

**Analisi dei campioni di intonaco dipinto prelevati a la Sufricaya nella
campagna di scavo anno 2003 – Holmul Guatemala**

Committente: Prof. Francisco Estrada Belli Vanderbilt University e Istituto di
Antropologia e Storia Ministero Cultura e Sport del Guatemala

Analisi: ARTELAB s.r.l., *via dei Pettinari, 73 – 00186 Roma*

Data: ottobre 2003

Indice

1. Premessa	P 3
Elenco dei prelievi, loro localizzazione ed analisi eseguite	P 4
2. Studio delle malte, degli strati pittorici e della relativa tecnica di esecuzione mediante analisi mineralogico petrografiche su sezione lucida e sottile (Doc UNI - Normal 12/83) ed indagini mediante spettrofotometria infrarossa con trasformata di Fourier (FT-IR)	
2.1 Sintesi dei risultati e loro interpretazione	P 5
2.2 Documentazione fotografica	P 6
2.3 Schede analitiche dei campioni	
Campione n. 3	P 13
Campione n. 4	P 15
Campione n. 5.....	P 21
Campione n. 6	P 24
Campione n. 7	P 29
3. Valutazione del rischio di alterazione chimica e possibili interferenze con eventuali prodotti applicati nel corso dell'intervento di restauro mediante analisi quantitative degli anioni idrosolubili per cromatografia ionica.	
3.1. Nota introduttiva	P 31
3.2 Sintesi dei risultati e loro interpretazione	P 32
3.3. Schede analitiche dei campioni	P 34

Fuori testo

Prospetto con localizzazione dei punti di prelievo

Ns. rif. U-68

Prof. Francisco Estrada Belli Vanderbilt
University e Istituto di Antropologia e Storia
Ministero Cultura e Sport del Guatemala

Oggetto. Analisi dei campioni di intonaco dipinto prelevati a la Sufricaya nella campagna di scavo anno 2003 – Holmul, Guatemala.

I campioni sono stato forniti dal committente

1. Premessa

Sono stati analizzati alcuni campioni di intonaci dipinti prelevati sia direttamente dal supporto murario sia dal suolo (campioni caduti spontaneamente).

Nella tabella esposta nella pagina seguente vengono indicate le caratteristiche più importanti dei campioni, così come sono state indicate dai restauratori. Nella stessa tabella vengono anche indicate le analisi eseguite su ciascun campione.

Le indagini eseguite hanno avuto i seguenti obiettivi:

- identificare i materiali costituenti gli intonaci e la pellicola pittorica;
- evidenziare i rapporti stratigrafici fra i vari strati;
- definire la tecnica pittorica impiegata;
- acquisire informazioni utili alla comprensione delle cause e dei meccanismi di deterioramento evidenziati in sito misurando il contenuto di sali solubili presenti negli intonaci.

I risultati delle analisi vengono esposti in paragrafi a tema sia sinteticamente sia dettagliatamente all'interno di schede analitiche comprensive della necessaria documentazione grafica e fotografica.

Le indagini oggetto del presente lavoro sono state eseguite secondo le raccomandazioni contenute nei documenti UNI – Normal e le indicazioni dettate da pubblicazioni scientifiche edite da istituti nazionali e internazionali che operano nel campo della conservazione dei beni culturali: ICR, ICCROM, ICOM, ecc.

I campioni sono stati preventivamente esaminati mediante stereomicroscopio e successivamente preparati per i relativi esami di approfondimento.

Infine, si precisa che i colori risultanti dalle microfotografie possono differire da quelli che si percepiscono con l'osservazione visiva delle superfici dipinte; infatti, a scala microscopica si apprezzano le diverse colorazioni delle varie componenti (pigmenti, carica, legante) che nel loro insieme (ad una scala macroscopica) conferiscono il colore globale a ciascuno strato.

Roma 22 - 10 – 2003

Dott. Domenico Poggi

Elenco dei prelievi, loro localizzazione ed analisi eseguite

<i>Campione</i>	<i>Descrizione fornita insieme al prelievo</i>	<i>Analisi eseguite e loro finalità</i>
C 1	“Mural 5, campitura nera”. Frammento di intonaco con strato pittorico.	OSM, ICA
C 2	“Mural 5, campitura gialla”. Frammento di intonaco con strato pittorico.	OSM, ICA
C 3	“Mural 5, campitura rossa”. Frammento di intonaco con strato pittorico.	OSM, ICA, FT-IR
C 4	“Frammento prelevato da terra, comprendente l’intonaco ed uno strato di colore nero”.	OSM, FT-IR, SS
C 5	“Frammento prelevato da terra, comprendente l’intonaco ed uno strato di colore giallo”.	OSM, SS
C 6	“Frammento prelevato da terra, comprendente l’intonaco ed uno strato di colore rosso”.	OSM, FT-IR, SS
C 7	“Mural 1, campitura rossa”. Frammento di intonaco con strato pittorico.	OSM, ICA, FT-IR

Legenda

OSM: osservazione mediante stereomicroscopio mirata al preliminare studio dei campioni ed alla loro preparazione per le analisi di approfondimento.

SS: analisi microstratigrafica su sezione lucida e sottile, corredata di test microchimici, finalizzata allo studio della struttura e della composizione dei vari strati (Uni Normal 12/83).

FT-IR: analisi mediante spettrofotometria infrarossa con trasformata di Fourier (FT-IR) finalizzata allo studio della composizione chimico mineralogica degli intonaci, con particolare riguardo alla loro componente organica.

ICA: misura della conducibilità e del pH, analisi quali quantitativa degli anioni idrosolubili mediante cromatografia ionica finalizzata alla definizione dello stato di conservazione dei dipinti.

2. Studio delle malte, degli strati pittorici e della relativa tecnica di esecuzione mediante analisi mineralogico petrografiche su sezione lucida e sottile (Doc UNI - Normal 12/83) ed indagini mediante spettrofotometria infrarossa con trasformata di Fourier (FT-IR)

2.1 Sintesi dei risultati e loro interpretazione

Lo studio delle sezioni lucide e sottili, realizzate con i frammenti di intonaci dipinti prelevati, integrato dagli esami spettrofotometrici (FT-IR) ha permesso di acquisire informazioni utili alla caratterizzazione sia degli intonaci sia della ‘pellicola pittorica’.

In tutti i campioni degli intonaci le analisi hanno evidenziato una composizione simile, essendo costituiti da un legante di calce carbonatata con l’aggiunta, molto probabilmente, di additivi organici di tipo proteico. Gli esami spettrofotometrici non hanno consentito di individuare con precisione la natura delle sostanze proteiche (campioni C3, C4 e C6). Tuttavia, è possibile ipotizzare siano stati impiegati latte, suoi derivati (ad es. caseina) o colle animali (¹). La presenza di additivi organici, che presumibilmente hanno limitato il ritiro volumetrico degli intonaci, è anche segnalata, sebbene indirettamente, dal tipo di porosità osservata al microscopio in sezione sottile. Oltre alle numerose fessure prodotte dall’essiccamento della calce, talvolta localizzate ai bordi di alcuni granuli, sono presenti numerosi pori di forma globulare. Questo tipo di pori caratterizza le malte che fanno presa ed induriscono non solo grazie al processo di carbonatazione della calce.

Per il confezionamento degli intonaci, come aggregato (o ‘inerte’) è stato utilizzato materiale ‘sciolto’ di origine vulcanica (piccole scorie vetrose e pomici) e fibre vegetali. La presenza di materiale vulcanico è stata evidenziata sia dalle indagini spettrofotometriche (FT-IR) sia dall’esame delle sezioni sottili. Le scorie e le pomici hanno dimensioni variabili da sub-millimetriche a millimetriche, mostrano colore biancastro e, anche ad un’osservazione macroscopica delle sezioni lucide, spiccano all’interno dell’impasto leggermente più scuro. E’ probabile che la colorazione biancastra delle pomici e delle scorie sia stata accentuata dalla presenza della calce che ne ha permeato la forte porosità.

Frequentemente, all’interno delle bollosità delle pomici e delle scorie sono presenti dei sottili cristalli aciculari, organizzati secondo una struttura a feltro che, talora, riempiono quasi per intero la porosità.

Tali prodotti vulcanici hanno caratteristiche molto diverse da quelle che contraddistinguono le pozzolane dell’area romana e napoletana, abbondantemente impiegate in Italia per il confezionamento delle malte pozzolaniche. In particolare, in relazione alle caratteristiche morfologiche e composizionali delle pomici e delle scorie si ritiene che entrambe non abbiano conferito idraulicità alle malte. E’ infatti probabile che sia stato utilizzato materiale vulcanico a bassa ‘attività pozzolanica’, ossia poco reattivo con la calce. Le malte risultano infatti tenere, poco coerenti ed alquanto disgregate, tutte condizioni che probabilmente non si verificerebbero nel caso di malte dotate di una forte idraulicità.

¹ Anche se in contesti storico culturali molto differenti, malte a base di calce additivate con latte sono state impiegate da maestranze orientali in chiese calabresi del X – XII sec. L’impiego di additivi quali la caseina o la colla animale negli intonaci di finitura è segnalato in Italia in varie epoche.

All'interno degli impasti è stata rilevata anche la presenza di alcuni granuli arrotondati di colore bruno, composti da una fine massa a base di calce carbonatata e, probabilmente, di sostanze amorfe, che ingloba particelle di nero carbone, granuli di quarzo, feldspato e frammenti di gusci di fossili (molluschi bivalvi e foraminiferi). E' possibile che si tratti di grumi di calce ricchi di impurezze 'terrose' presenti nella materia prima da cui è stata ricavata la roccia stessa o inglobate dalla calce nella fossa di spegnimento.

Tali grumi di colore bruno sono sovente separati dal legante da fessure anulari che li isolano quasi completamente.

Nel campione C4 si è rilevata la sovrapposizione di uno strato di intonachino di rifacimento, con relativo livello pittorico, sopra un precedente strato di intonachino dipinto (vedi documentazione fotografica).

Mentre la pittura più antica mostra colore rosso vivo, quella più recente è di colore grigio scuro. La prima è stata applicata direttamente sull'intonaco quando questo era ancora fresco. Anche lo strato pittorico più recente sembra applicato con tecnica 'a fresco'.

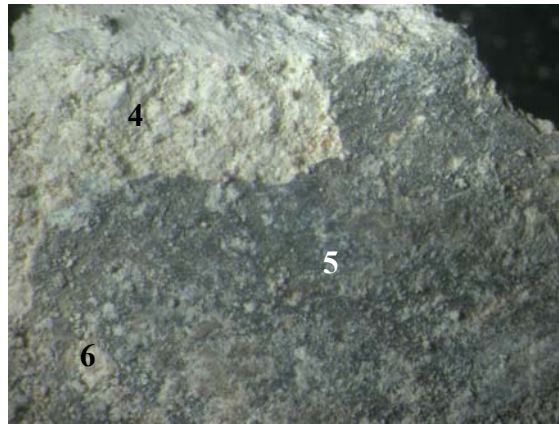
E' interessante notare che prima dell'applicazione dell'intonaco di rifacimento è stato steso un sottile strato di preparazione (spessore di circa 0.2 mm), composto di calce con l'aggiunta, molto probabilmente, di sostanze organiche di tipo proteico (vedi foto). La funzione di questo strato è in parte quella di primer.

Anche negli altri campioni esaminati sembrerebbe che sia stata impiegata, almeno per gli strati contemporanei all'intonachino, la tecnica 'a fresco'. Per gli strati di ridipintura (nei campioni n. 6 dovrebbero essere almeno due) sembra invece sia stata usata la tecnica a calce.

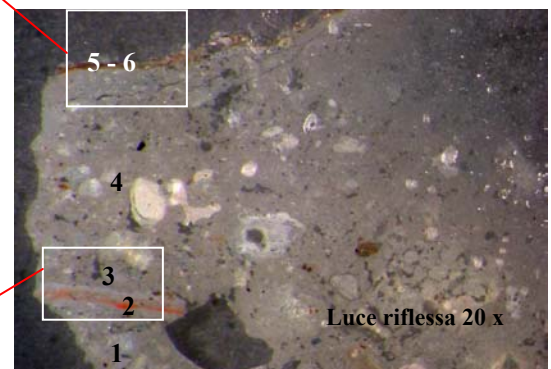
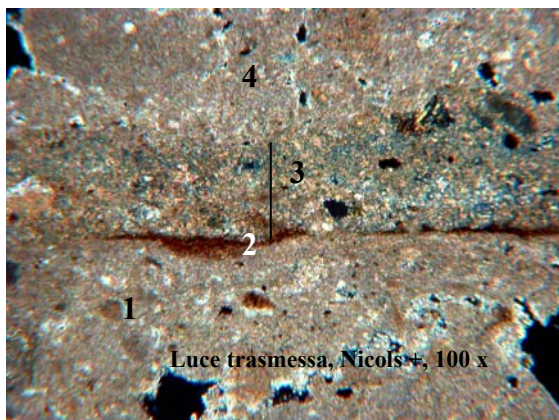
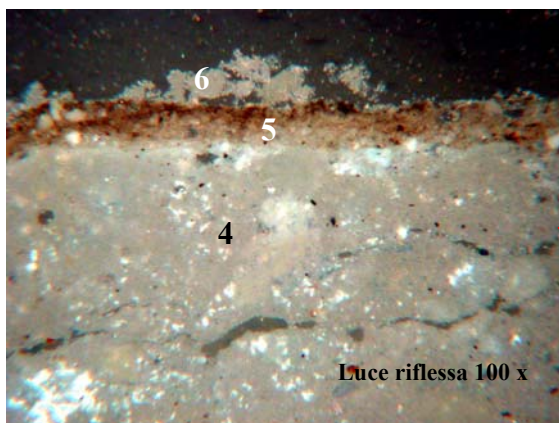
Solamente nel campione C7 potrebbe essere stata impiegata una tecnica differente. L'analisi FT-IR ha infatti evidenziato che nell'intonaco, prelevato in corrispondenza della superficie pittorica, è presente della resina vegetale.

Infine è interessante notare che in alcuni casi la pellicola pittorica è composta da due strati (campione n. 5). In particolare il primo strato, molto sottile e di colore nero, è stato applicato a diretto contatto dell'intonaco probabilmente con funzione di 'mano di fondo'. Lo strato pittorico vero e proprio è sovrapposto a quello nero e rappresenta il colore voluto.

2.2 Documentazione fotografica – aspetto della superficie dei campioni prelevati

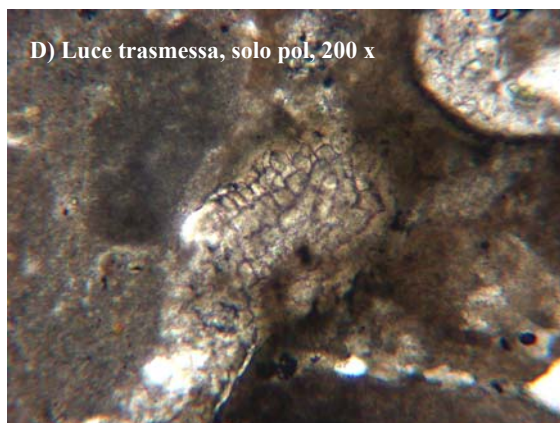
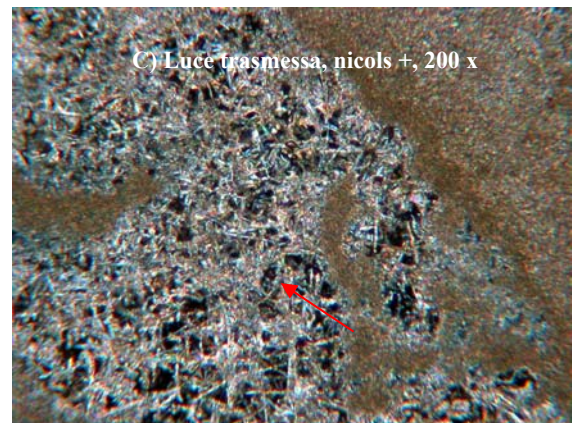
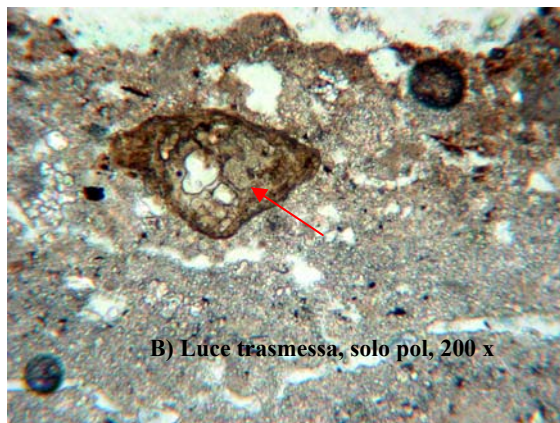
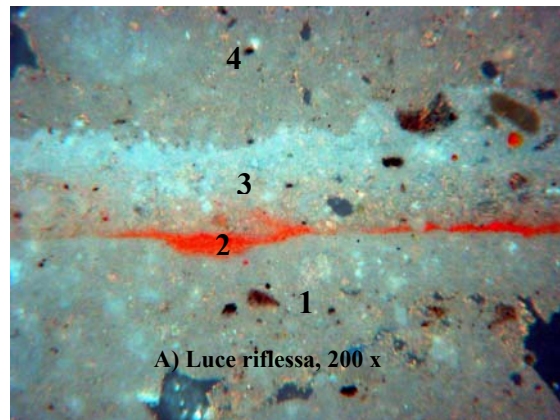


Campione C4. Stereomicroscopio, luce riflessa, ingrandimento rispettivamente di circa 6.5 x
La foto evidenzia una porzione della superficie del campione C4: “Frammento prelevato da terra, comprendente l’intonaco ed uno strato di colore nero”. Nell’immagine si osservano l’intonachino di rifacimento (strato n. 4 della stratigrafia), lo strato pittorico superficiale di colore grigio scuro (n. 5) e tracce di un livello biancastro (n. 6).

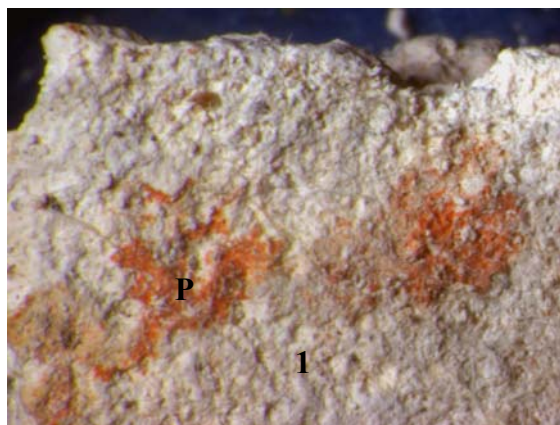


Campione C4

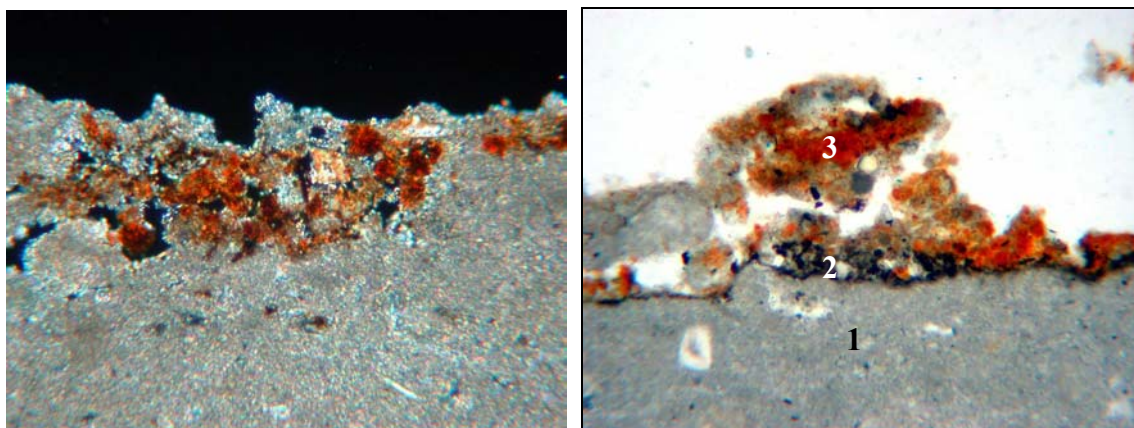
Le tre foto, riprese a differente ingrandimento, illustrano bene l’intera stratigrafia. Le foto a sinistra, particolari ingranditi dell’immagine a destra, descrivono meglio gli strati pittorici. La descrizione dettagliata di ciascuno strato viene esposta nelle foto successive e nella scheda analitica del campione.



Campione C4. Sezione sottile. La foto in alto evidenzia il primo strato pittorico di colore rosso interposto fra i due strati di intonaco. Le altre immagini illustrano alcuni particolari delle malte degli intonaci. La foto B evidenzia un granulo di una scoria vulcanica bollosa presente nell'intonaco di rifacimento (freccia). La foto C illustra l'aspetto di una parte di una scoria vulcanica con pori completamente occlusi da cristalli aciculari ad alta birifrangenza. Le foto D ed E illustrano due granuli caratterizzati da una struttura cellulare regolare che ricorda quella delle fibre vegetali.

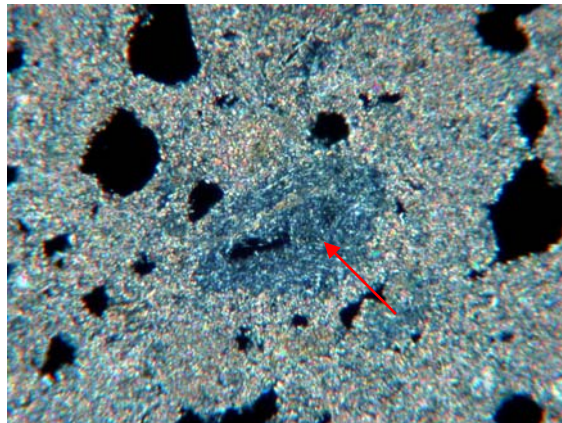
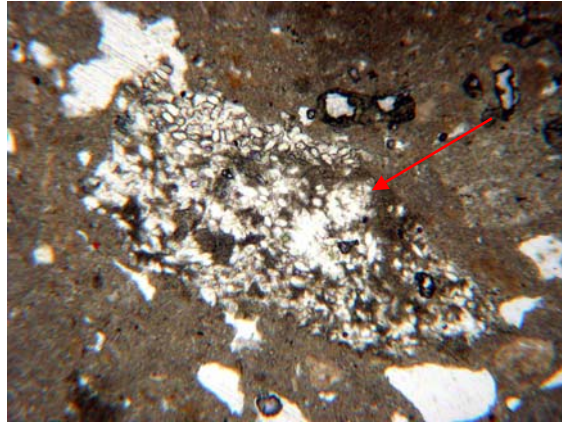


Campione C5. Stereomicroscopio, luce riflessa, ingrandimento rispettivamente di circa 10 x
 Aspetto di una piccola porzione superficiale del frammento prelevato. Sopra l'intonaco (n. 1) tracce di una pellicola pittorica molto erosa (P).



Campione C5. Sezione sottile, luce trasmessa, rispettivamente nicol incrociati (a sinistra) e solo polarizzatore, ingrandimento di circa 200 x e 500 x.

Le foto evidenziano due diversi particolari della pellicola pittorica. In quella a sinistra si osserva come lo strato pittorico rosso, a base di particelle ocracee, risulti quasi inglobato dalla calcite microcristallina dell'intonachino. La foto a destra evidenzia tutti gli strati: 1) intonachino; 2) esile strato nero a base di nero fumo; 3) strato pittorico di colore giallo – arancio.



Campione C5. Sezione sottile, luce trasmessa, rispettivamente solo polarizzatore (in alto) e nicol incrociati (in basso), ingrandimento di circa 200 x e 100 x.

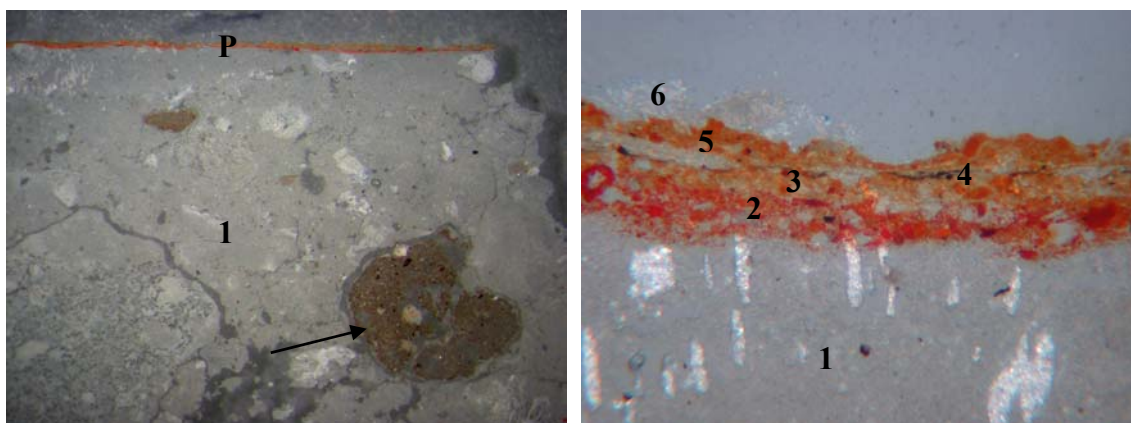
L'immagine in alto evidenzia una piccola porzione della sezione caratterizzata da un granulo di pomice o scoria bollosa immersa all'interno di un legante di calce microcristallina.

La foto in basso evidenzia la microstruttura del legante contraddistinta da zone aventi birifrangenza bassa e tessitura criptocristallina (freccia). Tali caratteristiche del legante suggeriscono l'ipotesi che questo non sia stato confezionato con sola calce ma anche (come viene indicato dalle analisi spettrofotometriche) con piccole aggiunte di sostanze organiche di tipo proteico.

Il legante è anche caratterizzato da una diffusa porosità di forma globulare (di colore nero nella foto).



Campione 6. Stereomicroscopio, luce riflessa, ingrandimento rispettivamente di circa 10 x
 Aspetto di una porzione del campione prelevato. Sopra l'intonaco (I), di colore avorio
 giallino, la pellicola pittorica di colore rosso arancio (P).

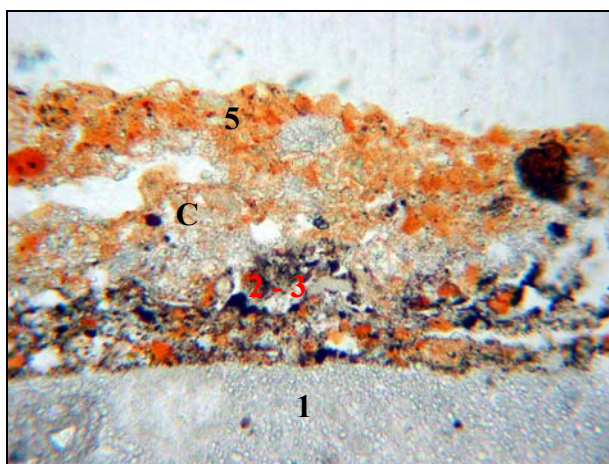


Campione C6. Sezione sottile, luce riflessa, ingrandimento rispettivamente di circa 16 x e 100 x.

L'immagine a sinistra, ripresa a basso ingrandimento, illustra essenzialmente la struttura della malta. Al suo interno si vedono diverse fessurazioni (freccie) ed un granulo di colore bruno, separato dal legante da fessure anulari. La pellicola pittorica è appena visibile (P).

La foto a destra rappresenta un particolare della pellicola pittorica che risulta costituita da 4 strati (n.ri 2, 3, 4 e 5). Lo strato n. 6 è invece riferibile ad un deposito concrezionare dovuto alla precipitazione di carbonato di calcio da parete di acque percolanti.

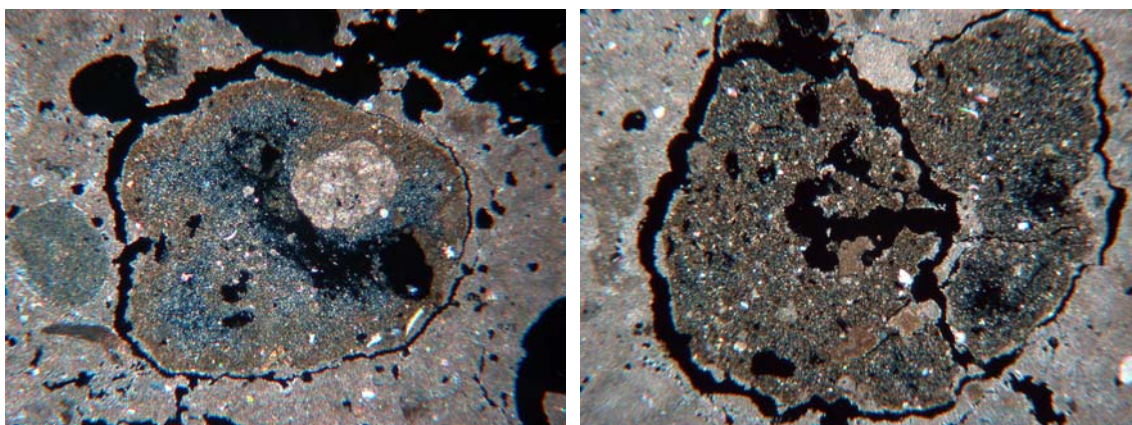
All'interno della scheda analitica del campione vengono descritti dettagliatamente tutti gli strati.



Campione C6. Sezione sottile, luce trasmessa, ingrandimento di circa 200 x

L'immagine illustra un particolare della pellicola pittorica dove non sono presenti tutti gli strati ed alcuni di quelli presenti non risultano distinguibili. La zona indicata con la lettera C è composta da calcite microcristallina che può essere riferita sia a calce carbonatata del legante di uno degli strati pittorici sovrapposti sia ad un esile deposito concrezionale: questo potrebbe essere stato deposto dalle acque percolanti durante uno dei periodi che separano due dei successivi interventi di manutenzione che hanno portato alla stratificazione osservata.

La descrizione dettagliata di ciascuno strato è riportata all'interno della scheda analitica del campione.



Campione C6. Sezione sottile, luce trasmessa, nicol incrociati, ingrandimento di circa 50 x.

Nelle due foto altrettanti granuli bruni di forma globulare separati dal resto del legante da fessure anulari. In base a quanto osservato in sezione sottile è possibile ipotizzare si tratti di impurezze associate alla calce impiegata. Sono infatti composte da residui delle rocce calcaree utilizzate per produrre la calce e da carbone (forse ciò che resta del carbone impiegato per la calcinazione delle rocce).

Dal punto di vista tecnologico la presenza di tali grumi indebolisce la struttura del materiale in quanto produce una forte porosità.

Schede analitiche dei campioni

Campione C3

Descrizione fornita insieme al prelievo: “Mural 5, campitura nera”.

Analisi per spettrofotometria infrarossa con trasformata di Fourier (FT-IR)

Preparazione del campione e metodologia di analisi

Alcuni piccoli frammenti di intonaco sono stati finemente macinati con mortaio di agata, inglobati in pasticca di KBr e finalmente analizzati in assorbanza, lavorando in vuoto.

L'interpretazione dello spettro FT-IR, ottenuto dall'analisi, è stata eseguita per confronto con la banca dati del laboratorio e con quella riportata in varie pubblicazioni scientifiche. In particolare le assegnazioni sono state effettuate in base alle frequenze vibrazionali di standard di riferimento puri o miscelati a particolari matrici (calcite, calcite e gesso, ecc.), registrate nelle stesse condizioni sperimentali.

Risultati

Lo studio dello spettro IR ottenuto dall'analisi (vedi pagina successiva) ha permesso di stabilire che il campione è costituito essenzialmente dai seguenti componenti (elencati in ordine di abbondanza relativa):

- *carbonato di calcio* (CaCO_3) *nella fase calcite*;
- *ossalato di calcio biidrato* (*weddellite*: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- *sostanza organica* caratterizzata da effetti di assorbimento IR simili a quelli delle *sostanze proteiche* (gli effetti IR non sono perfettamente chiari per cui non è possibile avere informazioni più precise riguardo questa classe di sostanze organiche);
- *'silicati minerali'* (*SiOn*) riferibili a materiali vulcanici. Alcuni assorbimenti potrebbero essere attribuiti a zeoliti (minerali tipici delle rocce piroclastiche: tufi vulcanici);
- *nitrati* (NO_3^-).

Osservazioni

La *calcite* è riferibile quasi esclusivamente alla calce con cui è stato realizzato l'intonaco.

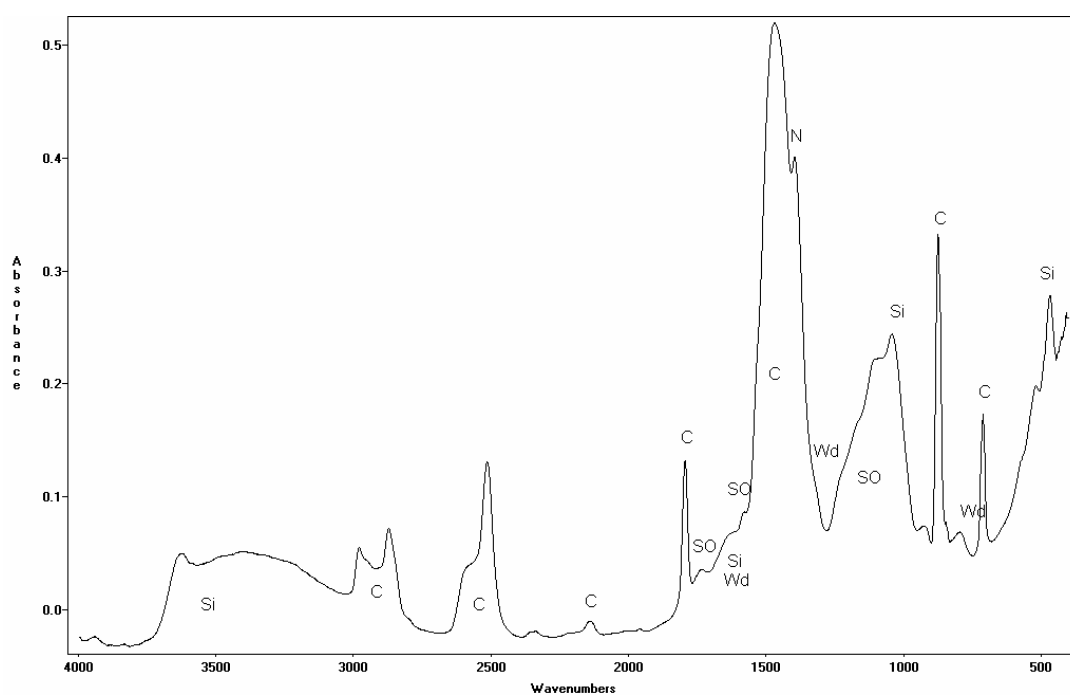
La *weddellite* (*ossalato di calcio biidrato*) è dovuta probabilmente all'alterazione (mineralizzazione) delle *sostanze proteiche* rilevate ⁽²⁾. Queste potrebbero dipendere dalla presenza di additivi (ad es. colla animale, latte, caseina, ecc.) aggiunti intenzionalmente nell'impasto al fine di modificarne la lavorabilità e la durezza.

I *silicati*, del tutto attribuibili a materiale di tipo vulcanico, sono probabilmente contenuti all'interno di alcuni 'inerti' della carica.

I nitrati sono sali solubili che possono essere penetrati all'interno dell'intonaco insieme alle acque di risalita capillare. Questi sali possono derivare sia dalla naturale degradazione dei vegetali sia dalla decomposizione di sostanze organiche di tipo animale (cadaveri).

² Ulteriori informazioni sull'origine degli ossalati si possono trovare negli atti dei convegni “Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte”, centro CNR “Gino Bozza”, ottobre 1989 e marzo 1996 – Milano.

Spettro FT-IR



Legenda

C: calcite

Si: materiale vulcanico siliceo

Wd: weddellite

SO: una sostanza organica riferibile a materiale proteico

N: nitrati.

Campione C4

Descrizione fornita insieme al campione: “Frammento prelevato da terra, comprendente l’intonaco ed uno strato di colore nero”.

Analisi per spettrofotometria infrarossa con trasformata di Fourier (FT-IR)

Preparazione del campione e metodologia di analisi

Alcuni piccoli frammenti di intonaco sono stati finemente macinati con mortaio di agata, inglobati in pasticca di KBr e finalmente analizzati in assorbanza, lavorando in vuoto. L’interpretazione dello spettro FT-IR, ottenuto dall’analisi, è stata eseguita per confronto con la banca dati del laboratorio e con quella riportata all’interno di varie pubblicazioni scientifiche. In particolare le assegnazioni sono state effettuate in base alle frequenze vibrazionali di standard di riferimento puri o miscelati a particolari matrici (calcite, calcite e gesso, ecc.), registrate nelle stesse condizioni sperimentali.

Risultati

Lo studio dello spettro IR ottenuto dall’analisi (vedi pagina successiva) ha permesso di stabilire che il campione è costituito essenzialmente dai seguenti componenti (elencati in ordine di abbondanza relativa):

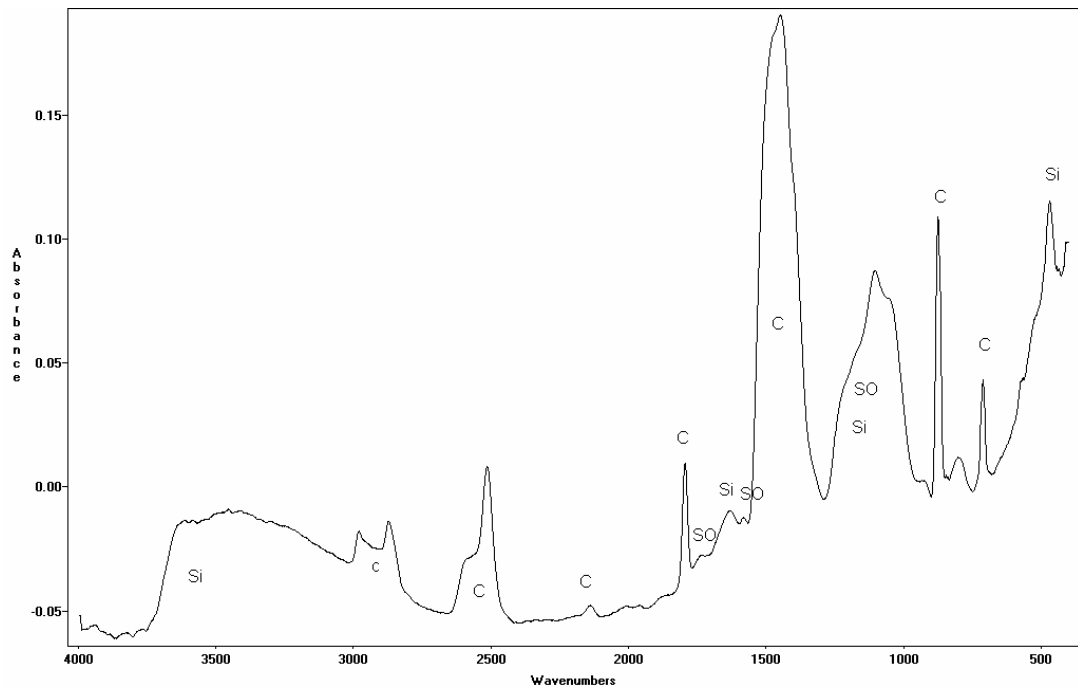
- *carbonato di calcio* (CaCO_3) *nella fase calcite*;
- *sostanza organica* caratterizzata da effetti di assorbimento IR simili a quelli delle *sostanze proteiche* (gli effetti IR non sono perfettamente chiari per cui non è possibile avere informazioni più precise riguardo questa classe di sostanze organiche);
- *‘silicati minerali’* (*SiOn*) riferibili a materiali vulcanici. Alcuni assorbimenti potrebbero essere attribuiti a zeoliti (minerali tipici delle rocce piroclastiche: tufi vulcanici);

In questo campione non sono stati rilevati assorbimenti IR relativi ad ossalati. Questi minerali potrebbero tuttavia essere presenti in piccola percentuale nel campione. Infatti i loro assorbimenti nell’infrarosso potrebbero essere ‘coperti’ da quelli molto forti della calcite, presente in quantità molto elevata.

Osservazioni

Per quanto concerne la correlazione fra le sostanze rilevate ed i prodotti impiegati per il confezionamento della malta si vedano le osservazioni riportate nella scheda relativa al campione n. 3.

Spettro FT-IR



Legenda

C: calcite

Si: materiale vulcanico siliceo

SO: una sostanza organica riferibile a materiale proteico

Analisi mineralogico petrografica su sezione sottile

Scheda analitica redatta in conformità delle indicazioni contenute nel Doc Normal 12/83.

1) Intonaco a base di calce, con aggiunta probabilmente di additivi di natura organica, materiale vulcanico sciolto (pomici e scorie vescicolate) e fibre vegetali

CARATTERISTICHE DELL'AGGREGATO ("INERTE")

Granulometria: variabile da limosa media (0.01 – 0.06 mm) a ghiaiosa molto fine (2 – 4 mm)

Dimensioni estreme presentate dai granuli: 0.02 – 3.0 mm

Intervalli dimensionali prevalenti: 0.05 – 2.0 mm

Classazione (grado di uniformità dimensionale dei granuli): scarsa

Distribuzione dell'aggregato entro la matrice: concentrata in nuvole

Orientamento dei granuli: non orientati

Addensamento (stima rapporto % granuli/legante): medio alto (40 – 50 %)

Valutazione dell'originario rapporto volumetrico fra il legante e la carica: compreso fra 1:2 ed 1:3.

Composizione mineralogico petrografica dei granuli

Tipologia	Dimensioni	Arrotond. (1)	Sfericità (2)
Diversi granuli di colore beige, caratterizzati da struttura fortemente vacuolare con collosità arrotondate o meno frequentemente irregolari, aventi dimensioni generalmente comprese fra circa 0.02 e circa 0.08 mm. All'interno delle collosità si osservano piccoli cristalli aciculari che si incrociano secondo angoli irregolari. Mostrano alta birifrangenza (con colori di interferenza simili a quelli della calcite), indice di rifrazione maggiore di quello del balsamo ed estinzione inclinata. Si tratta probabilmente di granuli di piroclastiti: pomici e scorie molto vescicolate.	0.3 – 3.0 mm	Sub - angoloso	Media
Rari granuli di quarzo monocristallino talora includenti minute inclusioni di cristalli di mica muscovite.	0.02 – 0.06 mm	Sub - arrotondato	Medio alta
Rari cristalli di calcite spatica talora contraddistinti da abito perfettamente romboedrico.	0.07 – 0.12 mm	Angoloso	Media
Numerose impronte di fibre vegetali contraddistinte da struttura cellulare.	0.1 – 0.6 mm	Angoloso	Bassa
Numerose passerelle arrotondate composte probabilmente da calcite micritica e da nero vegetale.	0.12 – 0.45 mm	Arrotondato	Alta
Scarsi granuli di feldspato ad abito sub-edrale.	0.01 – 0.05 mm	Angoloso	Bassa
Rari granuli di forma irregolare contraddistinti da struttura fortemente vacuolare. Mostrano colore biancastro e sono composti da una sostanza leggermente birifrangente.	0.08 – 0.34 mm	Sub-angoloso	Media

(1) Classi di arrotondamento: Fortemente angoloso; Angoloso; Sub-angoloso; Sub-arrotondato.
(2) Classi di sfericità: Alta; Media; Bassa; Molto bassa.

CARATTERISTICHE DEL LEGANTE (MATRICE)

Composizione: a base di calcite microcristallina (calce carbonatata) e, probabilmente, sostanze organiche. La struttura del legante, infatti, non è simile a quella di malte composte da sola calce.

E' possibile che per il confezionamento del legante, oltre alla calce, siano stati impiegati degli additivi di natura organica (ad es. latte, caseina, ecc.).

Struttura: a grumi

Tessitura: micritica (costituita da cristallini aventi dimensioni inferiori a 4 µm)

Caratteristiche porosimetriche

<i>Percentuale dei pori (stima della porosità totale)</i>	<i>Bassa (< 20 %)</i>	<i>Media (20 - 40 %)</i>	<i>Alta (> 40 %)</i>
			X
<i>Origine della porosità</i>	<i>Da granuli dell'aggregato</i>	<i>Da sutura granuli - matrice a causa della cattiva aderenza</i>	<i>Da matrice - legante</i>
		X	X
<i>Forma dei pori</i>	<i>Bollosa</i>	<i>A Fessura</i>	<i>Irregolare</i>
	X	X	

Definizione del tipo di impasto

La malta è stata confezionata con calce idrata e con una carica ottenuta dall'impiego di materiale vulcanico sciolto (pomici e scorie molto vescicolate) e di fibre vegetali. E' probabile che nel legante sia stato aggiunto anche un additivo organico (ad es. latte, caseina, ecc.), al fine di favorire le caratteristiche di lavorabilità e durabilità della malta (le analisi spettrofotometriche – FT-IR hanno consentito di accertare tale ipotesi).

Nonostante l'impiego di materiale vulcanico si ritiene, in base a quanto osservato in sezione sottile, che la malta possa ancora essere classificata fra le malte aeree o, al più, lievemente idrauliche. Si ritiene infatti che il materiale vulcanico impiegato non sia dotato di attività pozzolanica (capacità di reagire chimicamente con la calce del legante dando luogo alla formazione di minerali che conferiscono idraulicità alla malta: capacità di far presa ed indurire anche a contatto dell'acqua).

- Tipo di superficie di contatto fra gli strati: netta con buona adesione.

2) Strato di colore rosso a base di ocra rossa, applicato probabilmente 'a fresco'

Spessore: 0.01 – 0.035 mm

E' costituito da finissime particelle di colore rosso (in luce riflessa), forma globulare ed aspetto variabile da leggermente traslucido a semi opaco. Il legante è a base di calcite micritica.

- Tipo di superficie di contatto fra gli strati: netta con buona adesione.

3) Strato biancastro a base di calce e, probabilmente, di una sostanza organica (preparazione – primer per la stesura dello strato successivo)

Spessore: 0.2 – 0.22 mm

E' costituito da una massa di struttura variabile da microcristallina a microspartita. Non è composto solamente da cristallini di calcite ma anche da una sostanza basso rifrangente o monorifrangente. Si tratta forse di una sostanza organica aggiunta alla calce per migliorare le caratteristiche di adesione dello strato.

- Tipo di superficie di contatto fra gli strati: netta con buona adesione.

4) Intonaco di rifacimento molto simile a quello rappresentato dallo strato n. 1

Spessore: pari a circa 3.2 mm

CARATTERISTICHE DELL'AGGREGATO ("INERTE")

Granulometria: variabile da limosa media (0.01 – 0.06 mm) a sabbiosa grossolana (0.5 – 1.0 mm)

Dimensioni estreme presentate dai granuli: 0.02 – 0.65 mm

Intervalli dimensionali prevalenti: 0.2 – 0.5 mm

Classazione (grado di uniformità dimensionale dei granuli): moderata

Distribuzione dell'aggregato entro la matrice: concentrata in nuvole

Orientamento dei granuli: non orientati

Addensamento (stima rapporto % granuli/legante): medio (30 %)

Valutazione dell'originario rapporto volumetrico fra il legante e la carica: 1: 2.

Composizione mineralogico petrografica dei granuli

<i>Tipologia</i>	<i>Dimensioni</i>	<i>Arrotond. (1)</i>	<i>Sfericità (2)</i>
Diversi granuli di colore beige, caratterizzati da struttura fortemente vacuolare con collosità arrotondate o meno frequentemente irregolari, aventi dimensioni generalmente comprese fra circa 0.02 e circa 0.08 mm. All'interno delle collosità si osservano piccoli cristalli aciculari che si incrociano secondo angoli irregolari. Mostrano alta birifrangenza (con colori di interferenza simili a quelli della calcite), indice di rifrazione maggiore di quello del balsamo ed estinzione inclinata. Si tratta probabilmente di granuli di piroclastiti: pomici e scorie molto vescicolate.	0.2 – 0.65 mm	Sub - angoloso	Media
Rari granuli di quarzo monocristallino talora includenti minute inclusioni di cristalli di mica muscovite.	0.02 – 0.08 mm	Sub - arrotondato	Medio alta
Rari cristalli di calcite spatica talora contraddistinti da abito perfettamente romboedrico.	0.05 – 0.18 mm	Angoloso	Media
Numerose impronte di fibre vegetali contraddistinte da struttura cellulare.	0.07 – 0.45 mm	Angoloso	Bassa
Numerose masserelle arrotondate composte probabilmente da calcite micritica e da nero vegetale.	0.1 – 0.35 mm	Arrotondato	Alta
(1) Classi di arrotondamento: Fortemente angoloso; Angoloso; Sub-angoloso; Sub-arrotondato. (2) Classi di sfericità: Alta; Media; Bassa; Molto bassa.			

CARATTERISTICHE DEL LEGANTE (MATRICE)

Composizione: a base di calcite microcristallina (calce carbonatata) e, probabilmente, sostanze organiche. La struttura del legante, infatti, non è simile a quella di malte composte da sola calce. E' possibile che per il confezionamento del legante, oltre alla calce, siano stati impiegati degli additivi di natura organica (ad es. latte, caseina, ecc.).

Struttura: a grumi

Tessitura: micritica (costituita da cristallini aventi dimensioni inferiori a 4 µm)

Caratteristiche porosimetriche

<i>Percentuale dei pori (stima della porosità totale)</i>	<i>Bassa (< 20 %)</i>	<i>Media (20 - 40 %)</i>	<i>Alta (> 40 %)</i>
			X
<i>Origine della porosità</i>	<i>Da granuli dell'aggregato</i>	<i>Da sutura granuli - matrice a causa della cattiva aderenza</i>	<i>Da matrice - legante</i>
		X	X
<i>Forma dei pori</i>	<i>Bollosa</i>	<i>A Fessura</i>	<i>Irregolare</i>
	X	X	

Osservazioni

Le differenze sostanziali riscontrate nell'intonaco dello strato n. 4 rispetto a quello più 'antico', rappresentato dallo strato n.1, sono le seguenti: granulometria più sottile della carica, minore rapporto legante - aggregato e, probabilmente, presenza di una maggiore quantità di sostanza organica nella calce.

In prossimità della superficie dell'intonaco è visibile una lunga fessura parallela alle stratificazioni che tende ad isolare una scaglia di materiale dello spessore di circa 0.08 – 0.1 mm.

Tipo di superficie di contatto fra gli strati: poco definita con molta adesione.

5) Strato pittorico di colore grigio scuro applicato sull'intonaco ancora 'fresco'

Spessore: 0.06 – 0.1 mm

Lo strato 'sfuma' gradualmente senza soluzioni di continuità verso l'intonaco sottostante (strato n. 4). E' composto da una fine massa di calcite microcristallina che ingloba piccoli grumi di calcite e minutissime particelle di colore bruno nerastro irrisolvibili anche ai più elevati ingrandimenti (500 X). Tali particelle sono riferibili a nero fumo.

All'interno dello strato si osservano anche particelle opache di colore nero, caratterizzate da dimensioni più grossolane rispetto alle precedenti. Si tratta di granuli di nero carbone.

- Superficie di contatto fra gli strati: netta con buona adesione.

6) Esile e discontinuo strato biancastro a base di calcite microcristallina (deposito concrezionare)

Spessore: 0.05 – 0.1 mm

Molto discontinuo ed irregolare è composto da calcite microcristallina.

Campione C 5

Descrizione fornita insieme al campione: “Frammento prelevato da terra, comprendente l’intonaco ed uno strato di colore giallo”.

Analisi mineralogico petrografica su sezione sottile

Scheda analitica redatta in conformità delle indicazioni contenute nel Doc Normal 12/83.

1) Intonaco a base di calce, con aggiunta probabilmente di additivi di natura organica, materiale vulcanico sciolto (pomici e scorie vescicolare) e fibre vegetali

CARATTERISTICHE DELL’AGGREGATO (“INERTE”)

Granulometria: variabile da limosa media (0.01 – 0.06 mm) a sabbiosa grossolana (0.5 – 1.0)

Dimensioni estreme presentate dai granuli: 0.02 – 0.9 mm

Intervalli dimensionali prevalenti: sono rappresentate tutte le classi granulometriche

Classazione (grado di uniformità dimensionale dei granuli): moderata

Distribuzione dell’aggregato entro la matrice: omogenea

Orientamento dei granuli: lievemente orientati parallelamente alla superficie esterna

Addensamento (stima rapporto % granuli/legante): medio alto (40 – 50 %)

Valutazione dell’originario rapporto volumetrico fra il legante e la carica: compreso fra 1:2 ed 1: 3.

Composizione mineralogico petrografica dei granuli

<i>Tipologia</i>	<i>Dimensioni</i>	<i>Arrotond. (1)</i>	<i>Sfericità (2)</i>
Diversi granuli di colore beige, caratterizzati da struttura fortemente vacuolare con collosità arrotondate o meno frequentemente irregolari, aventi dimensioni generalmente comprese fra circa 0.02 e circa 0.08 mm. All’interno delle collosità si osservano piccoli cristalli aciculari che si incrociano secondo angoli irregolari. Mostrano alta birifrangenza (con colori di interferenza simili a quelli della calcite), indice di rifrazione maggiore di quello del balsamo ed estinzione inclinata. Si tratta probabilmente di granuli di piroclastiti: pomici e scorie molto vescicolate.	0.15 – 0.9 mm	Sub - angoloso	Media
Rari granuli di quarzo monocristallino talora includenti minute inclusioni di cristalli di mica muscovite.	0.02 – 0.07 mm	Arrotondato	Medio alta
Rari cristalli di calcite spatica talora contraddistinti da abito perfettamente romboedrico.	0.05 – 0.15 mm	Da angoloso (prevalente) a sub- arrotondato	Medio - bassa
Numerose impronte di fibre vegetali contraddistinte da struttura cellulare.	0.1 – 0.6 mm	Angoloso	Bassa
Scarsi frammenti di carbone ancora perfettamente caratterizzati da struttura cellulare.	0.1 – 0.6 mm	Angoloso	Bassa
Scarsi granuli arrotondati di selce.	0.06 – 0.09 mm	Arrotondato	Media
(1) Classi di arrotondamento: Fortemente angoloso; Angoloso; Sub-angoloso; Sub-arrotondato. (2) Classi di sfericità: Alta; Media; Bassa; Molto bassa.			

CARATTERISTICHE DEL LEGANTE (MATRICE)

Composizione: a base di calcite microcristallina – microspartita (calce carbonatata) e, probabilmente, sostanze organiche. La struttura del legante, infatti, non è simile a quella di malte composte da sola calce. E' possibile che per il confezionamento del legante, oltre alla calce, siano stati impiegati degli additivi di natura organica (ad es. latte, caseina, ecc.).

Struttura: omogenea

Tessitura: micritica (costituita da cristallini aventi dimensioni inferiori a 4 µm)

Caratteristiche porosimetriche

<i>Percentuale dei pori (stima della porosità totale)</i>	<i>Bassa (< 20 %)</i>	<i>Media (20 - 40 %)</i>	<i>Alta (> 40 %)</i>
			X
<i>Origine della porosità</i>	<i>Da granuli dell'aggregato</i>	<i>Da sutura granuli - matrice a causa della cattiva aderenza</i>	<i>Da matrice - legante</i>
		X	X
<i>Forma dei pori</i>	<i>Bollosa</i>	<i>A Fessura</i>	<i>Irregolare</i>
	X	X	

Definizione del tipo di impasto

La malta è stata confezionata con calce idrata e con una carica ottenuta dall'impiego di materiale vulcanico sciolto (pomici e scorie molto vescicolate) e di fibre vegetali. E' probabile che nel legante sia stato aggiunto anche un additivo organico (ad es. latte, caseina, ecc.), al fine di favorire le caratteristiche di lavorabilità e durabilità della malta (le analisi spettrofotometriche – FT-IR – hanno consentito di accertare tale ipotesi).

Nonostante l'impiego di materiale vulcanico si ritiene, in base a quanto osservato in sezione sottile, che la malta possa ancora essere classificata fra le malte aeree o, al più, lievemente idrauliche. Si ritiene infatti che il materiale vulcanico impiegato non sia dotato di attività pozzolanica (capacità di reagire chimicamente con la calce del legante dando luogo alla formazione di minerali che conferiscono idraulicità alla malta: capacità di far presa ed indurire anche a contatto dell'acqua).

- Tipo di superficie di contatto fra gli strati: netta con soluzioni di continuità.

2) Esile e discontinuo livello nero a base di nero fumo applicato 'a fresco'

Spessore: minore di 0.01 mm

E' costituito da finissime particelle di colore nero ed aspetto opaco, appena risolvibili anche ai più elevati ingrandimenti (nero fumo).

- Tipo di superficie di contatto fra gli strati: netta con molta adesione.

3) Strato di colore arancio a base di calce ed ocra gialla, applicato probabilmente ‘a fresco’

Spessore: minore di 0.02 – 0.035 mm

E' costituito da calcite microcristallina che ingloba particelle di ocra gialla (ossidi di ferro idrato) e scarsi cristalli di calcite spatica. Quest'ultima è stata probabilmente aggiunta intenzionalmente nella ‘tinta’, per rendere più corposo e riflettente lo strato ⁽³⁾.

La morfologia dello strato ed i suoi rapporti con l'intonachino sottostante indicano che lo strato è stato applicato sull'intonaco ancora fresco.

³ In pratica è possibile che la calcite spatica, ottenuta dalla frammentazione di particolari porzioni di rocce calcaree, svolga la stessa funzione della ‘polvere di marmo’ aggiunta negli strati pittorici dei dipinti murali di epoca romana o rinascimentale.

Campione C 6

Descrizione fornita insieme al campione: “Frammento prelevato da terra, comprendente l’intonaco ed uno strato di colore rosso”.

Analisi mineralogico petrografica su sezione sottile

Scheda analitica redatta in conformità delle indicazioni contenute nel Doc Normal 12/83.

1) Intonaco a base di calce, con aggiunta probabilmente di additivi di natura organica, materiale vulcanico sciolto (pomici e scorie vescicolare) e fibre vegetali

CARATTERISTICHE DELL’AGGREGATO (“INERTE”)

Granulometria: variabile da limosa media (0.01 – 0.06 mm) a ghiaiosa fine (4.0 – 8.0mm)

Dimensioni estreme presentate dai granuli: 0.02 – 5.0 mm

Intervalli dimensionali prevalenti: sono rappresentate tutte le classi granulometriche

Classazione (grado di uniformità dimensionale dei granuli): scarsa

Distribuzione dell’aggregato entro la matrice: omogenea

Orientamento dei granuli: lievemente orientati parallelamente alla superficie esterna

Addensamento (stima rapporto % granuli/legante): medio alto (40 %)

Valutazione dell’originario rapporto volumetrico fra il legante e la carica: intorno a circa 1:2.

Composizione mineralogico petrografica dei granuli

<i>Tipologia</i>	<i>Dimensioni</i>	<i>Arrotond. (1)</i>	<i>Sfericità (2)</i>
Diversi granuli di colore beige, caratterizzati da struttura fortemente vacuolare con collosità arrotondate o meno frequentemente irregolari, aventi dimensioni generalmente comprese fra circa 0.02 e circa 0.08 mm. All’interno delle collosità si osservano piccoli cristalli aciculari che si incrociano secondo angoli irregolari. Mostrano alta birifrangenza (con colori di interferenza simili a quelli della calcite), indice di rifrazione maggiore di quello del balsamo ed estinzione inclinata. Si tratta probabilmente di granuli di piroclastiti: pomici e scorie molto vescicolate.	0.2 – 2.8 mm	Sub - angoloso	Media
Granuli arrotondati di grandi dimensioni costituiti da una massa basso o monorifrangente che ingloba: <ul style="list-style-type: none"> • diffusa calcite microcristallina; • masserelle di struttura micritica – microspartica; • frammenti di rocce calcaree di struttura microcristallina o microspartica; • frammenti di carbone; • frammenti di gusci di molluschi bivalvi; • un guscio di un foraminifero classificabile nella famiglia degli Orbitoididae; • scarse particelle di ocre; granuli di quarzo monocristallino arrotondato; • scarsi granuli di plagioclasio geminato albite. 	0.22 – 5.0 mm	Arrotondato	Medio alta
Rari granuli di quarzo monocristallino talora includenti minute inclusioni di cristalli di mica muscovite.	0.02 – 0.08 mm	Arrotondato	Medio alta

<i>Tipologia</i>	<i>Dimensioni</i>	<i>Arrotond. (1)</i>	<i>Sfericità (2)</i>
Rari cristalli di calcite spatica talora contraddistinti da abito perfettamente romboedrico.	0.07 – 0.18 mm	Da angoloso (prevalente) a sub-arrotondato	Medio - bassa
Numerose impronte di fibre vegetali contraddistinte da struttura cellulare.	0.1 – 0.6 mm	Angoloso	Bassa
Frammenti di carbone ancora perfettamente caratterizzati da struttura cellulare.	0.1 – 0.25 mm	Angoloso	Bassa
(1) Classi di arrotondamento: Fortemente angoloso; Angoloso; Sub-angoloso; Sub-arrotondato. (2) Classi di sfericità: Alta; Media; Bassa; Molto bassa.			

CARATTERISTICHE DEL LEGANTE (MATRICE)

Composizione: a base di calcite microcristallina – microspartita (calce carbonatata) e, probabilmente, sostanze organiche. La struttura del legante, infatti, non è simile a quella di malte composte da sola calce. E' possibile che per il confezionamento del legante, oltre alla calce, siano stati impiegati degli additivi di natura organica (ad es. latte, caseina, ecc.).

Struttura: omogenea

Tessitura: micritica (costituita da cristallini aventi dimensioni inferiori a 4 µm)

Caratteristiche porosimetriche

<i>Percentuale dei pori (stima della porosità totale)</i>	<i>Bassa (< 20 %)</i>	<i>Media (20 - 40 %)</i>	<i>Alta (> 40 %)</i>
			X
<i>Origine della porosità</i>	<i>Da granuli dell'aggregato</i>	<i>Da sutura granuli - matrice a causa della cattiva aderenza</i>	<i>Da matrice - legante</i>
		X	X
<i>Forma dei pori</i>	<i>Bollosa</i>	<i>A Fessura</i>	<i>Irregolare</i>
	X	X	

Definizione del tipo di impasto

La malta è stata confezionata con calce idrata e con una carica ottenuta dall'impiego di materiale vulcanico sciolto (pomice e scorie molto vescicolate) e di fibre vegetali. E' probabile che nel legante sia stato aggiunto anche un additivo organico (ad es. latte, caseina, ecc.), al fine di favorire le caratteristiche di lavorabilità e durabilità della malta (le analisi spettrofotometriche – FT-IR hanno consentito di accertare tale ipotesi).

Nonostante l'impiego di materiale vulcanico si ritiene, in base a quanto osservato in sezione sottile, che la malta possa ancora essere classificata fra le malte aeree o, al più, lievemente idrauliche. Si ritiene infatti che il materiale vulcanico impiegato non sia dotato di attività pozzolanica (capacità di reagire chimicamente con la calce del legante dando luogo alla formazione di minerali che conferiscono idraulicità alla malta: capacità di far presa ed indurire anche a contatto dell'acqua).

- Tipo di superficie di contatto fra gli strati: netta con buona adesione.

2) Strato pittorico di colore rosso vivo, a base di ematite, applicato probabilmente ‘a fresco’

Spessore: 0.01 – 0.035 mm

E' costituito essenzialmente da finissime particelle ematitiche inglobate all'interno del legante di calcite micritica dell'intonachino. Oltre all'ematite sono presenti anche scarsi frammenti di nero vegetale e rari granuli arrotondati di quarzo (molto probabilmente impurezze associate all'ocra rossa impiegata).

- Tipo di superficie di contatto fra gli strati: priva di soluzioni di continuità, con buona adesione.

3) Discontinuo strato di colore giallo - arancio a base di calce ed ocra gialla e calcite microcristallina

Spessore: 0.02 – 0.03 mm

Alquanto discontinuo è costituito da ossidi di ferro idrato (ocra gialla) inglobati in una massa di calcite microcristallina. Ingloba anche cristalli di calcite spatica di forma sia arrotondata sia angolosa sia sub-edrale).

Lo strato potrebbe essere stato steso sia ‘a fresco’ (in tal caso sarebbe sicuramente contemporaneo al precedente) sia a calce.

- Tipo di superficie di contatto fra gli strati: netta con buona adesione.

4) Esile e discontinuo livello di colore nero a base di nero fumo

Spessore: minore di 0.005 mm

E' costituito da finissime particelle nere di aspetto opaco irrisolvibili anche ai più elevati ingrandimenti (500 X). Colpisce il fatto che lo strato, in alcuni punti, sia caratterizzato da struttura cellulare. Ciò potrebbe essere stato prodotto dall'essiccamento di una sostanza organica, ad es. il medium legante od un'altra sostanza associata allo strato.

- Tipo di superficie di contatto fra gli strati: netta con buona adesione.

5) Strato di colore giallo a base di calce ed ocra gialla e calcite microcristallina

Spessore: 0.03 – 0.07 mm

E' costituito da una massa di calcite microcristallina, talora microspartita, che ingloba ossidi di ferro idrato (ocra gialla). Ingloba anche rari cristalli di calcite spatica di forma cristallina propria (euedrali).

- Tipo di superficie di contatto fra gli strati: netta con buona adesione.

6) Discontinuo strato di colore di colore biancastro a base di calcite microcristallina

Spessore: 0.01 – 0.02 mm

E' costituito da una massa di calcite microcristallina e microspartita. Si tratta probabilmente di un deposito concrezionare prodotto dalla deposizione di carbonato di calcio da parte di acque percolanti.

Osservazioni

La calcite microcristallina, talvolta microspartita, presente all'interno dei vari strati è riferibile prevalentemente alla calce carbonatata del legante (sia nel caso degli strati applicati 'a fresco' sia nel caso di quelli che potrebbero essere stati applicati con tecnica del tipo 'a mezzo fresco').

In alcuni casi, tuttavia, la calcite microcristallina sembra essere concentrata in piccoli livelli a se stanti che indicherebbero derivi dalla deposizione di carbonato di calcio da parte delle acque di percolazione. Analoga origine potrebbero avere i granuli di calcite spatica, di forma arrotondata.

Analisi per spettrofotometria infrarossa con trasformata di Fourier (FT-IR)

Preparazione del campione e metodologia di analisi

Alcuni piccoli frammenti di intonaco sono stati finemente macinati con mortaio di agata, inglobati in pasticca di KBr e finalmente analizzati in assorbanza, lavorando in vuoto.

L'interpretazione dello spettro FT-IR, ottenuto dall'analisi, è stata eseguita per confronto con la banca dati del laboratorio e con quella riportata da varie pubblicazioni scientifiche. In particolare le assegnazioni sono state effettuate in base alle frequenze vibrazionali di standard di riferimento puri o miscelati a particolari matrici (calcite, calcite e gesso, ecc.), registrate nelle stesse condizioni sperimentali.

Risultati

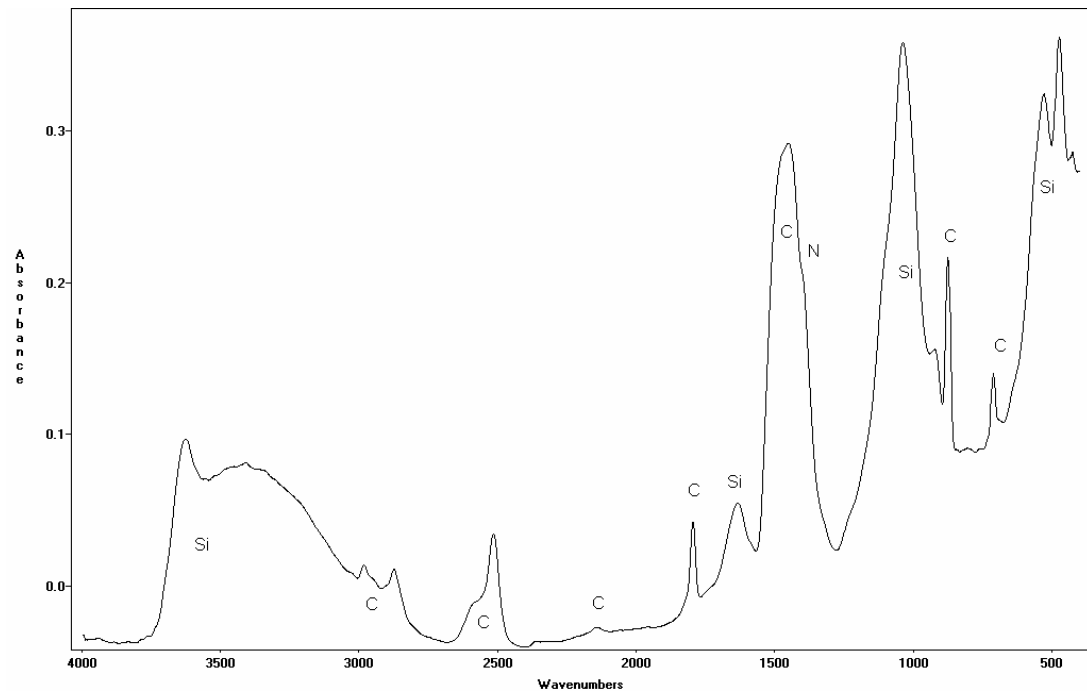
Lo studio dello spettro IR ottenuto dall'analisi (vedi pagina successiva) ha permesso di stabilire che il campione è costituito essenzialmente dai seguenti componenti (elencati in ordine di abbondanza relativa):

- *carbonato di calcio* (CaCO_3) *nella fase calcite* (sostanza nettamente prevalente sulle altre);
- *'silicati minerali'* (*SiOn*) riferibili a materiali vulcanici. Alcuni assorbimenti potrebbero essere attribuiti a zeoliti (minerali tipici delle rocce piroclastiche: tufi vulcanici);
- *nitrati* (NO_3^-).

Osservazioni

Per quanto concerne la correlazione fra le sostanze rilevate ed i prodotti impiegati per il confezionamento della malta si vedano le osservazioni riportate nella scheda relativa al campione n. 3.

Spettro FT-IR



Legenda

C: calcite

Si: materiale vulcanico siliceo

N: nitrati.

Campione C7

Descrizione fornita insieme al prelievo: “Mural 1, campitura rossa”.

Analisi per spettrofotometria infrarossa con trasformata di Fourier (FT-IR)

Preparazione del campione e metodologia di analisi

Alcuni piccoli frammenti di intonaco prelevati in corrispondenza della superficie dello stesso sono stati finemente macinati con mortaio di agata, inglobati in pasticca di KBr e finalmente analizzati in assorbanza, lavorando in vuoto.

L'interpretazione dello spettro FT-IR, ottenuto dall'analisi, è stata eseguita per confronto con la banca dati del laboratorio e con quella riportata all'interno di varie pubblicazioni scientifiche. In particolare le assegnazioni sono state effettuate in base alle frequenze vibrazionali di standard di riferimento puri o miscelati a particolari matrici (calcite, calcite e gesso, ecc.), registrate nelle stesse condizioni sperimentali.

Risultati

Lo studio dello spettro IR ottenuto dall'analisi (vedi pagina successiva) ha permesso di stabilire che il campione è costituito essenzialmente dai seguenti componenti (elencati in ordine di abbondanza relativa):

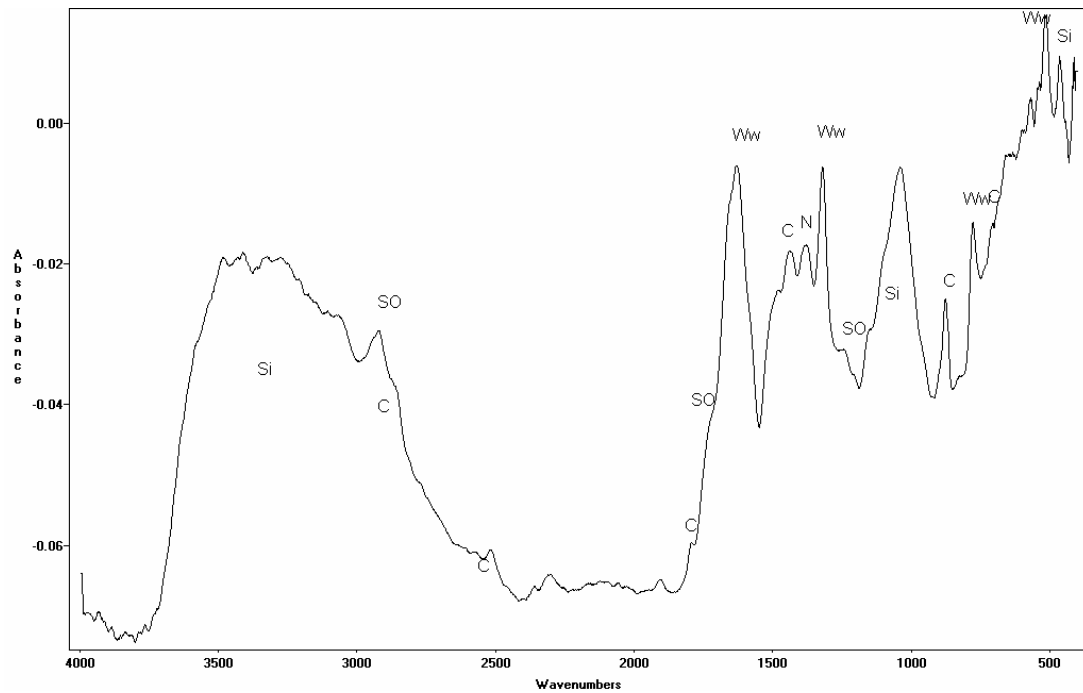
- *ossalato di calcio monoidrato (wewellite: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$);*
- *'silicati minerali' (SiOn) riferibili a materiali vulcanici. Alcuni assorbimenti potrebbero essere attribuiti a zeoliti (minerali tipici delle rocce piroclastiche: tufi vulcanici);*
- *carbonato di calcio (CaCO_3) nella fase calcite;*
- *nitrati (NO_3^-) e probabilmente altri sali solubili;*
- *sostanza organica caratterizzata da effetti di assorbimento IR simili a quelli delle resine vegetali (ad es. mastice, dammar, ecc.).*

Osservazioni

Per quanto concerne la correlazione fra le sostanze rilevate ed i prodotti impiegati per il confezionamento della malta si vedano le osservazioni riportate nella scheda relativa al campione n. 3.

Per quanto riguarda la sostanza organica, riferibile ad una resina vegetale, è possibile che questa sia stata impiegata come legante nello strato pittorico.

Spettro FT-IR



Legenda

Ww: wewellite

Si: materiale vulcanico siliceo

C: calcite

N: nitrati

SO: resina vegetale

3. Valutazione del rischio di alterazione chimica e possibili interferenze con eventuali prodotti applicati nel corso dell'intervento di restauro mediante analisi quantitative degli anioni idrosolubili per cromatografia ionica.

3.1. Nota introduttiva

Nell'ambito dello studio dei dipinti, su piccoli frammenti di intonaco sono state eseguite delle analisi dei sali solubili totali, mediante conduttimetria, ed analisi degli anioni idrosolubili mediante cromatografia ionica.

Gli obiettivi principali delle indagini sono i seguenti:

- acquisire informazioni utili alla comprensione delle cause e dei meccanismi di deterioramento evidenziati in sito;
- valutare il rischio di un aumento della velocità di deterioramento dei dipinti anche nell'eventualità di "trattamenti" conservativi mediante impiego di prodotti che potrebbero risultare incompatibili con i sali presenti .

Le analisi dei sali solubili sono state eseguite secondo le raccomandazioni contenute nel documento UNI – Normal 13/83 e le indicazioni dettate da pubblicazioni scientifiche edite da istituti nazionali e internazionali che operano nel campo della conservazione dei beni culturali: ICR, ICCROM, ICOM, ecc.

Le caratteristiche dei campioni prelevati (zona prelievo e sue alterazioni) ed i risultati delle analisi sono esposti dettagliatamente all'interno di schede analitiche, comprensive della necessaria documentazione grafica.

L'interpretazione dei dati ottenuti dalle analisi dei vari campioni è invece riportata in un paragrafo a parte.

Per interpretare correttamente i risultati ottenuti dalle analisi quantitative dei sali solubili e quali – quantitative degli anioni idrosolubili, è necessario correlare i dati acquisiti dalle analisi stesse con le caratteristiche della zona di prelievo: tipo di materiale (roccia, malta), sue caratteristiche fisiche (porosità, fessurazione, ecc.), grado e tipo di alterazioni.

Da tali parametri dipendono infatti sia il tenore dei sali solubili totali, presenti localmente, sia la differente concentrazione delle specie saline.

Nell'interpretazione dei risultati analitici si deve anche tenere in considerazione che, a parità di altre condizioni, la concentrazione delle varie specie saline dipende dalla profondità alla quale è stato eseguito il prelievo. Infatti è noto che i sali più solubili (cloruri e nitrati) tendono a concentrarsi più in profondità (per diversi centimetri) rispetto a quelli meno solubili (solfati) che invece tendono ad essere presenti in quantità maggiori in corrispondenza della superficie dei materiali.

3.2 Sintesi dei risultati e loro interpretazione

Nella tabella seguente vengono riportati i dati acquisiti dalle analisi degli anioni idrosolubili, dalle misure di conducibilità e di pH. Sono esposti anche i valori indicativi della percentuale dei sali solubili totali presenti in ciascun campione, ricavati dalla conducibilità mediante formule empiriche (4).

Camp.	PH	Conducibilità (μS)	% peso sali solubili totali (stima)	Fluoruri (mg/l)	Cloruri (mg/l)	Nitriti (mg/l)	Nitrati (mg/l)	Solfati (mg/l)
C1	7.4	41	2.8 %	0.149	2.958	< 0,05	< 0.01	2.373
C2	7.5	36	2.5 %	0.030	1.008	< 0.05	< 0.01	1.246
C3	7.4	37	2.5 %	< 0.01	1.391	< 0.05	< 0.01	1.477
C7	7.5	39	2.7 %	0.111	0.619	< 0.05	< 0.01	8.116

Legenda:
< 0,01 e < 0,05 : limiti di rilevabilità.
In tutti i campioni i *fosfati* sono risultati in concentrazione inferiore al loro limite di rilevabilità: 0.01 mg/l.

Tutti i campioni mostrano una bassa concentrazione dei sali solubili totali, con valori compresi fra un minimo di circa 2.5 % ad un massimo di circa 2.8 %.

Di conseguenza anche la concentrazione delle specie anioniche analizzate risulta sempre molto bassa.

Il valore più elevato di solfati si è riscontrato nel campione n. 7 ed è pari a circa 8 milligrammi litro. I cloruri raggiungono la concentrazione più alta nel campione n. 1 (2.958 milligrammi litro), mentre i fluoruri sono presenti sempre in concentrazioni molto basse (in tracce). Nitrati, nitriti e fosfati hanno sempre mostrato valori inferiori ai limiti di rilevabilità dello strumento.

Mentre la presenza dei solfati è facilmente giustificabile in quanto questo tipo di sali è molto comune in vari tipi di terreno (5) risulta molto più difficile formulare ipotesi circa la 'provenienza' dei cloruri. Questo tipo di anioni è infatti molto comune nelle zone prossime al mare o nelle regioni a clima freddo. Nel primo caso derivano infatti dalla deposizione degli aerosols marini, ricchi di cloruro di sodio, sulle superfici degli edifici. Nel secondo caso traggono la loro origine dal sale depositato sui manti stradali al fine di abbassare il punto di congelamento della neve.

E' anche possibile, in via del tutto teorica, ipotizzare che i cloruri provengano direttamente dal sottosuolo qualora questo contenga depositi salini. In questo tuttavia caso si dovrebbero riscontrare valori di cloruri e solfati molto più elevati di quelli rilevati.

Come ultima possibilità si indica infine quella che sembrerebbe più probabile, ovvero che i cloruri derivino dalla roccia impiegata nelle murature. Potrebbe trattarsi infatti

⁴ DIMOS: corso sulla manutenzione di Dipinti murali – Mosaici – Stucchi; Parte I: Tecniche di Esecuzione – Materiali Costitutivi, Modulo 3, Leganti, Fissativi, Pigmenti: Metodi di Riconoscimento. Istituto Centrale del Restauro, 1978 Roma.

⁵ Dal terreno per capillarità, veicolati dall'acqua di risalita, i vari tipi di sali possono penetrare all'interno delle murature e migrare successivamente in corrispondenza della pellicola pittorica, spinti dall'acqua in evaporazione.

di una roccia sedimentaria derivante dalla litificazione di un sedimento marino (contenente quindi piccole quantità cloruro di sodio).

La presenza di circa 3 milligrammi litro di cloruri in corrispondenza della pellicola pittorica fa ipotizzare, vista l'alta solubilità di questi sali, che, procedendo all'interno della muratura, la concentrazione aumenti in maniera sensibile.

In base ai dati ottenuti si può affermare che le forme di alterazione rilevate in situ siano solo in parte connesse con la presenza di sali all'interno del materiale lapideo.

Il grave stato di disgregazione degli intonaci e degli strati pittorici è stato causato oltre che dalla cristallizzazione salina probabilmente anche dagli stress meccanici connessi con gli sbalzi termici 'sentiti' in maniera differenziata dalla roccia di supporto e dagli intonaci. Anche gli attacchi biologici da parte di microrganismi e piante superiori hanno contribuiscono certamente in maniera non trascurabile al deterioramento degli intonaci dipinti.

Per quanto concerne la possibilità di interferenze negative dei sali rispetto all'applicazione di prodotti chimici applicati come consolidanti e/o protettivi si segnala che i cloruri, se presenti in quantità elevate, possono portare a vistosi sbiancamenti delle policromie trattate con silicato di etile. Nel caso in esame, viste le basse concentrazioni rilevate, ciò non dovrebbe accadere. Tuttavia nel caso si optasse per l'impiego di questa classe di consolidanti si consiglia di eseguire dei piccoli test pilota prima di procedere all'applicazione del prodotto sull'intera superficie dipinta.

Nelle pagine successive vengono riportate le schede analitiche di ciascun campione, corredate di documentazione grafica, che espongono dettagliatamente tutti i dati acquisiti.

Schede analitiche dei campioni

Campione C1

Descrizione fornita insieme al prelievo: “Mural 5, campitura nera”.

Misura dei sali solubili totali mediante conduttimetria, misura del pH ed analisi degli anioni idrosolubili mediante cromatografia ionica

Metodologia

Il materiale prelevato è stato polverizzato, essiccato in stufa a 60 °C e portato in soluzione secondo le raccomandazioni contenute nel doc. Normal 13/83: “dosaggio dei sali solubili”.

Risultati delle analisi (vedi cromatogramma in allegato)

Conducibilità: 41 µS/cm			PH: 7.4		
F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻	SO ₄ ⁻
0.149	2.958	< 0.05	< 0.01	< 0.01	2.373
<i>LEGENDA</i>					
F ⁻ : Fluoruro; Cl ⁻ : Cloruro; NO ₂ ⁻ : Nitrito ⁶ ; NO ₃ ⁻ : Nitrato; PO ₄ ⁻ : Fosfato; SO ₄ ⁻ : Solfato; - ione non rilevato. I valori preceduti dal segno < indicano concentrazioni inferiori ai limiti di rilevabilità dello strumento. I risultati sono espressi in milligrammi – litro.					

Osservazioni

La tabella riporta il valore della conducibilità, del pH e la concentrazione in milligrammi litro degli anioni analizzati.

Dal valore della conducibilità, misurato nella soluzione mediante la formula empirica riportata nel documento DIMOS parte II, modulo 3 (ICR, 1978), si può stimare che la percentuale di sali solubili totali presenti nel campione è pari a circa il 2.8 % %. Si tratta quindi di un valore molto basso.

Il valore del pH indica che i sali che compongono il campione, venendo in contatto con acqua, danno luogo a soluzioni leggermente basiche (pH = 7.4).

⁶ La concentrazione di nitriti è stata valutata mediante apposito Kit della Macherey Nagel con sensibilità pari a 0.05 mg/l.

Campione C2

Descrizione fornita insieme al prelievo: “Mural 5, campitura gialla”. Frammento di intonaco con strato pittorico.

Misura dei sali solubili totali mediante conduttimetria, misura del pH ed analisi degli anioni idrosolubili mediante cromatografia ionica

Metodologia

Il materiale prelevato è stato polverizzato, essiccato in stufa a 60 °C e portato in soluzione secondo le raccomandazioni contenute nel doc. Normal 13/83: “dosaggio dei sali solubili”.

Risultati delle analisi (vedi cromatogramma in allegato)

Conducibilità: 36 µS/cm			PH: 7.5		
F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻	SO ₄ ⁻
0.030	1.008	< 0.05	< 0.01	< 0.01	1.246
LEGENDA					
F ⁻ : Fluoruro; Cl ⁻ : Cloruro; NO ₂ ⁻ : Nitrito ⁷ ; NO ₃ ⁻ : Nitrato; PO ₄ ⁻ : Fosfato; SO ₄ ⁻ : Solfato; - ione non rilevato. I valori preceduti dal segno < indicano concentrazioni inferiori ai limiti di rilevabilità dello strumento. I risultati sono espressi in milligrammi – litro.					

Osservazioni

La tabella riporta il valore della conducibilità, del pH e la concentrazione in milligrammi litro degli anioni analizzati.

Dal valore della conducibilità, misurato nella soluzione mediante la formula empirica riportata nel documento DIMOS parte II, modulo 3 (ICR, 1978), si può stimare che la percentuale di sali solubili totali presenti nel campione è pari a circa il 2.5 %. Si tratta quindi di un valore molto basso.

Il valore del pH indica che i sali che compongono il campione, venendo in contatto con acqua, danno luogo a soluzioni leggermente basiche (pH = 7.5).

⁷ La concentrazione di nitriti è stata valutata mediante apposito Kit della Macherey Nagel con sensibilità pari a 0.05 mg/l.

Campione C3

Descrizione fornita insieme al prelievo: “Mural 5, campitura rossa”. Frammento di intonaco con strato pittorico.

Misura dei sali solubili totali mediante conduttimetria, misura del pH ed analisi degli anioni idrosolubili mediante cromatografia ionica

Metodologia

Il materiale prelevato è stato polverizzato, essiccato in stufa a 60 °C e portato in soluzione secondo le raccomandazioni contenute nel doc. Normal 13/83: “dosaggio dei sali solubili”.

Risultati delle analisi (vedi cromatogramma in allegato)

Conducibilità: 37 μ S/cm			PH: 7.4		
F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻	SO ₄ ⁻
< 0,01	1.391	< 0.05	< 0.01	< 0.01	1.477
<i>LEGENDA</i>					
F ⁻ : Fluoruro; Cl ⁻ : Cloruro; NO ₂ ⁻ : Nitrito ⁸ ; NO ₃ ⁻ : Nitrato; PO ₄ ⁻ : Fosfato; SO ₄ ⁻ : Solfato; - ione non rilevato. I valori preceduti dal segno < indicano concentrazioni inferiori ai limiti di rilevabilità dello strumento. I risultati sono espressi in milligrammi – litro.					

Osservazioni

La tabella riporta il valore della conducibilità, del pH e la concentrazione in milligrammi litro degli anioni analizzati.

Dal valore della conducibilità, misurato nella soluzione mediante la formula empirica riportata nel documento DIMOS parte II, modulo 3 (ICR, 1978), si può stimare che la percentuale di sali solubili totali presenti nel campione è pari a circa il 2.5 %. Si tratta quindi di un valore molto basso.

Il valore del pH indica che i sali che compongono il campione, venendo in contatto con acqua, danno luogo a soluzioni leggermente basiche (pH = 7.4).

⁸ La concentrazione di nitriti è stata valutata mediante apposito Kit della Macherey Nagel con sensibilità pari a 0.05 mg/l.

Campione C7

Descrizione fornita insieme al prelievo: “Mural 1, campitura rossa”. Frammento di intonaco con strato pittorico.

Misura dei sali solubili totali mediante conduttimetria, misura del pH ed analisi degli anioni idrosolubili mediante cromatografia ionica

Metodologia

Il materiale prelevato è stato polverizzato, essiccato in stufa a 60 °C e portato in soluzione secondo le raccomandazioni contenute nel doc. Normal 13/83: “dosaggio dei sali solubili”.

Risultati delle analisi (vedi cromatogramma in allegato)

<i>Conducibilità: 39 µS/cm</i>			<i>PH: 7.5</i>		
<i>F⁻</i>	<i>Cl⁻</i>	<i>NO₂⁻</i>	<i>NO₃⁻</i>	<i>PO₄⁻</i>	<i>SO₄⁻</i>
0,111	0.619	< 0.05	< 0.01	< 0.01	8.116
<i>LEGENDA</i>					
<i>F⁻: Fluoruro; Cl⁻: Cloruro; NO₂⁻: Nitrito⁹; NO₃⁻: Nitrato; PO₄⁻: Fosfato; SO₄⁻: Solfato; - ione non rilevato. I valori preceduti dal segno < indicano concentrazioni inferiori ai limiti di rilevabilità dello strumento. I risultati sono espressi in milligrammi – litro.</i>					

Osservazioni

La tabella riporta il valore della conducibilità, del pH e la concentrazione in milligrammi litro degli anioni analizzati.

Dal valore della conducibilità, misurato nella soluzione mediante la formula empirica riportata nel documento DIMOS parte II, modulo 3 (ICR, 1978), si può stimare che la percentuale di sali solubili totali presenti nel campione è pari a circa il 2.7 %. Si tratta quindi di un valore molto basso.

Il valore del pH indica che i sali che compongono il campione, venendo in contatto con acqua, danno luogo a soluzioni leggermente basiche (pH = 7.5).

⁹ La concentrazione di nitriti è stata valutata mediante apposito Kit della Macherey Nagel con sensibilità pari a 0.05 mg/l.