e** è uno strato di finitura granulare (Fig. 4a-4c, 4d) di spessore compreso tra 0,3 e 1,2 mm, costituito da una matrice legante e da un aggregato composto da due classi granulometriche distinte: (Fig. 4i): 1) arenacea (molto fine, fine e media: 0,06 mm $\leq \phi <$ 0,5 mm); 2) siltosa ($<$ 0,06 mm). La classe arenacea è costituita prevalentemente da clasti quarzici (quarzo monocristallino, quarziti, arenarie quarzose) angolosi e sub-angolosi con sfericità prevalentemente media e da subordinati clasti di micascisti e cristalli lamellari di miche (Fig. 4a-4e); la classe siltosa è costituita da una miscela di clasti di, calcite, quarzo e talco. La matrice legante è estesamente carbonatata ed è costituita da microcristalli di calcite di dimensioni comprese tra 5 e 10 μm (tessitura microspartita; Fig. 4d). La composizione chimica della matrice legante è compatibile con un legante calcico idraulizzato contenente anche additivi polimerici sintetici. Lo strato presenta una porosità medio-alta determinata da pori e cavità coalescenti oltre a vuoti poligonali dovuti al distacco di clasti (Fig. 4c-4e). In questo campione risulta ben evidente la presenza di due mani distinte di applicazione della finitura (Fig. 4a).

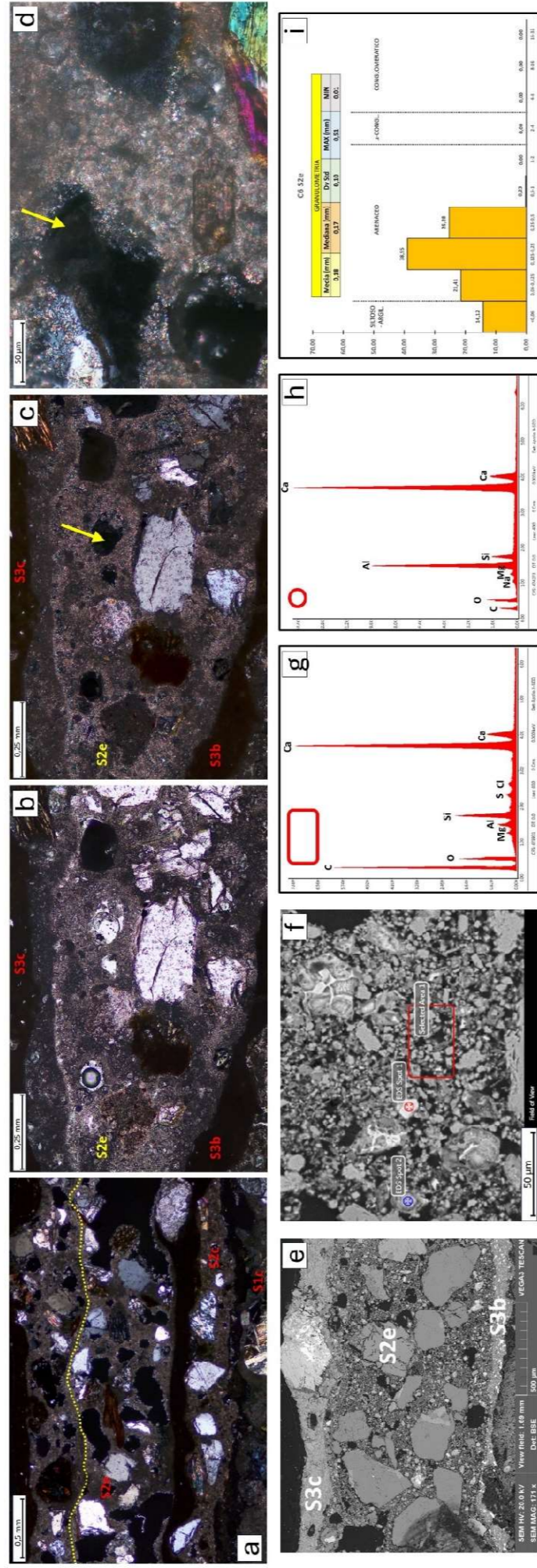


Fig. 4: **a)** strato S2e e contatto con gli strati di colore S3c e S3b; la linea tratteggiata gialla evidenzia il contatto tra le due mani di applicazione dello strato S2e (MOLP, PPL); **b)** strato S2e e contatti con gli strati di colore S3c e S3b (MOLP, PPL); **c)** stessa inquadratura della Fig. 3b (MOLP, XPL); la freccia gialla indica un'area indica uno dei pori di degassazione); **d)** particolare della matrice legante microspartita dello strato S2e (MOLP, XPL); la freccia gialla indica un'area porosa); **e)** Stratificazione superficiale del campione 6 (foto SEM-BSE); **f)** particolare ingrandito dello strato S2e con indicate le aree analizzate mediante SEM-EDS (foto SEM-BSE); rettangolo rosso: finestra analitica nella matrice legante (spettro in Fig. 4g); cerchio rosso: punto di analisi in un allumino-silicato di Ca (spettro in Fig. 4h); **g)** spettro SEM-EDS della matrice legante nell'area indicata con il rettangolo rosso in Fig. 4e; **h)** spettro SEM-EDS di un allumino-silicato di Ca (spettro in Fig. 4h); **i)** granulometria dell'aggregato dello strato S2e; i dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 300 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

Lo **strato S3b** è uno strato di colore di spessore variabile tra 0,03 e 0,2 mm. Lo strato, di colore tortora chiaro (Munsell 10 YR 8/2) sul campione macroscopico, in MOLP si presenta da traslucido a opaco (Fig. 5a,5b). L'analisi SEM-EDS ha evidenziato una tessitura microgranulare composta da granuli di solfato di Ba (Fig. 5c-5d) di dimensioni variabili tra 1 e 20 μm immersi in una matrice fine submicrometrica composta prevalentemente da quarzo e calcite, con tenori subordinati di Mg, Al, Ti e Fe (spettro non riportato) attribuibili ad eventuali additivi micronizzati (frammenti silicatici, biossido di titanio, ossidi di Fe). L'elevato contenuto di zolfo e bario visibili nello spettro di Fig. 5d è da attribuirsi ai granuli di solfato di Ba (Fig. 5c). In base a questi risultati lo strato di colore S3b risulta compatibile con una pittura a base di calce con una carica di solfati di Ba e subordinatamente ossidi di Ti e pigmenti a base di ossidi di Fe.



Fig. 5: **a)** contatto tra lo strato di colore S3b e gli strati di finitura S2e e S2c (MOLP, PPL); **b)** stessa inquadratura di Fig. 5a (MOLP, XPL); **c)** particolare degli strati di finitura S2e, S2c e dello strato di colore S3b nella zona in cui sono state effettuate le analisi chimiche dei costituenti: freccia rossa: carica granulare di solfato di Ba (spettro in Fig.5d); **d)** spettro EDS relativo al punto analisi indicato con la freccia rossa in Fig. 5c.

CAMPIONE C6 (pag. 3/5)

Facciata (N-NE), terzo ordine, lato Est, colonna interna, angolo inferiore della cornice del timpano.

Lo **strato S2c** è uno strato di finitura granulare (Fig. 6a-6c), grigio sul campione macroscopico (Fig. 1d, 2a), conservato solo in questo campione. Si trova intercalato tra lo strato S1c e lo strato S3b in una posizione stratigrafica che in tutti gli altri campioni è occupata dallo strato di finitura S2d. Questa evidenza spinge a pensare che in questa posizione della facciata l'angolo della cornice sia stato ricostruito impiegando un materiale di finitura diverso da quello utilizzato nelle altre posizioni studiate (S2d). Lo spessore di questo strato è estremamente eterogeneo (0,1-5 mm) con ispessimenti sia lungo i fianchi sia lungo la bisettrice dell'angolo. Lo strato è costituito da una matrice legante e da un aggregato arenaceo con una componente siltosa subordinata: (Fig. 6e); l'aggregato è costituito pressoché esclusivamente da clasti quarzifici (quarzo monocristallino, quarziti, arenarie quarzose e quarzo-feldspatico-micacee) angolosi e sub-angolosi con sfericità prevalentemente media). La matrice legante, estesamente carbonatata, presenta tessitura microspartica ($4 < \phi < 10 \mu\text{m}$; Fig. 6b-6c) ed è caratterizzata da numerose inclusioni micrometriche poligonali di colore rossastro e di colore grigio nerastro (fasi di neofornazione allumino-silicatiche o relitti di clinker; Fig. 6b). La composizione chimica magnesio-calcica (Fig. 6d), unitamente alla presenza delle inclusioni descritte in precedenza sono compatibili sia con una calce idraulica magnesiaca sia con un cemento di tipo Portland. L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è in generale medio-basso (circa 20%) con alcune zone ad addensamento più alto (circa 35%; Fig. 6a). La porosità è in generale media (30%). L'andamento dello strato S2c è fortemente eterogeneo e riflette gli ispessimenti e gli assottigliamenti dello spessore. L'adesione con lo strato superiore (S3b) è scarsa e caratterizzata da microfessure che si propagano parallelamente al contatto tra gli strati (Fig. 6b); l'adesione con lo strato inferiore (S1c) è buona presso il contatto perpendicolare alla bisettrice dell'angolo e scarsa e caratterizzata da microfessure parallele al contatto lungo i lati (Fig. 6b).

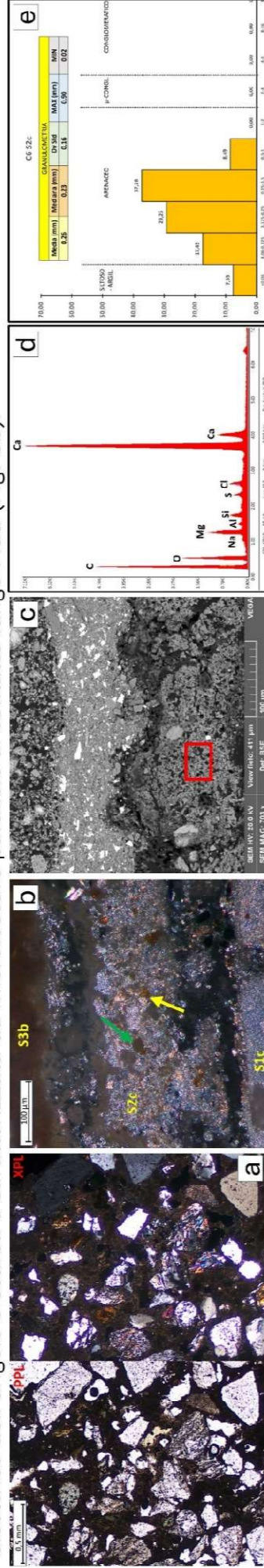


Fig. 6: **a)** panoramica dello strato S2c; (MOLP, PPL-XPL); **b)** particolare della matrice legante micritica con numerose aree di colore rossastro (freccia gialla) e grigio-nerastro (freccia verde) che rappresentano fasi di neofornazione allumino-silicatiche o relitti di clinker; (MOLP, XPL); **c)** FOTO SEM-BSE dello strato S2c con indicazione dell'area analizzata (rettangolo rosso) mediante SEM-EDS; **d)** spettro SEM-EDS della matrice legante nell'area indicata con il rettangolo rosso in Fig. 6c; **e)** granulometria dell'aggregato dello strato S2c; I dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 212 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

Lo **strato S1c** è uno strato di corpo (arriccio) granulare (Fig. 7a, 7c) costituito da una matrice legante e da un aggregato arenaceo scarsamente classato (da molto fine a molto grossolano) con quantità subordinate di clasti siltosi e conglomeratici (Fig. 7e). L'aggregato è costituito da clasti prevalentemente angolosi e subangolosi litologicamente eterogenei comprendenti basalti, serpentiniti, calcari e marne, peliti, siltiti e diaspri, arenarie quarzose e quarzo-micaceo-feldspatiche. La matrice legante presenta una carbonatazione eterogenea con numerose aree non carbonatate (o debolmente carbonatate) che in MOLP appaiono come chiazze brunastre diffuse nella matrice carbonatata micritica (cristalli $< 4 \mu\text{m}$; Fig. 7b). Sono visibili diffuse impurità, di dimensioni comprese tra 5 e 30 μm , di colore grigio-nerastro e bruno rossastro (Fig. 7b), che rappresentano relitti di clinker (rispettivamente alite e belite). La composizione chimica della matrice è magnesio-calcica con contenuti subordinati e costanti di Si e Al. Lo spessore di questo strato è estremamente eterogeneo (da 0,2 a almeno 1,5 cm fino al limite inferiore del campione) nelle diverse zone del campione. Il contatto con S2c, lo strato S1c presenta spessore minore e presenta inoltre assottigliamenti lungo i lati del campione. Il contatto con S2b è ondulato (Fig. 7a). L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è in generale medio (circa 30-40%; Fig. 7a, 7c). La porosità primaria (pori di degassazione e microfessure da ritiro; Fig. 7a, 7c) è in generale bassa ($< 20\%$). Tuttavia la porosità complessiva è medio-alta (40%) a causa di diffuse fessurazioni secondarie con apertura millimetrica e lacune di clasti e matrice, distribuite in particolare in tutto lo strato (Fig. 2c, 2d, 7a).

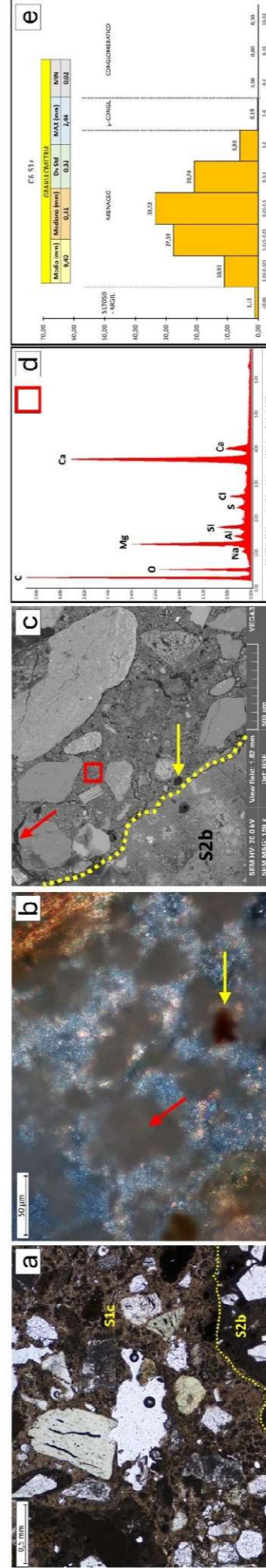


Fig. 7: **a)** particolare dello strato S1c al contatto con lo strato S2b (MOLP, PPL); **b)** matrice legante micritica con: i) aree bruno scure sfumate arricchite in idrossidi Mg (es.: freccia rossa) e rappresentative di una carbonatazione non completa, ii) aree di dimensioni comprese tra 5 e 30 μm e di colore bruno rossastro (es.: freccia gialla) rappresentative di relitti di clinker (belite); **c)** foto SEM-BSE dello strato S1c; sono evidenti alcuni micropori circolari di degassazione (es.: freccia gialla) e alcune microfessure da ritiro al contatto matrice legante clasti (es.: freccia rossa); con il rettangolo rosso è indicata l'area di matrice carbonatata analizzata mediante SEM-EDS; **d)** spettro SEM-EDS della matrice legante nell'area indicata con il rettangolo rosso in Fig. 7c; **e)** granulometria dell'aggregato dello strato S1c; I dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 300 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

CAMPIONE C6 (pag. 4/5)

Facciata (N-NE), terzo ordine, lato Est, colonna interna, angolo inferiore della cornice del timpano.

Lo **strato S2b** è uno strato di finitura granulare (Fig. 8a-8c, 8e) costituito da una matrice legante e da un aggregato siltoso-arenaceo: (Fig. 8l); l'aggregato è costituito, in ordine decrescente di abbondanza relativa, da: i) clasti angolosi e sub-angolosi di carbonati di Ca (calcite) e calcio-magnesio (dolomite); ii) clasti angolosi di quarzo; iii) clasti da sub-angolosi a sub-arrottondati caratterizzati da porosità diffusa, sporadici fenocristalli di leucite e numerosi microcristalli scheletrici (materiali pozzolanici; Fig. 8b-8c). I materiali pozzolanici (presumibilmente pozzolana rossa), rossastri sul campione macroscopico, in MOLP risultano di colore rosso molto scuro (quasi opachi) ad eccezione delle porzioni porose e cristalline (Fig. 8b-8c). Il perimetro di questi clasti e le porzioni vescicolari sono lineate da orli di reazione micrometrici concentrici costituiti da silicati e alluminati di calcio (Fig. 8c). La matrice legante in MOLP appare di colore nocciola chiaro con diffuse chiazze grigio-nerastre e microinclusioni rossastre (Fig. 8d) attribuibili a fasi allumino-silicatiche (alite, belite, ferrite). La tessitura è micritica con aree microspartite concentrate in particolare attorno ai clasti pozzolanici (Fig. 8d). La composizione chimica magnesio-calcica (Fig. 8h), unitamente alla presenza delle diffuse fasi (Fig. 8f-8g) di neoformazione allumino-silicatiche suggerisce l'utilizzo di una calce aerea magnesiaca idraulizzata con materiali pozzolanici. Lo spessore dello strato è eterogeneo (3,4-10,8 mm; Fig. 2c-2d) e il contatto con lo strato sottostante è netto, coeso e ondulato. L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è medio-basso (20-30%), sebbene siano presenti nuvole a maggiore concentrazione di clasti (Fig. 2b). La porosità è in generale bassa (<20%) determinata da micropori sia tondeggianti che di forma irregolare e locali microfessurazioni da ritiro.

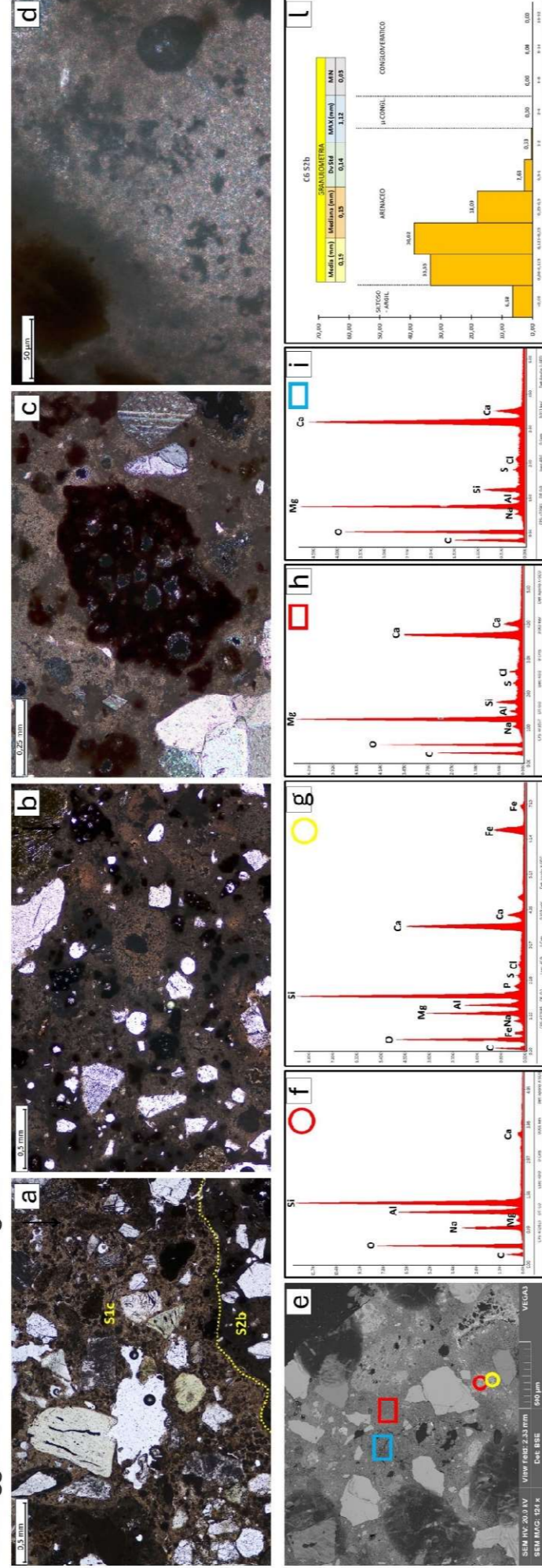


Fig. 8: a) strato S2b e contatto con lo strato S1b (MOLP, PPL; linea tratteggiata gialla; contatto tra gli strati); b) clasti pozzolanici, si notino le aree scure di matrice meno carbonatata intorno ai clasti (MOLP, PPL); c) particolare di un clasto pozzolanico vescicolare (pori circolari incolori; MOLP, XPL); d) matrice legante micritica in un'area ricca di clasti pozzolanici (MOLP, XPL); e) foto SEM-BSE dello strato S2b con indicazione dell'area analizzata (rettangolo rosso) mediante SEM-EDS; f) spettro SEM-EDS dei feidspati contenuti nella pozzolana rossa (cerchio rosso in Fig. 8e, aree grigie); g) spettro SEM-EDS della matrice argillosa della pozzolana rossa (cerchio rosso in Fig. 8e, aree chiare); h) spettro SEM-EDS della matrice legante (rettangolo rosso in Fig. 8e); i) spettro SEM-EDS della matrice legante all'interno di un relitto di calcite (rettangolo azzurro in Fig. 8e); l) granulometria dell'aggregato dello strato S2b; i dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 300 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

Lo **strato S1b** è uno strato di corpo (arriccio) granulare (Fig. 9a, 9c) costituito da una matrice legante e da un aggregato arenaceo scarsamente classato (da molto fine a molto grossolano) con quantità subordinate di clasti conglomeratici (Fig. 9e). L'aggregato è costituito da clasti litologicamente eterogenei comprendenti clasti ofiolitici arrotondati e sub-arrottondati (serpentine e basalti), clasti quarzifici (quarzo), quarziti, arenarie quarzose e quarzoso-micaceo-feldspatiche) da angolosi a sub-angolosi, calcari marnosi, peliti, siltiti, clasti pozzolanici simili ai clasti individuati nello strato S2b. Sono presenti anche grumi di calce (calcinaroli; Fig. 2a). La matrice legante presenta una carbonatazione abbastanza omogenea con tessitura micritica (cristalli < 4 µm; Fig. 4b, 4c). Sono visibili diffuse microinclusioni di colore grigio-nerastro (Fig. 9b) (beite). La composizione chimica della matrice è magnesio-calcica con contenuti subordinati e costanti di Si e Al. Lo spessore dello strato non è determinabile perché si sviluppa dal contatto con S2b fino al limite inferiore del campione. L'addensamento (rapporto clasti/matrice) è in generale medio (circa 30%; Fig. 4a). La porosità primaria (pori di degassazione e microfessure da ritiro; Fig. 4a, 4e) è in generale bassa (<20%). Tuttavia la porosità complessiva è medio-alta (40%) a causa di diffuse fessurazioni secondarie con apertura millimetrica e lacune di clasti e matrice, distribuite presso il contatto con lo strato superiore (S2b) (Fig. 2b, 9a).

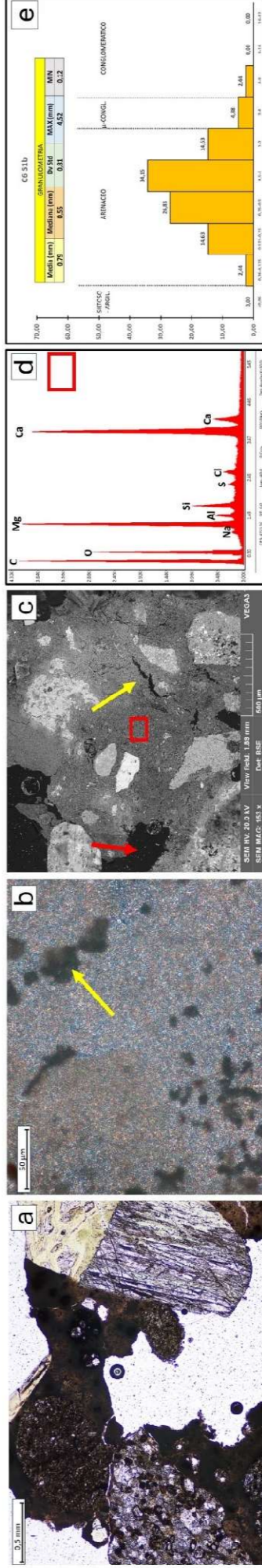
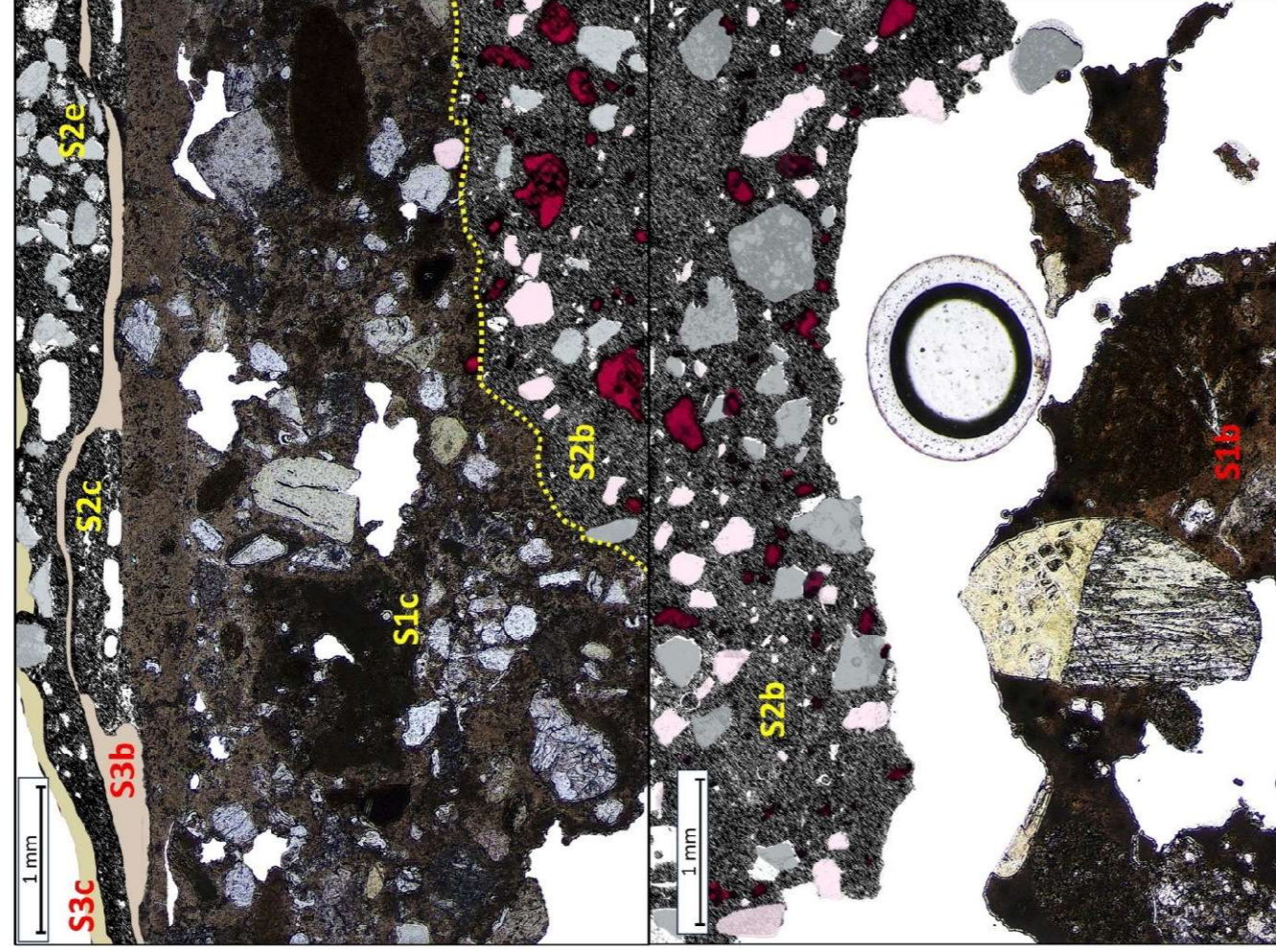


Fig. 9: a) panoramica strato S1b (MOLP, PPL); b) matrice legante micritica con microinclusioni di dimensioni comprese tra 5 e 100 µm di colore grigio-nerastro (es.: freccia gialla) (beite); c) foto SEM-BSE dello strato S1b con indicazione dell'area analizzata mediante SEM-EDS (rettangolo rosso: matrice); sono evidenti alcune lacune di clasti e matrice legante (es.: freccia rossa) e alcune microfessure da ritiro al contatto matrice legante clasti (es.: freccia gialla); d) spettro SEM-EDS della matrice legante nell'area indicata con il rettangolo rosso in Fig. 9c; e) granulometria dell'aggregato dello strato S1b; i dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 41 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

CAMPIONE C6 (pag. 5/5)

Facciata (N-NE), terzo ordine, lato Est, colonna interna, angolo inferiore della cornice del timpano.

3. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE



Il campione C6 rappresenta la stratigrafia superficiale e intermedia-basale (Fig. 10) del prospetto principale della Basilica.

Si riconoscono almeno 3 interventi successivi: i) strato di arriccio **S1b** e strato di finitura **S2b**; ii) strato di finitura **S2c** e strato di colore **S3b**; iii) strato di finitura **S2e** e strato di finitura **S3c**.

In questa sequenza stratigrafica risulta anche evidente un intervento in cui uno strato di arriccio (**S1c**) è applicato direttamente sullo strato preesistente di finitura (**S2b**).

Strati di arriccio: i) **S1b:** è composto da un aggregato arenaceo scarsamente classato costituito da clasti litologicamente eterogenei (clasti ofiolitici, clasti quarzitici, calcari marnosi, peliti, siltiti, clasti pozzolanici simili ai clasti individuati nello strato S2b) miscelato a un legante compatibile con una calce idraulica formulata;

ii) **S1c:** è composto da un aggregato arenaceo scarsamente classato miscelato ad un legante compatibile con un cemento di tipo Portland.

Strati di finitura: i) **S2b:** è composto da un aggregato siltoso-arenaceo costituito, in ordine decrescente di abbondanza relativa, da: clasti di carbonati di Ca (calcite e dolomite), clasti di quarzo, clasti pozzolanici; l'aggregato è miscelato a una calce aerea magnesiaca;

ii) **S2c:** è composto da un aggregato di clasti quasi esclusivamente quarzitici miscelati a una calce magnesiaca; lo strato è compatibile sia con una calce idraulica magnesiaca sia con un cemento di tipo Portland.

iii) **S2e:** è composto da un aggregato di clasti arenacei quarziferi e di clasti silteosi silicatici e carbonatici (comprendenti quarzo, fillosilicati di Mg, calcite) miscelati a un legante calcico idraulizzato, contenente anche additivi polimerici sintetici.

Strati di colore: i) **S3b:** colore tortora chiaro, tessitura microgranulare, composizione compatibile con una pittura a calce con cariche a base di solfati di Ba e ossidi di Ti e pigmento a base di ossidi di Fe;

ii) **S3c:** colore giallo chiaro, tessitura microgranulare, composizione compatibile con una pittura silossanica a base di ossidi di Ti e Fe (pigmentanti) e con una carica microgranulare costituita da calcite.

Fig. 10: rappresentazione schematica della stratigrafia del campione C6 basata sull'analisi di immagine di fotografie MOLP e sui risultati delle analisi composizionali. La panoramica si interrompe a metà dello strato S2b per permettere la visualizzazione della parte inferiore dello strato e del distacco tra gli strati S2b e S1b. Per le caratteristiche dei singoli strati si veda la sezione 2 della presente scheda. S3: strati colore; S2: strati di finitura; S1: strato di arriccio (corpo). Il colore degli strati o dei costituenti è stato scelto per meglio evidenziare le caratteristiche composizionali e stratigrafiche del campione e pertanto non corrisponde al colore reale.

CAMPIONE C7 (pag. 1/3)

Facciata (N-NE), tra primo e secondo ordine, lato Est, cornice superiore del fregio.

1. INTRODUZIONE E CARATTERISTICHE GENERALI

Il campione C7 (Fig. 1a-1d) presenta quattro strati distinti (Fig. 2a-2b) comprendenti 2 strati di colore (S3c, S3b) e 2 strati di finitura (S2e, strato non attribuibile).

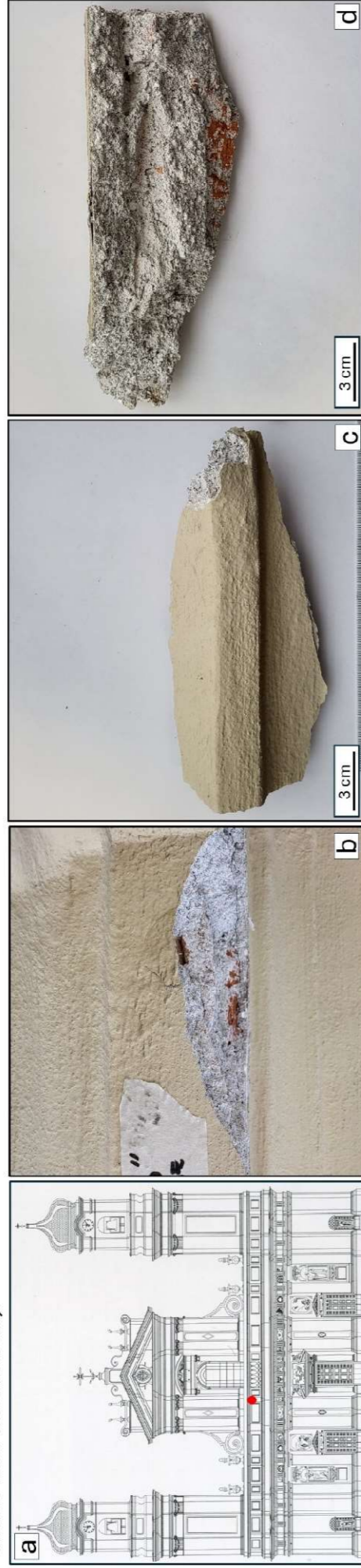


Fig. 1: a) posizione campione nel prospetto principale della Basilica; b) punto di prelievo del campione 7; c) campione C7 (vista dall'alto); d) campione C7 (vista dal basso).

L'analisi MOLP ha confermato la presenza di 4 strati (Fig. 2c-2d).

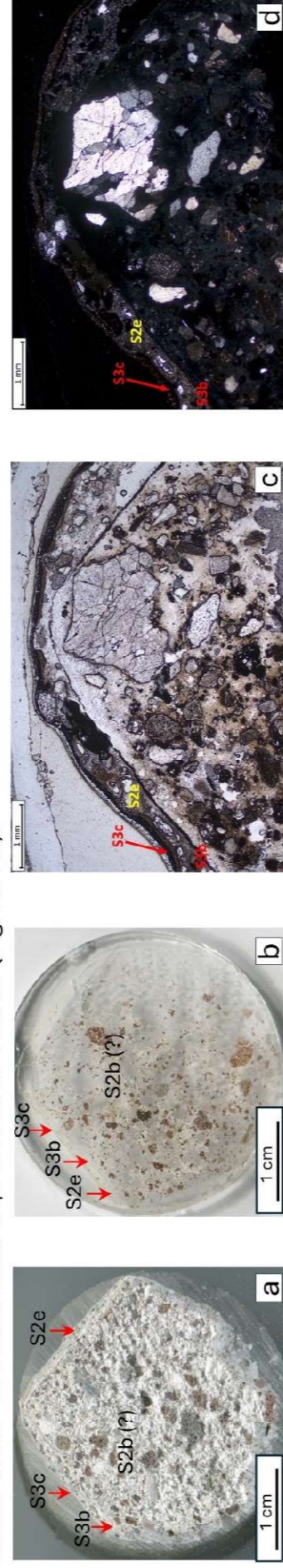


Fig. 2: a) sezione trasversale del campione C7 (sono indicati gli strati riconoscibili sul campione macroscopico); b) sezione sottile realizzata sul tassello di Fig. 7 (sono indicati gli strati riconoscibili); c) stratigrafia superiore del campione C7 con indicazione degli strati riconoscibili (MOLP, PPL); d) stessa inquadratura della Fig. 2c (MOLP, XPL).

2. STRATIGRAFIA DI DETTAGLIO E RISULTATI ANALITICI

Lo strato S3c è uno strato di colore di spessore variabile tra 0,03 e 0,2 mm. Lo strato, di colore giallo chiaro (Munsell 2.5 Y 8/3) sul campione macroscopico (Fig. 1c), in MOLP si presenta traslucido e con una tessitura microgranulare (Fig. 3c-3d). In corrispondenza del contatto tra S3c e S2e è presente un distacco (circa 70 µm) parallelo alla stratificazione (Fig. 3c-3e). Lo strato si presenta otticamente compatibile con lo strato S3c già analizzato negli altri campioni; non sono state effettuate analisi SEM-EDS.

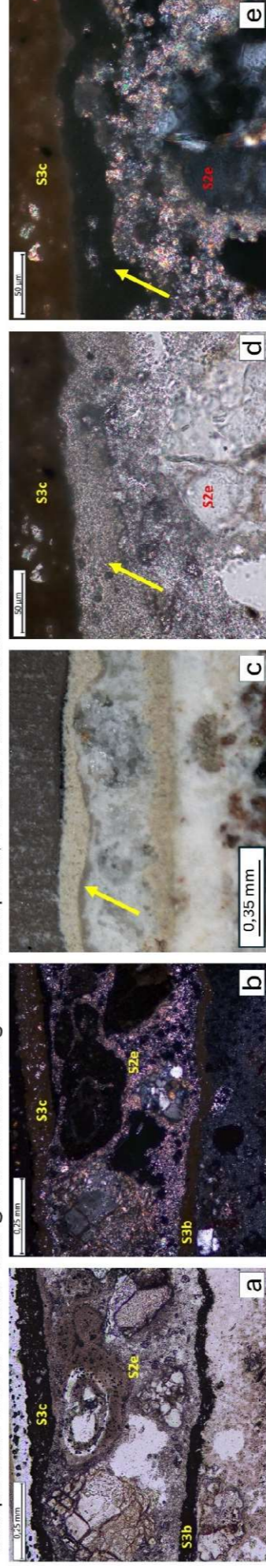


Fig. 3: a) particolare degli strati S3c, S2e, S3b e lo strato di finitura (MOLP, PPL); b) stessa inquadratura (MOLP, XPL); c) stratigrafia superficiale del campione (USB; la freccia gialla indica il distacco tra gli strati S3c e S2e, che è stato riempito dalla resina in fase di consolidamento del campione); d) strati S3c e S2e (MOLP, PPL); la freccia gialla evidenzia il distacco tra gli strati; e) stessa inquadratura della Fig. 3c.

CAMPIONE C7 (pag. 2/3)

Facciata (N-NE), tra primo e secondo ordine, lato Est, cornice superiore del fregio.

Lo **strato S2e** è uno strato di finitura granulare (Fig. 4b-4d) di spessore compreso tra 0,3 e 1,2 mm, costituito da una matrice legante e da un aggregato composto da due classi granulometriche distinte: (Fig. 4i): 1) arenacea (da molto fine a grossolana: 0,06 mm \leq ϕ < 1 mm); 2) siltosa (< 0,06 mm). La classe arenacea è costituita prevalentemente da clasti quarzatici (quarzo monocristallino, quarziti, arenarie quarzose) angolosi e sub-angolosi con sfericità prevalentemente media e da subordinati clasti di micascisti e cristalli lamellari di miche (Fig. 4b-4c); la classe siltosa è costituita da una miscela di clasti monocristallini di calcite, quarzo e talco. La matrice legante è estesamente carbonatata ed è costituita da microcristalli di calcite di dimensioni comprese tra 5 e 10 μ m (tessitura microspartita; Fig. 4d, 4e). La composizione chimica della matrice legante non è stata analizzata. Lo strato presenta una porosità medio-alta determinata da pori e cavità coalescenti oltre a vuoti poligonali dovuti al distacco di clasti (Fig. 4b-4d).

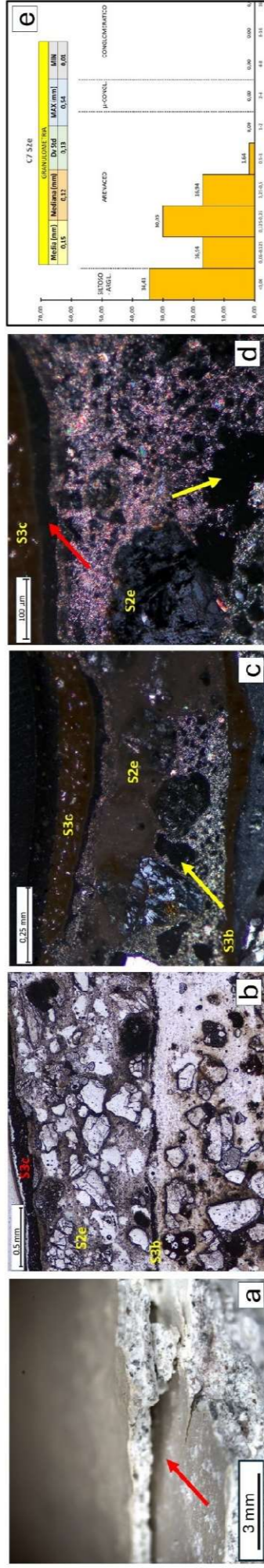


Fig. 4: **a)** stratigrafia superficiale del campione; (USB; il distacco tra gli strati S2e e S3b è indicato dalla freccia rossa); **b)** stratigrafia superficiale del campione (MOLP, PPL); **c)** strato S2e e contatti con gli strati di colore S3c e S3b (MOLP, PPL; la freccia gialla indica un poro di degassazione); **c)** stessa inquadratura della Fig. 3b (MOLP, XPL); **d)** particolare della matrice legante microspartita dello strato S2e (MOLP, XPL; la freccia gialla indica una lacuna; la freccia rossa indica il distacco tra gli strati S3b e S2e); **e)** granulometria dell'aggregato dello strato S2e; i dati sono riferiti alla dimensione massima del clasto (mm). Misure effettuate in MOLP su 183 clasti; in alto sono riportati i valori della media, mediana, deviazione standard, massimo e minimo.

Lo **strato S3b** è uno strato di colore di spessore variabile tra 0,03 e 0,1 mm. Lo strato, di colore tortora chiaro (Munsell 10 YR 8/2) sul campione macroscopico, in MOLP si presenta da traslucido a opaco con una tessitura microgranulare (Fig. 5a-5d). Lo strato si presenta otticamente compatibile con lo strato S3c già analizzato negli altri campioni; non sono state effettuate analisi SEM-EDS.

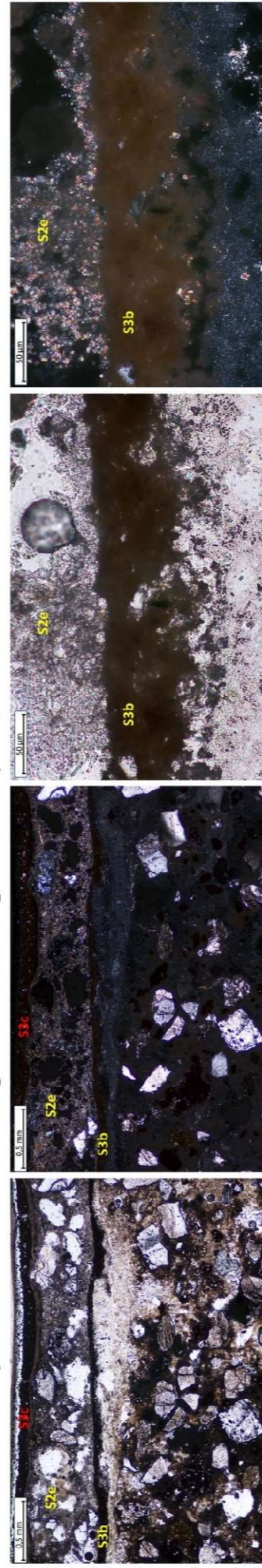


Fig. 5: **a)** stratigrafia del campione (MOLP, PPL; sono indicati gli strati riconoscibili); **b)** stessa inquadratura della Fig. 5a (MOLP, XPL); **c)** particolare dello strato di colore S3b e contatto con lo strato di finitura soprastante S2e (MOLP, PPL); **d)** stessa inquadratura della Fig. 5c (MOLP, XPL).

A causa della perdita di materiale durante il sezionamento, non è stato possibile identificare lo strato sottostante a S3b, caratterizzato da una alta friabilità. Lo strato presenta caratteristiche e posizione stratigrafica compatibili con S2a o S2b. Si tratta di uno strato di finitura granulare (Fig. 6a-6b) costituito da una matrice legante e da un aggregato costituito, in ordine decrescente di abbondanza relativa, da: i) clasti angolosi di quarzo; ii) clasti da sub-angolosi a sub-angolosi caratterizzati da porosità diffusa e numerosi microcristalli scheletrici (materiali pozzolanici; Fig. 6c); iii) clasti angolosi e sub-angolosi di carbonati di Ca (calcite) e calcio-magnesio (dolomite). I materiali pozzolanici (presumibilmente pozzolana rossa), rossastri sul campione macroscopico (Fig. 2a), in MOLP risultano di colore rosso molto scuro (quasi opachi) ad eccezione delle porzioni porose e cristalline. Il perimetro di questi clasti e le porzioni vescicolari sono lineate da orli di reazione micrometrici concentrici (Fig. 6c). La matrice legante in MOLP appare di colore nocciola chiaro con diffuse chiazze nerastre e microinclusioni rossastre (Fig. 6a-6b) attribuibili a fasi allumino-silicatiche (alite, belite). La tessitura è micritica con aree microspartite concentrate in particolare attorno ai clasti pozzolanici (Fig. 8d). Lo spessore dello strato non è determinabile a causa delle lacune di matrice legante e clasti nella zona inferiore del campione. Nelle porzioni maggiormente conservate l'addensamento (rapporto clasti/matrice) è medio (30%) e la porosità è in generale media (30%) determinata da micropori sia tondeggianti che di forma irregolare e da fessurazioni millimetriche parallele alla stratificazione (Fig. 2c-2d, 6a-6b). Non sono state effettuate analisi SEM-EDS per questo strato. L'analisi Raman rileva la presenza di Ematite nei clasti pozzolanici (Fig. 4b-4c).

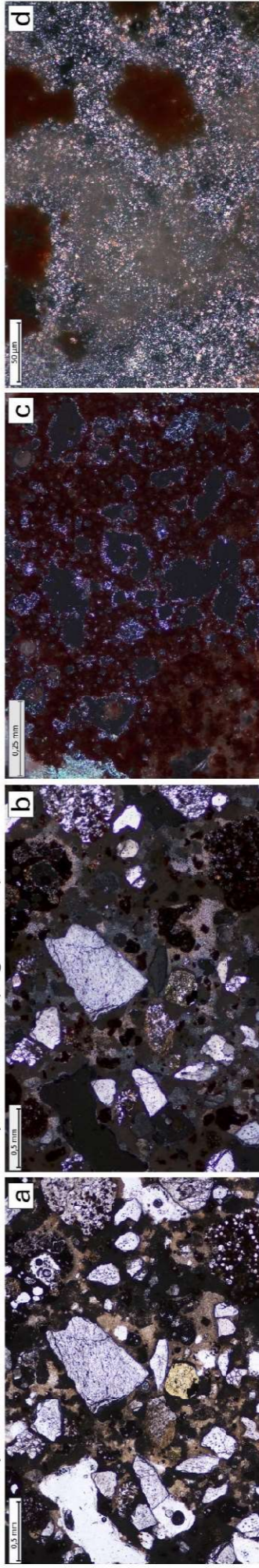


Fig. 6: **a)** panoramica dello strato (MOLP, PPL); **b)** stessa inquadratura (MOLP, XPL); **c)** particolare di un clasto pozzolanico vescicolare (pori circolari incolori; MOLP, XPL); **d)** matrice legante micritica in un'area ricca di clasti pozzolanici (MOLP, XPL).

CAMPIONE C7 (pag. 3/3)

Facciata (N-NE), tra primo e secondo ordine, lato Est, cornice superiore del fregio.

3. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

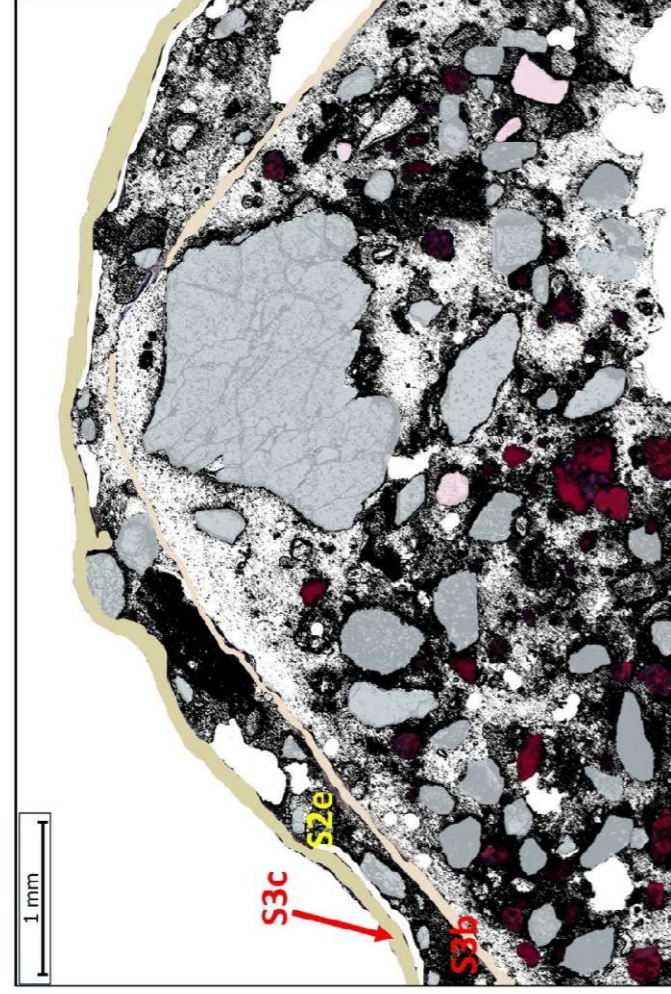


Fig. 7: rappresentazione schematica della stratigrafia del campione C7 basata sull'analisi di immagini di fotografie MOLP (Fig. 2c-2d) e sui risultati delle analisi composizionali. Per le caratteristiche dei singoli strati si veda la sezione 2 della presente scheda. S3: strati colore; S2: strati di finitura; S1: strato di arriccio (corpo). Il colore degli strati o dei costituenti è stato scelto per meglio evidenziare le caratteristiche composizionali e stratigrafiche del campione e pertanto non corrisponde al colore reale.

Il campione 7 rappresenta la stratigrafia superficiale e intermedia-basale (Fig. 7) del prospetto principale della Basilica.

Si riconoscono almeno 2 interventi successivi: i) strato di finitura **S2b (?)** e strato di colore **S3b**; ii) strato di finitura **S2e** e strato di finitura **S3c**.

Strati di finitura: i) **strato compatibile con S2a o S2b:** è composto da un aggregato costituito, in ordine decrescente di abbondanza relativa, da: clasti di quarzo, clasti pozzolanici, clasti di carbonati di Ca (calcite) e calcio-magnesio (dolomite); ii) **S2e:** è composto da un aggregato di clasti arenacei quarzificati e di clasti siltosi silicatici e carbonatici (comprendenti quarzo, fillosilicati di Mg, calcite) miscelati a un legante calcico idraulizzato, contenente anche additivi polimerici sintetici.

Strati di colore: i) **S3b:** colore tortora chiaro, tessitura microgranulare, composizione compatibile con una pittura a calce con cariche a base di solfati di Ba e ossidi di Ti e pigmento a base di ossidi di Fe;

ii) **S3c:** colore giallo chiaro, tessitura microgranulare, composizione compatibile con una pittura silossanica a base di ossidi di Ti e Fe (pigmentanti) e con una carica microgranulare costituita da calcite.

ANALISI RAMAN DEGLI STRATI DI COLORE (pag. 1/2)

1. INTRODUZIONE E CARATTERISTICHE GENERALI DEL CAMPIONE ANALIZZATO

CAMPIONE C7. Facciata (N-NE), tra primo e secondo ordine, lato Est, cornice superiore del fregio. Il campione C7 (Fig. 1a-1d) presenta quattro strati distinti, comprendenti 2 strati di colore (S3c, S3b) e 2 strati di finitura (S2e, strato non attribuibile).



Fig. 1: a) posizione campione nel prospetto principale della Basilica; b) punto di prelievo del campione 7; c) campione C7 (vista dall'alto); d) campione C7 (vista dal basso).

2. RISULTATI ANALITICI

Lo strato S3c è uno strato di colore di spessore variabile tra 0,03 e 0,2 mm. Lo strato, di colore giallo chiaro (Munsell 2.5 Y 8/3) sul campione macroscopico (Fig. 1c), in MOLP si presenta traslucido (Fig. 2a). L'analisi SEM-EDS ha evidenziato una tessitura microgranulare composta da granuli di carbonato di calcio di dimensioni variabili tra 5 e 40 µm immersi in una matrice fine submicrometrica ad elevato contenuto di Si, entro la quale sono dispersi microgranuli di ossidi di Ti e in misura minore di Fe. L'analisi Raman (Fig. 2b-2c) ha permesso di riconoscere che le fasi individuate mediante SEM-EDS corrispondono a calcite (CaCO₃) e rutilo (TiO₂); non è stato possibile invece identificare la natura degli ossidi di ferro. La matrice submicrometrica risulta essere composta da resine silossaniche (Fig. 2b-2c). In base a questi risultati lo strato di colore S3c è costituito da una pittura silossanica a base di ossidi di Ti e Fe (pigmentanti) miscelati a una carica microgranulare di calcite. Questa evidenza lascia aperte due ipotesi ovvero che si tratti di una pittura silossanica alla calce oppure che la calcite sia stata utilizzata come inerte selezionato.

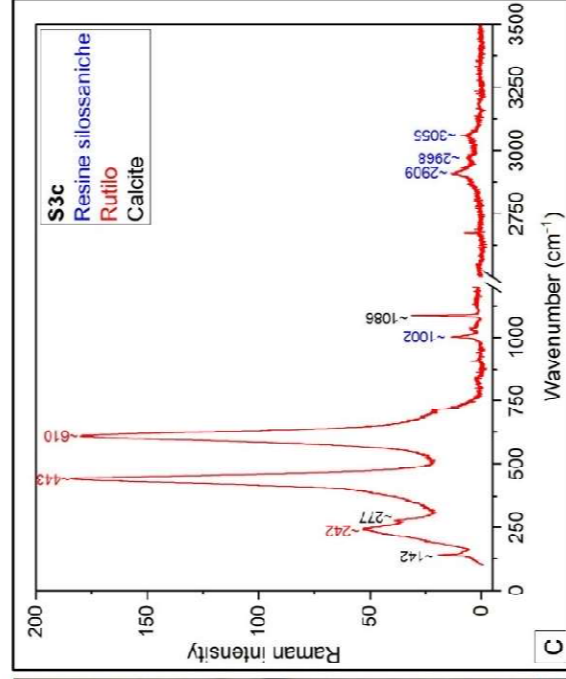
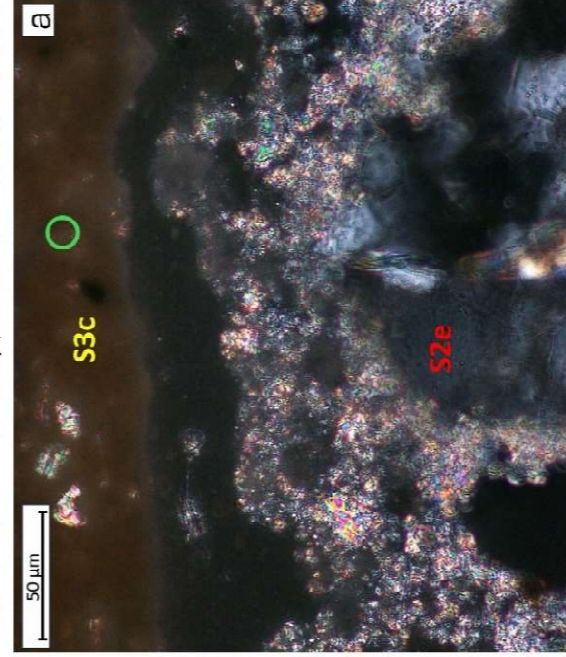


Fig. 2: a) Particolare degli strati S3c e S2e (MOLP, XPL; cerchio verde: punto analisi); b) particolare del punto di analisi Raman nello strato S3c (cerchio verde); analisi effettuata tramite sorgente laser 532 nm (20-30 mW), grating 2400 grooves/mm, tempo di acquisizione 40 secondi, 2 accumulazioni; c) spettro Raman del punto di analisi indicato in Fig. 2b; valori in blu: picchi relativi alle resine silossaniche (JAYES et al., 2003); valori in rosso: picchi relativi al rutilo (RRUFF); valori in nero: picchi relativi alla calcite (RRUFF).

Lo strato S3b è uno strato di colore di spessore variabile tra 0,03 e 0,1 mm. Lo strato, di colore tortora chiaro (Munsell 10 YR 8/2) sul campione macroscopico, in MOLP si presenta da traslucido a opaco con una tessitura microgranulare (Fig. 4a). L'analisi SEM-EDS ha evidenziato una tessitura microgranulare composta da granuli di solfato di Ba di dimensioni variabili tra 1 e 20 µm immersi in una matrice fine submicrometrica composta prevalentemente da quarzo e carbonato di calcio, con tenori subordinati di Mg, Al, Ti e Fe. L'analisi Raman ha permesso di riconoscere che le fasi identificate con SEM-EDS corrispondono a calcite e rutilo (biossido di titanio); non è stato possibile invece identificare la natura degli ossidi di ferro. L'analisi Raman rileva la presenza di un solfato, presumibilmente barite (BaSO₄) e quindi riferibile al solfato di Ba identificato mediante SEM-EDS (Fig. 2b-2c). In base a questi risultati lo strato di colore S3b risulta compatibile con una pittura a base di calce con una carica di solfati di Ba e subordinatamente ossidi di Ti e pigmenti a base di ossidi di Fe.

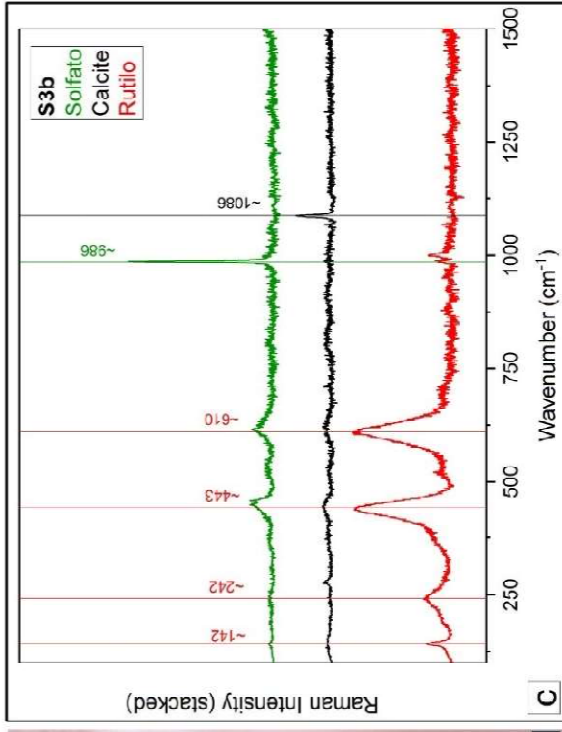
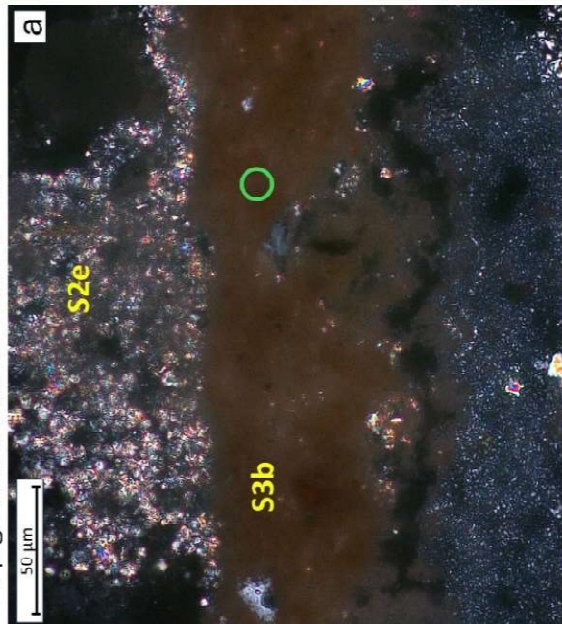


Fig. 3: a) Particolare degli strati S2e e S3b (MOLP, XPL; cerchio verde: punto analisi); b) particolare del punto di analisi Raman nello strato S3b (cerchio verde); analisi effettuata tramite sorgente laser 532 nm (6-7 mW), grating 2400 grooves/mm, tempo di acquisizione 15-40 secondi, 2 accumulazioni; c) spettro Raman del punto analisi indicato in Fig. 3b; valori in verde: picchi relativi al solfato (RRUFF); valori in nero: picchi relativi alla calcite (RRUFF); valori in rosso: picchi relativi al rutilo (RRUFF).

ANALISI RAMAN DEGLI STRATI DI COLORE (pag. 2/2)

A causa della perdita di materiale durante il sezionamento, non è stato possibile identificare lo strato sottostante a S3b, caratterizzato da una alta friabilità. Lo strato presenta caratteristiche e posizione stratigrafica compatibili con lo strato S2b. Si tratta di uno strato di finitura granulare (Fig. 4a) costituito da una matrice legante e da un aggregato costituito da: i) clasti angolosi di quarzo; ii) clasti da sub-angolosi a sub-arrotolati caratterizzati da porosità ciffusa e numerosi microcristalli scheletrici (materiali pozzolanici); iii) clasti angolosi e sub-angolosi di carbonati di calcio (calcite e dolomite). I materiali pozzolanici (presumibilmente pozzolana rossa), rossastri sul campione macroscopico, in MOLP risultano di colore rosso molto scuro (quasi opachi) ad eccezione delle porzioni porose e cristalline (Fig.4a). Non sono state effettuate analisi SEM-EDS per questo strato. L'analisi Raman rileva la presenza di Ematite nei clasti pozzolanici (Fig. 4b-4c).



Fig. 4: a) Particolare dello strato (MOLP, XPL; cerchio rosso: punto analisi); b) particolare del punto di analisi Raman nello strato (cerchio rosso); analisi effettuata tramite diodo 785 nm (6-10 mW), grating 600 grooves/mm, tempo di acquisizione 20 secondi, 2 accumulazioni; c) spettro Raman del punto analisi indicato in Fig. 4b; valori in rosso: picchi relativi all'ematite (RRUFF).

1. INTRODUZIONE E CARATTERISTICHE GENERALI DEL CAMPIONE ANALIZZATO

CAMPIONE 2. Facciata (N-NE), secondo ordine, lato Est, colonna interna, zona alta del fusto. Il campione C2E (Fig. 5a-5e) presenta tre strati distinti comprendenti uno strato di colore (S3a), uno strato di finitura (S2d) e uno strato di arriccio (S1c). Lo strato di colore S3a è conservato solo parzialmente e presenta un aspetto pulverulento (Fig. 5d-5e).

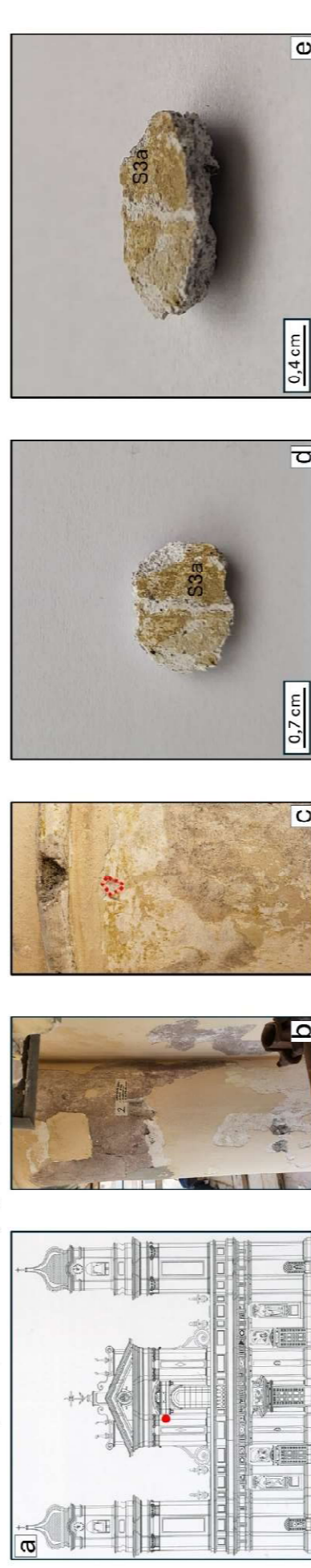


Fig. 5: a) posizione campione nel prospetto principale della Basilica; b) punto di prelievo del campione nella colonna; c) particolare del punto di prelievo del campione (tratteggio rosso); d) campione C2E (vista dall'alto); e) campione C2E (vista laterale).

2. RISULTATI ANALITICI

Lo strato S3a, è uno strato di colore presente in modo discontinuo; dove è conservato, presenta spessore variabile tra 0,01 e 0,05 mm. Lo strato, di colore giallo ocraceo (Munsell 2.5 Y 7/6) sul campione macroscopico, in MOLP si presenta opaco (Fig. 6a). L'analisi SEM-EDS ha evidenziato una tessitura coliforme. L'analisi SEM-EDS ha rilevato la presenza costante di elevati contenuti di carbonio e Ca e di concentrazioni variabili di Si, Mg, Al, Fe, Cr, S, Cl, Ti, Ba. L'analisi Raman ha permesso di riconoscere che le fasi identificate con SEM-EDS corrispondono a calcite e Goethite; non è stato possibile invece identificare la natura degli altri componenti. In base a queste evidenze analitiche è presumibile che si tratti di una pittura sintetica (non meglio caratterizzabile con le tecniche utilizzate) con pigmenti a base di Goethite e ossidi di Cr e una carica a base di calcite.



Fig. 6: a) particolare degli strati S3b, S3a, S2d (MOLP, XPL; cerchio rosso: punto analisi); b) particolare del punto di analisi Raman nello strato S3a (cerchio rosso); analisi effettuata tramite diodo 785 nm (13-21 mW), grating 600 grooves/mm, tempo di acquisizione 90 secondi, 6 accumulazioni; c) spettro Raman del punto di analisi indicato in Fig. 6b; valori in arancione: picchi relativi alla Goethite (RRUFF); valori in nero: picchi relativi alla calcite (RRUFF).

6. Discussione: ricostruzione stratigrafica della facciata principale della Basilica

In questo capitolo si riporta l'interpretazione della stratigrafia complessiva della facciata della Basilica di Nostra Signora della Rosa basata sui risultati descritti nel capitolo precedente.

Nel complesso sono stati riconosciuti 11 strati distinti comprendenti 4 strati di colore (S3a-S3d), 5 strati di finitura (S2b-S2f) e 2 strati di arriccio (S1b-S1c) che hanno chiare relazioni di continuità. A questi si aggiungono 2 strati di finitura (S2x-S2y) e 2 strati di arriccio (S1x-S1y) riscontrati nei campioni C4A e C4B che non presentano chiare relazioni di continuità con gli altri campioni, essendo stati prelevati in una posizione della facciata in cui non si può escludere che siano stati eseguiti interventi localizzati per la necessità di modificare l'impianto decorativo. La stratigrafia derivante da questi ultimi due campioni è descritta in un sottocapitolo separato (6.2).

Nel complesso queste evidenze stratigrafiche si riferiscono ad almeno 5 interventi di restauro; non è chiaro se le risultanze individuate nei campioni C4A e C4B siano attribuibili ad uno dei 4 interventi o se rappresentino un intervento a parte non inquadrabile cronologicamente sulla base delle risultanze di questo lavoro.

6.1 Stratigrafia generale della facciata (Fig. 6.1)

Lo strato risultato più antico nei campioni analizzati è **lo strato di arriccio S1b**, conservato nei campioni C2B e C6C. Lo strato esplica la sua funzione strutturale nei confronti dello strato di finitura S2b conservato in continuità negli stessi campioni.

Le caratteristiche composizionali sono riferibili a una malta a base di un legante idraulico calcico-magnesiaco. In accordo alla norma UNI-EN 459-1 (2015) è classificabile come una calce idraulica formulata (FL) o, secondo la norma NF P 15-314 come un cemento naturale (*roman cement*) anch'esso additivato con materiale pozzolanico. Non si esclude che sia stato utilizzato un prodotto artigianale o industriale realizzato miscelando più componenti.

Lo strato S2b rappresenta la finitura dello strato di arriccio S1b. Il contatto tra i due strati è netto, coeso e ondulato sia nelle parti planari che nelle porzioni spigolo. Pur essendo uno strato di finitura nei campioni studiati non è mai stato rinvenuto uno strato di colore steso direttamente sulla sua superficie. È presumibile che l'eventuale strato di colore sia

stato completamente rimosso durante un successivo restauro. Grazie ai rapporti tecnici del Comune di Santa Margherita Ligure (GIARDINO et al., 2013) questa porzione stratigrafica può essere riferita ad un intervento di restauro collocabile tra la consacrazione della basilica (1770) e l'intervento di restauro successivo (1890), del quale, tuttavia, non è stato possibile ottenere riferimenti precisi e schede tecniche di progetto.

Lo **strato di arriccio S1c** è conservato nei campioni C2C, C3A e C6A, C6B, C6C. Lo strato esplica la sua funzione strutturale nei confronti dello strato di finitura S2d, eccetto che nei campioni C6A, C6B, C6C dove la posizione stratigrafica di S2d è occupata da S2c.

Le caratteristiche composizionali sono riferibili a una malta a base di un legante idraulico calcico-magnesiaco con relitti di clinker. In accordo alla norma UNI EN 197-1 (2011) è classificabile come un cemento Portland. Sulla base delle caratteristiche morfologiche (ovvero una composizione costituita sia da clasti di cava con litologia eterogenea, sia da clasti ofiolitici arrotondati di origine fluviale, lacustre o torrentizia) e granulometriche (l'aggregato è scarsamente classato) dell'aggregato, è possibile dedurre che questo sia un prodotto artigianale o industriale realizzato miscelando più componenti clastici.

Lo **strato di finitura S2d** è conservato nei campioni C2B, C2C e C3A ed esplica una funzione di finitura. Lo spessore dello strato è fortemente eterogeneo e lo strato presenta una scarsa adesione nei confronti sia dello strato S1c sia dello strato S2b, suggerendo che questo strato sia stato utilizzato come rasante e livellante sulle superfici di entrambi gli strati. Le caratteristiche composizionali sono riferibili a una calce area magnesiaca con aggregato costituito prevalentemente da calcite con morfologia angolosa e sub-angolosa. Queste evidenze, unitamente all'aspetto macroscopico e alla stratigrafia, permettono di identificare lo strato come un marmorino a base di calcite spatica. Grazie ai rapporti tecnici del Comune di Santa Margherita Ligure (GIARDINO et al., 2013) questa porzione stratigrafica può essere riferita ad un rifacimento della facciata effettuato nel 1890 del quale, tuttavia, non è stato possibile ottenere riferimenti precisi e schede tecniche di progetto. Durante questo intervento è probabile che le parti ammalorate della facciata siano state "stuccate" con uno strato di cemento Portland (S1c) e, in seguito, per uniformare le due diverse tonalità (rosso-viola per la finitura S2b e grigio per lo strato di arriccio S1c) sia stata stesa uno strato di finitura a marmorino (S2d).

Lo **strato di finitura S2c** è conservato unicamente nei campioni C6A, C6B, C6C. Lo strato, grigio sul campione macroscopico, si trova intercalato tra lo strato S1c e lo strato S3b in una posizione stratigrafica che in tutti gli altri campioni è occupata dallo strato di finitura S2d. Lo strato è composto da un aggregato di clasti quasi esclusivamente quarzitici miscelati a una calce magnesiaca e è compatibile sia con una calce idraulica magnesiaca sia con un cemento di tipo Portland.

Lo **strato di colore S3a** (giallo ocraceo, Munsell 2.5 Y 7/6) è riscontrato nei campioni C1, C2C e C3A. Lo strato è presente solo localmente e in genere è mal conservato. Le caratteristiche composizionali e l'aspetto visivo, sia macroscopico sia microscopico, permettono di identificare lo strato come una pittura a base di calce, con una colorazione gialla ottenuta con goethite e ossidi di Cr. È ipotizzabile che l'ossido di Cr, che non è stato possibile identificare con le analisi effettuate, sia un verde di cromo, utilizzando per correggere la colorazione tendente all'arancione della goethite. Il giallo di cromo (PbCrO_4) è da escludersi per l'assenza di Pb nelle analisi e perché il pigmento non si presenta scuro, come invece accade a questo pigmento se esposto all'aria, in particolare con la presenza di solfuri. Non è possibile escludere l'identificazione con il giallo di barite (cromato di Ba), che tuttavia è poco solubile in acqua e sembra quindi poco indicato in una pittura a calce; infatti, l'ottima adesione e la penetrazione nello strato di marmorino sottostante sono compatibili con una pittura a calce stesa a velatura. Le aggiunte di solfato di Ba e ossidi di Ti sono probabilmente attribuibili a una volontà di rendere più coprente la velatura di colore. La tessitura colloforme dello strato, evidenziata dalle analisi SEM, potrebbe invece essere dovuta alla presenza di una componente organica, come la caseina, comune nelle pitture a calce. Questa ipotesi è tuttavia da verificare non essendo possibile avere indicazioni più precise con le tecniche analitiche utilizzate in questo lavoro di tesi. Lo strato è, nei campioni analizzati, in contatto diretto con S2d; tuttavia, le evidenze di cantiere fornite dalla restauratrice (anche fotografiche) permettono di considerare lo strato di colore S3a come uno strato di colore stratigraficamente collocato a diretto contatto sia con S2d sia con S2c. L'assenza dello strato S3a nei campioni C6A, C6B, C6C potrebbe essere dovuta alla posizione del campione stesso sulla facciata della basilica, in quanto nelle zone alte della facciata lo strato di colore S3a non è stato riscontrato macroscopicamente durante i rilevamenti di cantiere e la posizione di campionamento C6 si colloca nell'angolo destro del timpano, proprio nella zona alta della facciata.

Grazie alle fonti bibliografie e documentali (EMBRIACO, 2002) la porzione stratigrafica che include lo strato S2c e lo strato S3a può essere riferita ad un intervento di restauro collocabile nella seconda metà degli anni '40 (restauri post-bellici) del quale, tuttavia, non è stato possibile ottenere riferimenti precisi e schede tecniche di progetto. In questo intervento è probabile che le parti ammalorate del marmorino S2d siano state stuccate con lo strato di cemento Portland (o calce idraulica magnesiaca) S2c e, in seguito, per uniformare le due diverse tonalità (bianco per la finitura S2d e grigio scuro per lo strato di finitura S2c) sia stata stesa lo strato di colore S3a. La necessità di uniformare gli strati suddetti e di coprire il colore scuro di S2c giustificherebbe la presenza degli ossidi di Ti e del solfato di Ba come aggiunta per elevare il potere coprente della velatura che presenta, escludendo questi composti, una composizione tradizionale sia nella base (calce) che nel pigmento (ocra).

Lo **strato di colore S3b** (tortora chiaro, Munsell 10 YR 8/2) riscontrato nei campioni C1, C2C, C3A, C6A, C6B, C6C, C7A, si colloca stratigraficamente e con contatto diretto sopra lo strato di colore S3a (campioni C1, C2C, C3A); dove lo strato di colore S3a non è presente, o non è conservato, lo strato di colore S3b si trova a contatto diretto con gli strati sottostanti di finitura S2d (campioni C2C e C3A) e S2c (campioni C6A, C6B, C6C). Lo strato si presenta in genere ben conservato, con un andamento rettilineo (eccetto che nei campioni C6A, C6B, C6C, dove si presenta sinuoso e irregolare) e contatti con gli strati inferiori netti. L'adesione con gli strati inferiori è in genere molto scarsa in tutti i campioni analizzati con l'eccezione del campione C7A. L'aspetto visivo macroscopico e le caratteristiche composizionali (MOLP e SEM), permettono di identificare lo strato come una pittura a calce di produzione industriale con una carica di composti coprenti costituiti da barite (solfato di Ba) e rutilo (biossido di Ti) e pigmenti non meglio identificabili a base di ossidi di Fe. L'assenza di Pb e Hg, non riscontrati nelle analisi composizionali, permette di escludere altre colorazioni rosse (minio e cinabro) usate fino alla metà del Novecento. Grazie alle fonti bibliografie e documentali (MONACHESI, 1976) la porzione stratigrafica che include lo strato S3b può essere riferita ad un intervento di restauro collocabile nel 1970, del quale, tuttavia, non è stato possibile ottenere riferimenti precisi e schede tecniche di progetto. La datazione è verosimilmente avvalorata dall'assenza dei pigmenti storici suddetti. In questo intervento è probabile che gli strati di finitura S2d e S2c fossero ancora in buone condizioni, poiché non sono state

riscontrate stuccature successive; lo strato S3b viene quindi applicato come una mano uniformante in tutta la facciata, senza imprimitura e senza adeguare l'intervento all'eterogeneità degli strati sottostanti in contatto diretto, che sono spesso diversi nei campioni. La necessità di uniformare tanti strati diversi giustificerebbe l'utilizzo di una pittura molto coprente.

Lo **strato di finitura S2e** è conservato nei campioni C1, C2C, C3, C6A, C6B, C6C e C7A, si colloca stratigraficamente sopra lo strato di colore S3b in tutti i campioni in cui è presente e esplica un'azione di preparazione del supporto (imprimitura) nei confronti dello strato di colore S3c. Lo spessore dello strato è generalmente omogeneo; lo strato presenta un andamento rettilineo e un'adesione scarsa allo strato di colore S3b con fessurazioni da micrometriche a millimetriche in corrispondenza del contatto tra gli strati, che determinano un parziale scollamento dallo strato di colore S3b. Lo strato si presenta in genere mal conservato e con una porosità medio-alta determinata da pori e cavità coalescenti oltre a vuoti poligonali dovuti al distacco di clasti. Le caratteristiche composizionali sono compatibili con un legante calcico idraulicizzato contenente anche additivi polimerici sintetici, con un aggregato costituito prevalentemente da clasti quarzatici arenacei e una miscela di clasti siltosi monocristallini di talco, calcite e quarzo. Queste evidenze, unitamente all'aspetto macroscopico e alla stratigrafia, permettono di identificare lo strato come il rasante "Bonding" indicato nelle schede tecniche e nel testo descrittivo del restauro del 2000 (BORINI, 2002).

Lo **strato di colore S3c** (giallo chiaro Munsell 2.5 Y 8/3) riscontrato nei campioni C1, C2C, C3A, C6A, C6B, C6C, C7A, si colloca stratigraficamente sopra lo strato di finitura S2e in tutti i campioni dove è presente. Questo strato costituisce il colore principale visibile attualmente sulla gran parte della facciata e esplica quindi una funzione estetica e di protezione per il sistema architettonico e di coloritura. Lo strato si presenta in genere ben conservato con l'eccezione del campione C1, dove si evidenziano ampi distacchi. L'andamento è in genere sinuoso e segue gli ispessimenti e gli assottigliamenti dello strato di finitura S2e. L'adesione con lo strato di finitura S2e è in genere scarsa, con fessure parallele alla stratificazione, da micrometriche a millimetriche, che determinano un parziale scollamento visibile ad alto ingrandimento nei campioni C1, C7A e C2C. Le caratteristiche composizionali e l'aspetto visivo sia macroscopico sia in MOLP e SEM, permettono di identificare lo strato come una pittura silossanica (matrice sub-

micrometrica) con una carica microgranulare di calcite, un coprente a base di rutilo (biossido di titanio) e pigmenti a base di ossidi di Fe non meglio identificabili.

Queste evidenze, unitamente all'aspetto macroscopico e alla stratigrafia, permettono di identificare lo strato come il colore "Ancorall-L" utilizzato nel restauro del 2000 (BORINI, 2002).

Lo **strato di finitura non granulare S2f** riscontrato nel sub-campione C2C, si colloca stratigraficamente sopra lo strato di colore S3c. Questo strato di finitura esplica un'azione di preparazione del supporto (imprimitura) nei confronti dello strato di colore S3d. Lo strato è ben conservato, ma è presente solo alla base del colore S3d. L'adesione allo strato S3c è caratterizzata da microfessure parallele alla stratificazione che determinano un parziale scollamento visibile ad alto ingrandimento. Le caratteristiche composizionali sono compatibili con una calce magnesiaca.

Lo **strato di colore granulare S3d** (rosato Munsell 7,5 YR 8/3) è riscontrato solo nel campione C2C si colloca stratigraficamente sopra lo strato di finitura S2f, con una buona adesione allo strato sottostante. Questo strato costituisce l'ultimo strato di colore nel campione, dove tuttavia è presente solo localmente in chiazze centimetriche. La stessa parziale conservazione si riscontra alla scala di cantiere in varie parti della facciata principale della Basilica. Le caratteristiche composizionali sono compatibili con una pittura organico-minerale a base di grassello di calce magnesiaca contenente anche un aggregato arenaceo granulare costituito da calcite e subordinato quarzo. Queste evidenze, unitamente all'aspetto macroscopico e alla stratigrafia, permettono di identificare lo strato come il colore "Idrolit" utilizzato nel restauro del 2000 (BORINI, 2002). Grazie all'analisi delle fonti bibliografiche e documentali la porzione stratigrafica che include lo strato di finitura S2e, lo strato di colore S3c, lo strato di finitura S2f e lo strato di colore S3d, può essere riferita all'intervento di restauro effettuato dalla Borini Costruzioni nel 2000 (BORINI, 2002). Gli strati S2e e S3c sono riferibili all'intervento principale effettuato sui prospetti della basilica (lotto 2); gli strati S2f e S3d sono da riferire a un intervento integrativo effettuato probabilmente durante lo smontaggio dei ponteggi, utilizzando i materiali disponibili avanzati dalle prove di coloritura sui prospetti (Parravicini E., comunicazione personale).

I sub-campioni prelevati nel punto di campionamento C6 presentano alcune peculiarità che possono facilitare delle considerazioni in merito al restauro del 2000. Questo punto

di campionamento è stato scelto dalla restauratrice in fase di prelievo come rappresentativo di un'area ben conservata che fungesse da campione di controllo nei confronti degli altri campioni degradati. Il campione non è rilevante staticamente, tuttavia si possono esprimere alcune osservazioni: è chiaramente visibile (al contrario degli altri campioni) l'applicazione di due mani di rasante (strato di finitura S2e "Bonding") come dichiarato dalla società Borini (BORINI, 2002); è inoltre conservato unicamente in questo campione un sottile livello, parallelo alla stratificazione, (spessore 40-200 μm), presumibilmente corrispondente al fissativo che la Borini Costruzioni ha dichiarato di usare durante l'intervento di restauro dei prospetti; questo campione è l'unico dove l'adesione tra lo strato di colore S3c (Ancorall-L) e lo strato di finitura S2e (Bonding) è buona e non presenta fessure micrometriche o millimetriche parallele alla stratificazione con scollamenti tra i due strati.

6.2. Stratigrafia del campione C4 (Fig. 6.1.)

Il campione C4 è stato prelevato dalla facciata principale, nel secondo ordine, lato Est, presso le zone centrali e aggettanti del fregio posto tra architrave e frontone. I due sub-campioni sono in continuità stratigrafica e costituiscono la parte basale (C4B) e superficiale (C4A) della posizione di campionamento C4. Questa posizione di campionamento si colloca stratigraficamente sopra una scialbatura del supporto murario, non conservata nel campione ma verificabile durante i rilevamenti di cantiere; la stratigrafia soprastante invece non è conservata né nel campione né nel punto di prelievo sul prospetto della facciata. Queste evidenze, unitamente ai probabili interventi volti a modificare l'impianto decorativo realizzati in questo settore della facciata, rendono la stratigrafia di questo campione non attribuibile con certezza a uno degli interventi di restauro citati nel capitolo 6.1. Per questo motivo, a differenza di tutti gli altri campioni gli strati individuati sono nominati con i suffissi x e y onde evitare scorrette attribuzioni stratigrafiche.

Lo **strato di arriccio S1x** esplica una funzione strutturale nei confronti dello strato di finitura S2x nel sub-campione C4B. Lo strato è compatibile con una malta idraulica formulata essendo composto da un aggregato arenaceo assai scarsamente classato costituito da clasti litologicamente eterogenei (clasti quarzitici, ofiolitici, calcareo marnosi, peliti, siltiti, oltre a subordinati clasti pozzolanici) e miscelato a un legante con

tessitura colloforme composizionalmente compatibile con una calce idraulica. Lo strato non è ben conservato e è caratterizzato da elevata porosità dovuta sia a pori di degassazione sia da ampie lacune millimetriche dovute al distacco di clasti e matrice legante.

Lo **strato di finitura S2x** è composto da una matrice colloforme con aggregato siltoso-arenaceo comprendente, in ordine decrescente di abbondanza relativa, clasti carbonatici (calcite, dolomite), clasti quarzitici, e pozzolanici. Il legante è compatibile con una calce magnesiaca idraulicizzata con elementi pozzolanici. Il contatto tra i due strati si presenta netto e coeso e lo strato S2x presenta una buona adesione allo strato di arriccio S1x; inoltre, lo spessore dello strato di finitura S2x si presenta eterogeneo. Queste evidenze permettono di dedurre che i due strati costituiscano un unico intervento, in cui S2x è stato steso per livellare, rasare e omogeneizzare l'intonaco dopo la stesura dell'arriccio S1x. La datazione dell'intervento non è chiara per i motivi già elencati. La granulometria molto eterogenea dello strato di arriccio S1x sembrerebbe suggerire un'origine più antica degli altri strati, ma ciò non può essere considerato come un elemento conclusivo. Lo strato di finitura S2x presenta una scialbatura superficiale di calce, che non si può escludere fosse parte della finitura e quindi con una funzione estetica.

Lo **strato di arriccio S1y** esplica una funzione strutturale nei confronti dello strato di finitura S2y. Lo strato è compatibile con una calce idraulica formulata essendo composto da un aggregato arenaceo scarsamente classato costituito da clasti litologicamente eterogenei (clasti quarzitici, ofiolitici, calcareo marnosi, peliti, siltiti, oltre a subordinati clasti pozzolanici e calcinaroli) miscelato a un legante con tessitura micritica estesamente carbonatata composizionalmente compatibile con una calce idraulica. Lo strato è in genere ben conservato e presenta una bassa porosità.

Lo **strato di finitura S2y** è composto da un aggregato siltoso-arenaceo moderatamente classato costituito clasti carbonatici (calcite e dolomite) e quarzitici e pozzolanici. La matrice legante presenta tessitura colloforme con ampie aree caratterizzate da tessitura micritica estesamente carbonatata in corrispondenza dei granuli isolati o dei cluster di granuli pozzolanici. In base a queste evidenze il legante è compatibile con una calce magnesiaca idraulicizzata. Lo strato è in genere ben conservato e presenta una bassa porosità. Il contatto tra i due strati si presenta netto e coeso e lo strato S2y presenta una

buona adesione allo strato di arriccio S1y. Queste evidenze permettono di dedurre che i due strati costituiscano un unico intervento, in cui S2y è stato steso per omogeneizzare esteticamente l'intonaco dopo la stesura dell'arriccio S1y.

Lo strato di finitura S2y ha alcune somiglianze con lo strato di finitura S2b (cfr. 6.1.) come l'aspetto macroscopico, la presenza di clasti pozzolanici reattivi e di un aggregato litologicamente simile. Tuttavia, i due strati presentano alcune differenze come la granulometria dell'aggregato, lo spessore (nel campione C2B e C6C lo strato S2b sembra essere usato anche come rasante per lo strato sottostante, invece nel campione 4A l'andamento dello strato S2y è rettilineo) e la tessitura della matrice. La diversa granulometria dell'aggregato e il diverso spessore potrebbero essere dovuti rispettivamente ad una macinazione più fine forse realizzata in cantiere (non sorprendente considerando l'intervento collocabile tra il 1770 e il 1890) e a una diversa stesura (lo strato S2b nei campioni C2B e C6C è utilizzato per realizzare porzioni curvilinee, nel primo caso un fusto di colonna nel secondo caso un angolo). La differenza più significativa è nella tessitura della matrice che in S2b sia presenta micritica con plaghe di cristallizzazione microspartite con inclusioni e zone brune allumino-silicatiche e in S2y come colloforme con plaghe di cristallizzazione micritiche e zone brune allumino-silicatiche. La tessitura colloforme nello strato S2y può essere dovuta alla maggiore presenza di fase idrate (gel) di alluminati e silicati di calcio. Queste a loro volta possono essere dovute a due principali fattori: i) la quantità di pozzolana (una malta con più pozzolana presenterebbe più fasi idrate); ii) l'età della malta (stessa quantità di pozzolana ma età della malta più giovane, in cui le fasi idrate non si sono ancora cristallizzate). La pozzolana veniva generalmente aggiunta in cantiere, senza stagionatura; è quindi possibile che le due malte siano da ricondurre allo stesso intervento con differenze derivanti dalla lavorazione in loco. Tuttavia, non è possibile escludere che si tratti di due ricette simili con la stessa quantità di pozzolana e una litologia simile, attribuibili a due interventi distinti temporalmente. In questo caso ci sarebbe un chiaro intento di realizzare un restauro con materiali simili nella composizione e nell'effetto estetico.

STRATIGRAFIA DELLA FACCIATA PRINCIPALE (N-NE) DELLA BASILICA DI NOSTRA SIGNORA DELLA ROSA

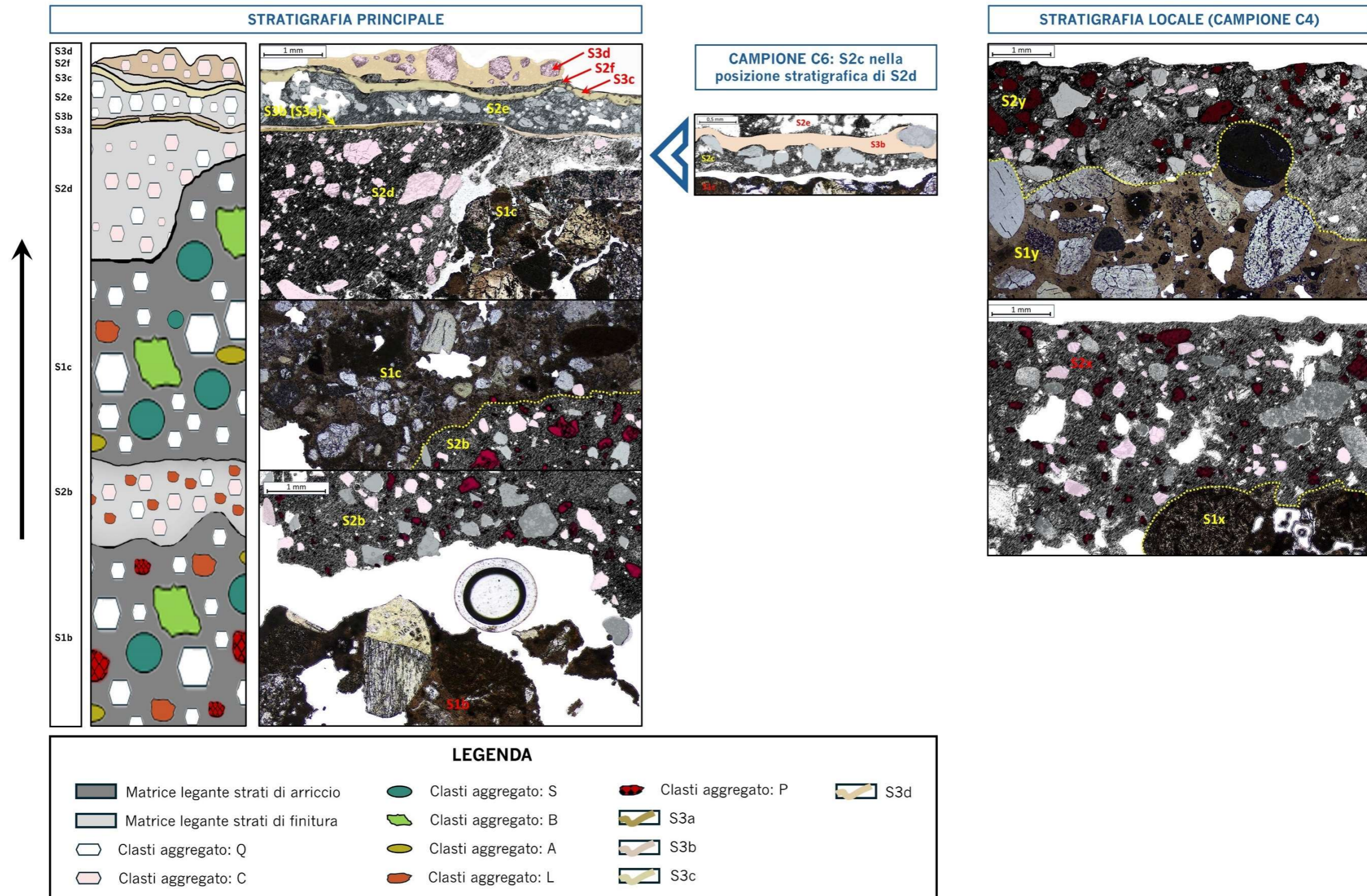


Fig. 6.1. Ricostruzione della stratigrafia della facciata di Nostra Signora della Rosa; a sinistra la ricostruzione della stratigrafia principale della facciata; a destra ricostruzione della stratigrafia del campione 4, non inquadrabile nella stratigrafia principale. Le figure sono state realizzate mediante analisi di immagini di fotografie MOLP e SEM, e interpretando i dati ottenuti da diverse tecniche multi-scala. A sinistra è inserita una ricostruzione stilizzata e schematica della stratigrafia principale della facciata in cui sono posti in evidenza i componenti principali dell'aggregato. La legenda è riportata in basso.

7. Conclusioni

In conclusione, in questo lavoro è stato possibile ricostruire la stratigrafia complessiva della facciata principale della Basilica di Nostra Signora della Rosa, mediante la collocazione spaziale e temporale degli strati individuati unitamente alle loro caratteristiche composizionali e granulometriche. È stato inoltre possibile identificare alcuni i punti di debolezza e i segni di degrado (come distacchi dal supporto, fessure micrometriche e millimetriche, area ad elevata porosità secondaria) riconducibili a problematiche di conservazione dovute a incompatibilità tra i materiali utilizzati e/o ad assenza di fissativo.

Si è inoltre potuto individuare e caratterizzare sotto il profilo composizionale le coloriture (o le finiture) usate in diversi momenti storici. La stratigrafia complessiva è stata ricondotta a interventi di restauro effettuati nel corso di circa due secoli, che è stato possibile individuare grazie alle fonti bibliografiche e alle relazioni tecniche del Comune di Santa Margherita Ligure.

Sono rimasta aperte alcune problematiche come: i) il mancato inquadramento della stratigrafia del campione C4 nella stratigrafia complessiva della facciata; ii) il mancato riconoscimento del tipo di pigmenti a base di ossidi di Fe utilizzati durante le fasi di restauro più moderne; iii) l'assenza del colore S3a nella stratigrafia del campione C6 e la mancanza di identificazione di un altro eventuale pigmento utilizzato solo per la zona alta della facciata nell'intervento di restauro post-bellico.

Al fine di risolvere queste problematiche sarebbe necessario: i) effettuare nuovi prelievi nella zona del campione C4 in modo da verificare la successione stratigrafica della zona e la composizione dell'aggregato e del legante; ii) effettuare nuovi prelievi in posizione strategiche in modo da avere informazioni sistematiche riguardo la presenza di colore nel terzo ordine della facciata; iii) analizzare le coloriture con analisi chimiche di *bulk chemistry* (anche non distruttive come ad esempio mediante XRF portatile), che siano in grado di determinare se i dati puntuali ottenuti dalle analisi sui campioni siano estendibili a interi settori della facciata; iv) analizzare i pigmenti con analisi chimiche di *bulk chemistry* (invasive e distruttive), per ottenere un dato composizionale quantitativo che permetta di caratterizzare con precisione i colori utilizzati nei diversi momenti degli interventi di restauro che si sono susseguiti per circa due secoli; questa ricostruzione

sarebbe di particolare interesse anche dal punto di vista storico-architettonico perché sarebbe un'ottima esemplificazione della marcata evoluzione dei sistemi di coloritura dei prospetti.

Questo lavoro vuole soprattutto essere un contributo metodologico di come sia possibile attraverso un approccio multi-disciplinare, multi-analitico e multi-scala incrociare dati tecnico-scientifici con evidenze di cantiere e soprattutto con le necessità legate a un'azione di restauro.

Bibliografia

- Adam J.P., (1994): L'arte di costruire presso i romani. Materiali e tecniche. M. P. Guidobaldi (Traduttore), Longanesi.
- Alizeri F., (1847): Guida artistica per la città di Genova 2.1., Genova, Gio Grondona Q. Giuseppe Editore.
- Anderson E., Almond M. J., Matthews W., (2014): Analysis of wall plasters and natural sediments from the Neolithic town of Çatalhöyük (Turkey) by a range of analytical techniques, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 133, 326–334.
- Armenini G.B., (1587): De' veri precetti della pittura, Francesco Tebaldini editore, Ravenna.
- Atzeni C., Massidda L., Sanna U., (1996): Magnesian limes. Experimental contribution to interpreting historical data, *Science and technology for cultural heritage*, 5, (2), 29-36.
- Augusti S., I colori pompeiani, De Luca, Roma, 1967.
- Bacigalupo M.A., Benatti P.L., (1998): Il Santuario di N.S. di Montallegro, Ed. del Santuario, Rapallo.
- Balha J., Jedlicka J., (1994): Carbonation of magnesium hydroxide, *Proceedings of the 8 th International Lime Congress, Berlin 1994, Zement-Kalk Gips*, 47, 494.
- Barca D., Comite V., Belfiore C.M., Bonazza A., La Russa M.F., Ruffolo S.A., Crisci G.M., Pezzino A., Sabbioni C., (2014): Impact of air pollution in deterioration of carbonate building materials in Italian urban environments, *Applied Geochemistry*, 48, 122–131.
- Bertolotti D., (1834): Viaggio nella Liguria marittima, Torino, Dai Tipografi Eredi Botta.
- Beruto D., Botter R., Fieni L., La Rosa C., Mannoni T., Vecchiattini R., (1998): New laboratory researches to produce lime putty with controlled microstructure, in Biscontin G., a cura di, *Compatible materials for the protection of European cultural heritage*, PACT 55, Technical Chamber of Greece, Athens, 131-140.
- Beruto D.T., Vecchiattini R., Giordani M., (2003): Effect of mixtures of H₂O (g) and CO₂ (g) on the thermal half decomposition of dolomite natural stone in high CO₂ pressure regime, *Thermochimica Acta*, 404, 25–33.
- Beruto D.T., Vecchiattini R., Giordani M., (2003): Solid products and rate-limiting step in the thermal half decomposition of natural dolomite in a CO₂ (g) atmosphere, *Thermochimica Acta*, 405, 183–194.
- Bevilacqua N., Borgioli L., Adrover-Garcia I., (2010): I pigmenti nell'arte dalla preistoria alla rivoluzione industriale, Il prato, Saonara.
- Blauer-Bohm C., Jagers E., (1997): Analysis and recognition of dolomitic lime mortars, Béarat H., Fuchs M., Maggetti M., Paunier D., a cura di, *Roman Wall*

Painting. Materials, Techniques, Analysis and Conservation. Proceedings of the International Workshop, Fribourg 7-9 March 1996, Institute of Mineralogy and Petrography, Fribourg.

Boato A. (2024): ARCHITETTURA A GENOVA NEL TEMPO. Tecniche costruttive e strumenti di datazione, Biblioteca dell'Istituto di Storia della Cultura Materiale, 5, All'Insegna del Giglio, Firenze.

Bonucci C., (1827): Pompei descritta: terza edizione con nuove osservazioni ed aggiunte, Da' Torchi di Raffaele Miranda, Napoli.

Borini C., (2002): Architettura e restauri della Basilica. Il cantiere di restauro, in: a cura di, Borini Costruzioni, La Basilica di Santa Margherita. Storia ed arte del Santuario di Nostra Signora della Rosa a Santa Margherita Ligure, Editrice Artistica Piemontese, Savigliano (CN).

Botticelli G., (1992): Metodologia di restauro delle pitture murali, Botticelli S., a cura di, Centro Di, Firenze.

Brandon C.J., Hohlfelder R.L., Jackson M.D., Oleson J.P., (2014): Building for Eternity. The History and Technology of Roman Concrete Engineering in the Sea; Oxbow Books, Philadelphia.

Brogiolo G.P., (2013): Architetture di qualità tra VI e IX secolo in Italia settentrionale, in "Archeologia dell'Architettura", XVIII, 45-59.

Cagnana A., (2000): Archeologia dei materiali da costruzione, in Brogiolo G.P., Olcese G., a cura di, Manuali per l'Archeologia, 1, SAP Società Archeologica Italiana, Mantova.

Cagnana A., (2012): I materiali dell'architettura come esito di cicli produttivi, in Brogiolo G. P., Cagnana A., a cura di, Archeologia dell'architettura: metodi e interpretazioni, All'Insegna del Giglio, Firenze.

Cagnana A., Roascio S., Zucchiatti A., (2009): Stratigrafie degli intonaci e analisi archeometriche dei pigmenti degli affreschi altomedievali di Santa Maria di Castelseprio (VA), in Volpe G., Favia P., a cura di, V congresso nazionale di archeologia medievale, società degli archeologi medievisti italiani, 111-115.

Cennini C., (2014): Il libro dell'arte, Frezzato F., a cura di, Neri Pozza, Vicenza.

Chatterji S., (1995): Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead-burnt CaO and MgO, Cement and Concrete Research, 25, pp. 51-56.

Chever L., Pavia S., Howard R., (2010): Physical properties of magnesian lime mortars, Materials and Structures, 43, 283-296.

Chiotis E., Dimou E., Papadimitriou G.D., Tzoutzopoulos S., (2001): The study of some ancient and prehistoric plasters and watertight coatings from Greece. In: Aloupi E, Bassiakos Y, Facorellis Y, a cura di, Archaeometry issues in Greek prehistory and antiquity, Hellenic Society for Archaeometry and the Society of Messenean, Archaeological Studies, Athens, 327-342.

Cicognara L., (1825): Del distacco delle pitture a fresco, Antologia, XVIII, 1-19.

Cimaschi L., (1960): I cinerari funerari romani del Genovesato, *Studi Genuensi*, III, 99-116.

Cliver E.B., (1974): Tests for the Analysis of Mortar Samples, *Bulletin of the Association for Preservation Technology*, Vol. 6, No. 1, 68-73, Association for Preservation Technology International (APT).

Colombo L., (1995): *I colori degli antichi*, Nardini, Firenze.

Commissione Tecnica UNI - NORMA ITALIANA UNI 10924 MAGGIO 2023
Conservazione del patrimonio culturale – Malte per elementi costruttivi e decorativi
– Classificazione e terminologia

Conte A.M., Corda L., Esposito D., Giorgi E., (2017): Characterization of mortars from the medieval Abbey of Cerrate (southern Italy), *Journal of Archaeological Science: Reports* 12, 463–479.

Cucchiara A., Mannoni T., Negretti L., Montagni C., Pradieri G., Sfrecola S., Ricci R., (1993): I calcestruzzi " alla porcellana " in Liguria, in atti del Convegno: *Calcestruzzi antichi e moderni: Storia Cultura e Tecnologia*, Bressanone, Libreria Progetto, Padova.

D'Ambrosio E., Marra F., Cavallo A., Gaeta M., Ventura G., (2015): Provenance materials for Vitruvius' harenae fossiciae and pulvis puteolanis: Geochemical signature and historical–archaeological implications, *Journal of Archaeological Science: Reports* 2, 186–203.

Di Battista V., (1989): “Degradamento delle materie lapidee”, in Caterina G., a cura di, *Tecnologia del recupero edilizio*, Utet, Torino.

Dilaria S., Previato C., Bonetto J., Secco M., Zara A., De Luca R., Miriello D., Volcanic Pozzolan from the Phlegraean Fields in the Structural Mortars of the Roman Temple of Nora (Sardinia), *Heritage* 2023, 6(1), 567-586.

Dioli F., Leali Rizzi T., (1985): *Un monastero, una storia: San Fruttuoso di Capodimonte dalle origini al XV secolo*, Recco (GE).

Elsen J., (2006): Microscopy of historic mortars—a review, *Cement and Concrete Research* 36, 1416–1424.

Embriaco P.G., (2002): *La chiesa di Santa Margherita. Note di storia*, in: a cura di, Borini Costruzioni, *La Basilica di Santa Margherita. Storia ed arte del Santuario di Nostra Signora della Rosa a Santa Margherita Ligure*, Editrice Artistica Piemontese, Savigliano (CN).

Fiorini A., (2023): Il cantiere edilizio in Italia centro-settentrionale tra XI e XV secolo: temi ed esempi, *Archeologia dell'Architettura* XXVIII.1, 9-21.

Forster A., (2004): Hot-Lime Mortars: A Current Perspective, *Journal of Architectural Conservation* 10(3):7-27.

Franzese P., (2002): *Architettura e restauri della Basilica. L'intervento di restauro*, in: a cura di, Borini Costruzioni, *La Basilica di Santa Margherita. Storia ed arte del*

Santuario di Nostra Signora della Rosa a Santa Margherita Ligure, Editrice Artistica Piemontese, Savigliano (CN).

Fratini F., (1990): Degradamento dei manufatti in calcestruzzo: influenza dei componenti e delle modalità di confezionamento sulle caratteristiche e sulla durabilità, *Arkos notizie Gor*, n. 9/10.

Gaetani M.C., Santamaria U., Seccaroni C., (2004): The use of Egyptian Blue and Lapis Lazuli in the Middle Ages. The wall paintings of the San Saba church in Rome, *Studies in Conservation*, 49, 13-22.

Galiani B., (1758): *L'architettura di M. Vitruvio Pollione: colla traduzione italiana e commento*, Stamperia Simoniana, Napoli.

Gandolfo A., (2005): *La provincia di Imperia: A-L*, BLU edizioni, Torino.

Garavelli, C.L., Liviano R., Vurro F., Zinco M., (1990): Idromagnesite nei materiali di rivestimento della chiesa ipogea di S. Maria della Grazia (Laterza, Puglia), in "Superfici delle Architetture: La Finiture", Graffo, Bressanone, 189-197.

Gasparoli P., (2002): *Le superfici esterne degli edifici: degradi, criteri di progetto, tecniche di manutenzione*; Alinea Editrice: Perugia, 499p.

Giardino S., Avvenente M., Lombardini G., (2013): Il sistema urbano ed insediativo in PUC, PIANO URBANISTICO COMUNALE. PROGETTO DEFINITIVO, DESCRIZIONE FONDATIVA, Comune di Santa Margherita Ligure, Regione Liguria, https://docvas.regione.liguria.it/vas/X053/RAPPORTO_PREL_VAS/DESCRIZIONE_FONDATIVA_DIC13.pdf

Giuliani C.F., (2006): *L'edilizia nell'antichità*. 2nd ed. rev. Edn, Carocci, Rome.

Graziani G.B., (1890): *N. Signora del Boschetto. Santuario nella valle della città di Camogli*, Tipografia Salesiana, S. Pier d'Arena.

Grendi E., (1982): *Le confraternite liguri in età moderna*, La Liguria delle Casacce, 19-42, Prima Cooperativa Grafica Genovese, Genova.

Gros P., (2003): *L'opus signinum selon Vitruve et dans la terminologie archéologique contemporaine*, in Ciotta G., a cura di, *Vitruvio nella cultura architettonica antica, medievale e moderna*. Atti del convegno internazionale di Genova, 5-8 novembre 2001, De Ferrari, Genova, 142-152.

Gros, P., (2007): *Vitruvio e il suo tempo*. In: Gros, P. (Ed.), *Vitruvio De Architectura*, I, traduzione e commento di A. Corsi e E. Romano, Torino.

Guillitte O., (1995): *Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies*, *The Science of the Total Environment*, 167, 215-220.

Harrell J.A., (2017): *Amarna gypsite: A new source of gypsum for ancient Egypt*, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 11, 536-545.

Haus G.G., (1820): *Intorno al modo di dipingere all'Encausto degli antichi*, *Biblioteca Italiana*, 18, 15-25.

- Hewlett C.P., (2004): *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4 ed.
- Heyd G., (1913): *Storia del commercio nel Levante nel Medioevo*, UTET, Torino.
- Jackson M.D., Landis E. N., Brune P. F., Vitti M., Chen H., Li Q., Kunz M., Wenkh H.R., Monteiro P.J.M., Ingraffea A.R., Mechanical resilience and cementitious processes in Imperial Roman architectural mortar, *PNAS*, 111 (52) 18484-18489.
- Jackson, M., Vola, G., Oleson, J., Scheetz, B., (2010): Petrographic and chemical maps of pozzolanic cement microstructures in ancient Roman sea water concretes. *Geol. Soc. Am. Abstr. Programs* 42 (No. 5), 30.
- Jayes L., Hard A.P., Sènè C., Parker S.F., U.A. Jayasooriya, (2003): Vibrational Spectroscopic Analysis of Silicones: A Fourier Transform-Raman and Inelastic Neutron Scattering Investigation, *Anal. Chem.*, 75, 742-746.
- Jedrzejewska H., (1960): Old Mortars in Poland: A New Method of Investigation, *Studies in Conservation*, Vol. 5, No. 4, 132-138, Taylor & Francis, Ltd. per International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.
- La Spina V., Vegas F., Mileto C., (2015): Gypsum in Spanish Levant: history of its production and use in local architecture. The Proceeding of the third Annual Conference of the Construction History Society. Queens' College, Cambridge, 8-10 April 2015, pp. 47-56.
- Lancaster L. C., (2021): Mortars and plasters—How mortars were made. *The literary sources, Archaeological and Anthropological Sciences*, 13: 192.
- Langmuir D., (1965): Stability of carbonates in the system MgO-CO₂-H₂O, *The Journal of Geology* 73(5), 730-754.
- Leonelli C., Kamseu E., Medri V., Fabbri S., (2010): Materie prime di origine naturale nel processo di geopolimerizzazione, in *Ceramica Informazione*, 489, 305 – 310, Faenza Editrice, Faenza.
- Loriot A. J., (1777): *A Practical Essay on a Cement and Artificial Stone: Justly Supposed to be that of the Greeks and Romans, Lately Re-discovered by Monsieur Loriot, Master of Mechanics to His Most Christian Majesty, for the Cheap, Easy, Expeditious and Durable Construction of All Manner of Buildings, and the Formation of All Kinds of Ornaments of Architecture, Even with the Commonest and Coarsest Materials.*
- Lucas, A., (1906): Ancient Egyptian mortars, *Annales du Service des Antiquités de l'Égypte* 7, 4–7.
- Maffei A., (1935): Pozzolana in *Enciclopedia Italiana*, Treccani, Roma.
- Marra, F.; Anzidei, M.; Benini, A.; D'Ambrosio, E.; Gaeta, M.; Ventura, G.; Cavallo, A. Petro-chemical features and source areas of volcanic aggregates used in ancient Roman maritime concretes. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 2016, 328, 59–69. [Google Scholar] [CrossRef]

- McCarthy M. J., Dyer T. D., (2019): Pozzolanas and pozzolanic materials, in C. Hewlett C. P., Liska M., a cura di, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 5 ed., 363-467, Elsevier.
- Mège F., (2019): The Concrete Floors of Megara Hyblaea. A Sicilian Perspective in Fumadóo Ortega I., Bouffier S., a cura di, *Mortiers et hydraulique en Méditerranée Antique*, Presses Universitaires de Provence, Aix-en-Provence.
- Menicali U., (1992): I materiali dell'edilizia storica. Tecnologia e impiego dei materiali tradizionali, Carocci, Roma.
- Monachesi G., (1976): La Basilica Santuario di Nostra Signora della Rosa. Nella fede nella storia nell'arte, B.N. Marconi, Genova.
- Mora P., (1967): Proposte sulla tecnica della pittura murale romana, in “*Bollettino dell'Istituto Centrale del Restauro*”, 63-84.
- Newcome M., (1989): La pittura in Liguria nel Seicento, a cura di, Gregori M., *La pittura in Italia. Il Seicento*, E. Schleier, Milano.
- Oliveira M.L.S., Flores E.M.M., Dotto G.L., Neckel A., Silva L.F.O., (2021): Nanomineralogy of mortars and ceramics from the Forum of Caesar and Nerva (Rome, Italy): The protagonist of black crusts produced on historic buildings, *Journal of Cleaner Production* 278.
- Palestra G.W., (1995): *Intonaco: una superficie di sacrificio*, Etas libri: Milano.
- Pan Z., Lou Y., Yang G., Ni X., Chen M., Xu H., Miao X., Liu J., Hu C., Huang Q., (2013): Preparation of calcium sulfate dihydrate and calcium sulfate hemihydrate with controllable crystal morphology by using ethanol additive, *Ceramics International*, 39, 5495–5502.
- Papayianni I, Stefanidou M (2001): The evolution of porosity in lime based mortars. Proc. 8th Euroseminar on Microscopy Applied to Buildig Materials, Athens, Greece.
- Pecchioni E., Fratini F., Cantisani E., (2018): *Le malte antiche e moderne tra tradizione ed innovazione*; Pàtron: Bologna, 321p.
- Piovesan R., Siddall R., Mazzoli C., Nodari L., (2011): The Temple of Venus (Pompeii): a study of the pigments and painting techniques, *Journal of Archaeological Science*, 38, 2633-2643.
- Porter J.J., (1962): Electron microscopy of sand surface texture, *Journal of Sedimentary Research* 32 (1), 124–135.
- Powers, M. C. (1953): A new roundness scale for sedimentary particles. *Journal of Sedimentary Research*, 23(2), 117-119.
- Pozo-Antonio J.S., Pereira M.F.C., Rocha C.S.A., (2017): Microscopic characterisation of black crusts on different substrates, *Science of the Total Environment* 584–585, 291–306.

Pozzo A., (1693): Breve istruzione per dipingere e fresco, in Prospettiva de' Pittori ed Architetti, Giovanni Giacomo Komarek Boemo editore, Roma.

Rattazzi A., (2007): Conosci il grassello di calce? Origine, produzione e impiego del grassello nell'architettura, nell'arte e nel restauro, Edicom, Bologna.

Requeno V., (1787): Saggio sul ristabilimento dell'antica arte de' Greci e Romani pittori del Signor Abate Don Vincenzo Requeno [...] seconda edizione corretta ed accresciuta notabilmente dall'autore, Stamperia Reale, Parma.

Riccardi M.P., Lezzerini M., Carò F., Franzini M., Messiga B., (2007): Microtextural and microchemical studies of hydraulic ancient mortars: Two analytical approaches to understand pre-industrial technology processes, *Journal of Cultural Heritage* 8, 350-360.

Rollefson G., (1990): The uses of plaster at Neolithic 'Ain Ghazal, Jordan. *Archeomaterials* 4; 33-54.

Rollino F., Ferretto A., (1907): Storia documentata della Parrocchia di Santa Margherita Ligure, Tipografia della Gioventù, Genova.

Rossini G., (2002): Il culto di Santa Margherita in Liguria: note di storie e arte, La Basilica di Santa Margherita. Storia ed arte del Santuario di Nostra Signora della Rosa a Santa Margherita Ligure, Editrice Artistica Piemontese, Savigliano (CN).

Rotondi Terminiello G., (1996): Verso un nuovo museo. Catalogo della mostra. Vol. 2: Restauri d'Arte sacra a Genova nel Chiostro di S. Lorenzo, SAGEP, Genova.

Ruggiero M., (1885): Storia degli scavi di Ercolano: ricomposta su' documenti superstiti, Tipografia dell'Accademia reale delle scienze, Napoli.

Sampaolo V., (2009): La tecnica della pittura antica in Bragantini I., Sampaolo V., a cura di, La pittura pompeiana, Electa, Milano.

Sanmartín P., Miller A.Z., Prieto B., Viles H.A., (2021): Revisiting and reanalysing the concept of bioreceptivity 25 years on, *Science of The Total Environment*, 770, 145314.

Scherer G. W., (2004): Stress from crystallization of salt, *Cement and Concrete Research*, 34, 1613 – 1624.

Schiele E., Berens L.W., (1976): La Calce, Edizioni Tecniche, Milano.

Secco, M.; Asscher, Y.; Ricci, G.; Tamburini, S.; Preto, N.; Sharvit, J.; Artioli, G. Cementation processes of Roman pozzolanic binders from Caesarea Maritima (Israel). *Constr. Build. Mater.* 2022, 355, 129128. [Google Scholar] [CrossRef]

Singh M., Vinodh Kumar S., Waghmare S. A, (2015): Characterization of 6–11th century A.D decorative lime plasters of rock cut caves of Ellora, *Construction and Building Materials* 98 156–170.

Storia della miracolosissima immagine di Nostra Signora della Rosa venerata nel borgo e nella chiesa arcipresbiterale di Santa Margherita (1771): Storia della miracolosissima immagine di Nostra Signora della Rosa venerata nel borgo e nella

chiesa arcipresbiterale di Santa Margherita data in luce da' suoi divoti, Per il Casamara dalle cinque Lampadi, Genova.
https://archive.org/details/ge0036f.ant.misc.gen.a.6.6_202004/page/n1/mode/2up

Theoulakis P., Moropoulou A., (1997): Microstructural and mechanical parameters determining the susceptibility of porous building stones to salt decay, *Construction and Building Materials*, 11, 1, 65-71.

Tittarelli F., Moriconi G., Bonazza A., (2008): Atmospheric deterioration of cement plaster in a building exposed to a urban environment, *Journal of Cultural Heritage* 9, 203-206.

Tomasi C., Riccardi M.P., Ferloni P., (2001): Plasters in the Cellars of the Visconti Castle in Pavia. Physico-chemical characterization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 66, 329–342.

UNI EN 13242:2008 Aggregati per materiali non legati e legati con leganti idraulici per l'impiego in opere di ingegneria civile e nella costruzione di strade

UNI EN 13263-1:2009 Fumi di silice per calcestruzzo - Parte 1: Definizioni, requisiti e criteri di conformità

UNI EN 13914-1:2016 Progettazione, preparazione e applicazione di intonaci esterni e interni - Parte 1: Intonaci esterni

UNI EN 13914-2:2016 Progettazione, preparazione e applicazione di intonaci esterni e interni - Parte 2: Intonaci interni

UNI EN 15167-1:2006 GROUND GRANULATED BLAST FURNACE SLAG FOR USE IN CONCRETE, MORTAR AND GROUT - PART 1: DEFINITIONS, SPECIFICATIONS AND CONFORMITY CRITERIA

UNI EN 196-3:2017 Metodi di prova dei cementi - Parte 3: Determinazione del tempo di presa e della stabilità

UNI EN 196-5:2011 Metodi di prova dei cementi - Parte 5: Prova di pozzolanicità dei cementi pozzolanici.

Valbelle D., (1990): L'artigiano, in: Donadoni S., a cura di, *L'uomo egiziano*, Laterza: Roma-Bari.

Van Deman, E.B., (1912): Methods of determining the date of Roman concrete monuments, *Am. J. Archaeol*, 16, 230–251 (387–432).

Vasari G., (1568): *Le vite de' più eccellenti pittori scultori e architettori*, appresso i Giunti, Firenze.

Vassallo E., (2002): La chiesa di Santa Margherita. Descrizione storico-artistica della chiesa, in: a cura di, Borini Costruzioni, *La Basilica di Santa Margherita. Storia ed arte del Santuario di Nostra Signora della Rosa a Santa Margherita Ligure*, Editrice Artistica Piemontese, Savigliano (CN).

Vecchio F., (2019): Tesi di Laurea Magistrale: Valutazione delle prestazioni di malte per interventi di manutenzione, conservazione, restauro.

Verges-Belmin V., (1994): Pseudomorphism of gypsum after calcite, a new textural feature accounting for the marble sulphation mechanism, *Atmospheric Environment*, 28, 2, 295-304.

Wentworth C. K., (1922): A scale of grade and class terms for clastic sediments, *J. Geology*, V. 30, 377-392.