

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELL'INSUBRIA
Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche

**SVILUPPO DI METODICHE
ANALITICHE PER LO STUDIO E LA
CARATTERIZZAZIONE DI BENI
CULTURALI**

Tesi di Dottorato di Ricerca di

CRISTINA CORTI

XXIII ciclo

Tutor: Prof.ssa **LAURA RAMPAZZI**

Anno Accademico 2009 - 2010

*“Se si escludono istanti prodigiosi e singoli
che il destino ci può donare,
l’amare il proprio lavoro
(che purtroppo è privilegio di pochi)
costituisce la migliore approssimazione
alla felicità sulla Terra”*

Primo Levi

SOMMARIO

1.	INTRODUZIONE	15
2.	LE MALTE	19
2.1	IL MATERIALE	21
2.1.1	LA STORIA	22
2.1.2	LA COMPOSIZIONE.....	25
2.1.2.1	Il legante.....	25
2.1.2.2	L'aggregato	35
2.1.2.3	L'acqua	37
2.1.2.4	Gli additivi.....	38
2.1.3	LE PRINCIPALI TIPOLOGIE DI MALTE.....	41
2.1.4	LE MALTE IDRAULICHE	42
2.1.5	LA NORMATIVA	46
2.2	I CASI STUDIO	49
2.2.1	L'ARSENALE DI AMALFI	50
2.2.1.1	Introduzione	50
2.2.1.2	Materiali e metodi	53
2.2.1.3	Risultati	61
2.2.1.4	Conclusioni	77
2.2.2	IL CASTRUM DI LAINO INTELVI	79
2.2.2.1	Introduzione	79
2.2.2.2	Materiali e metodi	86
2.2.2.3	Risultati	90
2.2.2.4	Conclusioni	111
2.2.3	IL SITO DEL CASTELLO DEL BARADELLO.....	112
2.2.3.1	Introduzione	112
2.2.3.2	Materiali e metodi	121
2.2.3.3	Risultati	130
2.2.3.4	Conclusioni	139
2.3	IL PROTOCOLLO DI ANALISI DI MALTE STORICHE	141
2.3.1	Materiali.....	143
2.3.2	Campionamento e macinazione	144
2.3.3	Diffrazione di Raggi X	145
2.3.4	Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier.....	145
2.3.5	Sezioni lucide e sezioni sottili.....	146
2.3.6	Analisi termica.....	147
2.3.7	Microscopia elettronica a scansione.....	147
2.3.8	Digestione acida.....	148
2.3.9	Spettrometria di massa con sorgente al plasma ad accoppiamento induttivo..	148
2.3.10	Cromatografia ionica.....	149
2.3.11	Trattamento dei dati.....	149
3.	LE OSSA.....	151
3.1	IL MATERIALE	153
3.1.1	La composizione.....	154
3.1.2	La paleodieta e gli elementi in traccia nelle ossa.....	155
3.1.3	La diagenesi	162
3.2	IL CASO STUDIO.....	165
3.2.1	Introduzione.....	166

3.2.2	Materiali e metodi.....	173
3.2.2.1	Campionamento	173
3.2.2.2	Pretrattamento dei campioni e dello standard.....	175
3.2.2.3	Solubilizzazione dei campioni e dello standard.....	178
3.2.2.4	Analisi mediante ICP-QMS	179
3.2.3	Risultati.....	181
3.2.3.1	Essiccazione.....	181
3.2.3.2	Stabilità del segnale.....	183
3.2.3.3	Studio dell'effetto matrice	188
3.2.3.4	Risoluzione del problema.....	189
3.2.3.5	Analisi quantitativa	193
3.2.3.6	Validazione del metodo	194
3.2.3.7	Ripetibilità della procedura	196
3.2.3.8	Determinazione dei limiti di rilevabilità e di quantificazione	196
3.2.3.9	Analisi dei campioni della Necropoli	197
3.2.3.10	Analisi statistica dei dati.....	204
3.2.3.11	Analisi dei terreni	216
3.2.4	Conclusioni.....	217
4.	BIBLIOGRAFIA	219
5.	APPENDICI.....	229
5.2	APPENDICE AMALFI	231
5.2.1	Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier	232
5.2.1.1	Estrazioni in acetato di etile.....	232
5.2.1.2	Estrazioni in acqua	247
5.3	APPENDICE LAINO	251
5.3.1	Diffrazione di Raggi X.....	252
5.3.2	Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier	259
5.3.2.1	Spettri su polveri.....	259
5.3.2.2	Estrazioni in cloruro di metilene	266
5.3.2.3	Estrazioni in cloroformio.....	268
5.3.2.4	Estrazioni in cloroformio-etanolo.....	269
5.4	APPENDICE BARADELLO	271
5.4.1	Diffrazione di Raggi X.....	272
5.4.2	Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier	278
5.4.3	Analisi termica	290

INDICE DELLE FIGURE

<i>Numero</i>	<i>Pagina</i>
Figura 1 – Pietre calcaree pronte per la cottura.....	26
Figura 2 – Forno a fuoco intermittente	27
Figura 3 – Cottura delle pietre calcaree.....	28
Figura 4 – Calce viva.....	29
Figura 5 – Spegnimento della calce viva	29
Figura 6 – Spegnimento della calce viva	30
Figura 7 – Corsia sinistra dell'Arsenale	51
Figura 8 – Particolare della muratura dell'Arsenale.....	52
Figura 9 – Particolare delle volte dell'Arsenale	52
Figura 10 – Pianta dell'Arsenale	54
Figura 11 – Mappa del campionamento	54
Figura 12 – Punto di prelievo del campione A13a.....	55
Figura 13 – Punto di prelievo del campione A26a.....	55
Figura 14 – Punto di prelievo del campione AB4.....	56
Figura 15 – Punto di prelievo del campione AD1	56
Figura 16 – Foto del campione A4a	57
Figura 17 – Foto del campione AA1b.....	57
Figura 18 – Foto del campione AA3	57
Figura 19 – Foto del campione AB2	58
Figura 20 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A11a con esano.....	63
Figura 21 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AG1 con toluene.....	64
Figura 22 – Spettro FTIR in trasmissione dell'acetato di etile.....	64
Figura 23 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A1a con acetato di etile	65
Figura 24 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AC4 con acetato di etile	65
Figura 25 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AE1a con acetato di etile	66
Figura 26 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AE1b con acetato di etile.....	66
Figura 27 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A11a con acqua.....	68
Figura 28 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A20b con acqua	68
Figura 29 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo idrolisi del campione AC4 con acido solforico	69
Figura 30 – Termogramma del campione A11a.....	70
Figura 31 – Curva DSC del campione A11a.....	70
Figura 32 – Termogramma del campione AC4.....	71
Figura 33 – Curva DSC del campione AC4.....	71
Figura 34 – Copia della lapide visibile all'ingresso della Chiesa di San Vittore	80
Figura 35 – Planimetria degli ambienti rinvenuti	81
Figura 36 – La zona degli scavi.....	82
Figura 37 – Scavo dell'ambiente numero 3	83

Figura 38 – Scavo dell'ambiente numero 1	84
Figura 39 – Scavi degli ambienti numero 2 e 4.....	84
Figura 40 – Diffrattogramma del campione US 1199.....	91
Figura 41 – Diffrattogramma del campione US 1036 grigio	92
Figura 42 – Diffrattogramma del campione US 1036 bianco	92
Figura 43 – Diffrattogramma del campione US1210.....	93
Figura 44 – Diffrattogramma del campione Terra US1210.....	93
Figura 45 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1199 disperso in KBr	95
Figura 46 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1036 grigio disperso in KBr.....	96
Figura 47 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1036 bianco disperso in KBr.....	96
Figura 48 – Spettro FTIR in trasmissione del campione Terra US1210 disperso in KBr	97
Figura 49 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1210 disperso in KBr	97
Figura 50 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione US1209 con acetato di etile.....	99
Figura 51 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Terra US1210 con esano	100
Figura 52 – Spettro FTIR in trasmissione del cloruro di metilene	100
Figura 53 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Esedra con cloruro di metilene	101
Figura 54 – Spettro FTIR in trasmissione del cloroformio	101
Figura 55 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Esedra con cloroformio.....	102
Figura 56 – Spettro FTIR in trasmissione della miscela cloroformio etanolo 1:1	103
Figura 57 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione US1209 estratto con cloroformio etanolo 1:1	103
Figura 58 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Esedra con cloroformio etanolo 1:1.....	104
Figura 59 – Termogramma del campione Terra US1210.....	105
Figura 60 – Termogramma del campione Esedra	106
Figura 61 – Il Colle del Baradello e la Città di Como	112
Figura 62 – Il Castello del Baradello e le strutture circostanti.....	118
Figura 63 – Mappa delle strutture rinvenute sul Colle del Baradello	120
Figura 64 – Torre del Baradello con indicazione dei lati.....	121
Figura 65 – Punto di prelievo del campione B1.....	122
Figura 66 – Punto di prelievo del campione B5.....	123
Figura 67 – Punto di prelievo del campione B10	123
Figura 68 – Cisterna (campioni C1, C2, C3, C4).....	125
Figura 69 – Punto di prelievo del campione C2.....	125
Figura 70 – US6002 (campioni C8, C9, C10, C11).....	126
Figura 71 – Punto di prelievo del campione C14	126
Figura 72 – US6006 (campioni C15, C16, C17).....	127
Figura 73 – US6008 monte (campioni C18, C19).....	127
Figura 74 – Diffrattogramma del campione B3.....	130
Figura 75 – Diffrattogramma del campione B8.....	131
Figura 76 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B1	133
Figura 77 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B5	133
Figura 78 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C3	134
Figura 79 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C18.....	134
Figura 80 – Termogramma del campione C3.....	137
Figura 81 – Termogramma del campione C7.....	137
Figura 82 – Termogramma del campione C20.....	138

Figura 83 – Immagine al microscopio polarizzatore del campione A2B2	146
Figura 84 – Immagine al microscopio polarizzatore del campione A2D1	147
Figura 85 – Particolare della pianta delle sepolture rinvenute	167
Figura 86 – Gli “Amanti di Valdaro”	168
Figura 87 – Particolare degli “Amanti di Valdaro”	169
Figura 88 – Individuo T5.....	170
Figura 89 – Individuo T8.....	170
Figura 90 – Individuo T12.....	171
Figura 91 – Fase del campionamento.....	173
Figura 92 – Campione di tibia dell'individuo T2a.....	174
Figura 93 – Campione di femore dell'individuo T5	174
Figura 94 – Campione di costola dell'individuo T24.....	175
Figura 95 – Lavaggio dei campioni di osso in acqua MilliQ e bagno ad ultrasuoni	176
Figura 96 – Lavaggio dei campioni di osso in acido acetico e bagno ad ultrasuoni.....	176
Figura 97 – Segnale dell'isotopo ^{66}Zn , relativo ad un campione di STD NIST 1486	183
Figura 98 – Segnale dell'isotopo ^{88}Sr , relativo ad un campione di STD NIST 1486	183
Figura 99 – Segnale dell'isotopo ^{66}Zn , relativo ad un campione di STD NIST 1486	184
Figura 100 – Segnale dell'isotopo ^{88}Sr , relativo ad un campione di STD NIST 1486.....	184
Figura 101 – Segnale dell'isotopo ^{208}Pb , relativo ad un campione di STD NIST 1486	185
Figura 102 – Segnale dell'isotopo ^{66}Zn , relativo ad un campione di osso archeologico	185
Figura 103 – Segnale dell'isotopo ^{66}Zn , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo ad un campione di STD NIST.....	186
Figura 104 – Segnale dell'isotopo ^{88}Sr , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo ad un campione di STD NIST.....	186
Figura 105 – Segnale dell'isotopo ^{208}Pb , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo ad un campione di STD NIST.....	186
Figura 106 - Segnali dell'isotopo ^{208}Pb , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo ad un campione di STD NIST.....	187
Figura 107 – Segnali dell'isotopo ^{88}Sr , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo a tre campioni di ossa archeologiche di epoche diverse.....	187
Figura 108 – Segnali degli isotopi ^{66}Zn e ^{88}Sr , espressi come % rispetto al segnale stabile, relativo ad una soluzione sintetica con composizione simile a quella dell'osso	189
Figura 109 – Segnale dell'isotopo ^{66}Zn , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo ad un campione di osso archeologico analizzato dopo una soluzione di lavaggio (HNO_3 , 2%) e dopo una soluzione sintetica.....	190
Figura 110 – Segnale dell'isotopo ^{88}Sr , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo ad un campione di osso archeologico analizzato dopo una soluzione di lavaggio (HNO_3 , 2%) e dopo una soluzione sintetica	190
Figura 111 – Segnale dell'isotopo ^{66}Zn , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo allo STD NIST con l'aggiunta di standard interno	192
Figura 112 – Segnale dell'isotopo ^{88}Sr , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo allo STD NIST con l'aggiunta di standard interno	192
Figura 113 – Valori di concentrazione di Zn certificati e misurati per lo STD NIST 1486 <i>Bone Meal</i> e relativi intervalli di confidenza al 95%	195
Figura 114 - Valori di concentrazione di Sr certificati e misurati per lo STD NIST 1486 <i>Bone Meal</i> e relativi intervalli di confidenza al 95%	195
Figura 115 - Valori di concentrazione di Pb certificati e misurati per lo STD NIST 1486 <i>Bone Meal</i> e relativi intervalli di confidenza al 95%	195
Figura 116 – Valori di concentrazione (mg/kg) di Mg nei campioni della Necropoli e relativi intervalli di confidenza al 95%.....	199

Figura 117 – Valori di concentrazione (mg/kg) di Mn nei campioni della Necropoli e relativi intervalli di confidenza al 95%.....	199
Figura 118 – Valori di concentrazione (mg/kg) di Cu nei campioni della Necropoli e relativi intervalli di confidenza al 95%.....	200
Figura 119 – Valori di concentrazione (mg/kg) di Zn nei campioni della Necropoli e relativi intervalli di confidenza al 95%.....	200
Figura 120 – Valori di concentrazione (mg/kg) di Sr nei campioni della Necropoli e relativi intervalli di confidenza al 95%.....	201
Figura 121 – Valori di concentrazione (mg/kg) di Pb nei campioni della Necropoli e relativi intervalli di confidenza al 95%.....	201
Figura 122 – Grafico degli <i>scores</i> PC1 vs PC2, tutti i campioni.....	206
Figura 123 – Grafico degli <i>scores</i> PC1 vs PC2, tutti i campioni.....	207
Figura 124 – Grafico dei <i>loadings</i> PC1 vs PC2, tutti i campioni.....	207
Figura 125 – Grafico degli <i>scores</i> PC1 vs PC2, tutti i campioni.....	208
Figura 126 – Grafico degli <i>scores</i> PC1 vs PC2, tutti i campioni.....	209
Figura 127 – Grafico degli <i>scores</i> PC1 vs PC2, solo adulti	209
Figura 128 – Grafico dei <i>loadings</i> PC1 vs PC2, solo adulti.....	210
Figura 129 – Grafico degli <i>scores</i> PC1 vs PC2, solo adulti	210
Figura 130 – Grafico degli <i>scores</i> PC2 vs PC3, solo adulti	211
Figura 131 – Grafico dei <i>loadings</i> PC2 vs PC3, solo adulti.....	212
Figura 132 – Grafico degli <i>scores</i> PC1 vs PC2, solo adulti	213
Figura 133 – Grafico degli <i>scores</i> PC1 vs PC2, solo subadulti.....	213
Figura 134 – Grafico dei <i>loadings</i> PC1 vs PC2, solo subadulti.....	214
Figura 135 – Grafico degli <i>scores</i> PC1 vs PC2, solo subadulti.....	214
Figura 136 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A1a con acetato di etile	232
Figura 137 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A2a con acetato di etile	233
Figura 138 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A4a con acetato di etile	233
Figura 139 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A6a con acetato di etile	234
Figura 140 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A11a con acetato di etile.....	234
Figura 141 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A13a con acetato di etile.....	235
Figura 142 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A16a con acetato di etile.....	235
Figura 143 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A17a con acetato di etile.....	236
Figura 144 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A18a con acetato di etile.....	236
Figura 145 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A19a con acetato di etile.....	237
Figura 146 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A22a con acetato di etile.....	237
Figura 147 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A26a con acetato di etile.....	238
Figura 148 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A9b con acetato di etile.....	238

Figura 149 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A10b con acetato di etile.....	239
Figura 150 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A20b con acetato di etile.....	239
Figura 151 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AA1a con acetato di etile	240
Figura 152 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AA1b con acetato di etile.....	240
Figura 153 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AA2a con acetato di etile	241
Figura 154 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AA3 con acetato di etile	241
Figura 155 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AB2 con acetato di etile	242
Figura 156 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AC4 con acetato di etile	242
Figura 157 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AD4 con acetato di etile.....	243
Figura 158 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AE1a con acetato di etile	243
Figura 159 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AE1b con acetato di etile.....	244
Figura 160 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AF4 con acetato di etile.....	244
Figura 161 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AG1 con acetato di etile.....	245
Figura 162 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AG3 con acetato di etile.....	245
Figura 163 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AG4 con acetato di etile.....	246
Figura 164 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A11a con acqua.....	247
Figura 165 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A10b con acqua	247
Figura 166 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A20b con acqua	248
Figura 167 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AC4 con acqua.....	248
Figura 168 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A17a con acqua.....	249
Figura 169 – Diffrattogramma del campione US1210.....	252
Figura 170 – Diffrattogramma del campione US1219.....	252
Figura 171 – Diffrattogramma del campione US 1199.....	253
Figura 172 – Diffrattogramma del campione US1211.....	253
Figura 173 – Diffrattogramma del campione US1209.....	254
Figura 174 – Diffrattogramma del campione US1213.....	254
Figura 175 – Diffrattogramma del campione US102.....	255
Figura 176 – Diffrattogramma del campione US1218.....	255
Figura 177 – Diffrattogramma del campione US1214.....	256
Figura 178 – Diffrattogramma del campione Terra US1210.....	256
Figura 179 – Diffrattogramma del campione US 1036 grigio	257

Figura 180 – Diffrattogramma del campione US 1036 bianco	257
Figura 181 – Diffrattogramma del campione Esedra	258
Figura 182 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1199 disperso in KBr.....	259
Figura 183 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1036 grigio disperso in KBr...	259
Figura 184 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1036 bianco disperso in KBr.	260
Figura 185 – Spettro FTIR in trasmissione del campione Esedra disperso in KBr.....	260
Figura 186 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1218 disperso in KBr.....	261
Figura 187 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1214 disperso in KBr.....	261
Figura 188 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1213 disperso in KBr.....	262
Figura 189 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1209 disperso in KBr.....	262
Figura 190 – Spettro FTIR in trasmissione del campione Terra US1210 disperso in KBr ...	263
Figura 191 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1210 disperso in KBr.....	263
Figura 192 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1211 disperso in KBr.....	264
Figura 193 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1219 disperso in KBr.....	264
Figura 194 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US102 disperso in KBr	265
Figura 195 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Esedra con cloruro di metilene.....	266
Figura 196 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione US1209 con cloruro di metilene.....	266
Figura 197 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione US1210 con cloruro di metilene.....	267
Figura 198 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Esedra con cloruro di metilene.....	267
Figura 199 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Esedra con cloroformio	268
Figura 200 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione US1209 con cloroformio	268
Figura 201 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione US1209 estratto con cloroformio etanolo 1:1	269
Figura 202 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Esedra con cloroformio etanolo 1:1	269
Figura 203 – Diffrattogramma del campione B1	272
Figura 204 – Diffrattogramma del campione B2.....	272
Figura 205 – Diffrattogramma del campione B3.....	273
Figura 206 – Diffrattogramma del campione B4.....	273
Figura 207 – Diffrattogramma del campione B5.....	274
Figura 208 – Diffrattogramma del campione B6.....	274
Figura 209 – Diffrattogramma del campione B7.....	275
Figura 210 – Diffrattogramma del campione B8.....	275
Figura 211 – Diffrattogramma del campione B9.....	276
Figura 212 – Diffrattogramma del campione B10.....	276
Figura 213 – Diffrattogramma del campione B11.....	277
Figura 214 – Diffrattogramma del campione B12.....	277
Figura 215 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B1 disperso in KBr	278
Figura 216 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B2 disperso in KBr	278
Figura 217 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B3 disperso in KBr	279
Figura 218 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B4 disperso in KBr	279
Figura 219 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B5	280
Figura 220 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B6 disperso in KBr	280
Figura 221 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B7 disperso in KBr	281
Figura 222 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B8 disperso in KBr	281

Figura 223 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B9 disperso in KBr.....	282
Figura 224 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B10 disperso in KBr	282
Figura 225 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B11 disperso in KBr	283
Figura 226 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B12 disperso in KBr	283
Figura 227 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C2 disperso in KBr	284
Figura 228 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C3	284
Figura 229 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C7 disperso in KBr	285
Figura 230 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C8 disperso in KBr	285
Figura 231 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C10 disperso in KBr	286
Figura 232 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C14 disperso in KBr	286
Figura 233 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C15 disperso in KBr	287
Figura 234 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C16 disperso in KBr	287
Figura 235 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C18 disperso in KBr	288
Figura 236 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C20 disperso in KBr	288
Figura 237 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C21 disperso in KBr	289
Figura 238 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C23 disperso in KBr	289
Figura 239 – Termogramma del campione Terra US1210.....	290
Figura 240 – Termogramma del campione C3.....	290
Figura 241 – Termogramma del campione C7.....	291
Figura 242 – Termogramma del campione C8.....	291
Figura 243 – Termogramma del campione 14.....	292
Figura 244 – Termogramma del campione C16.....	292
Figura 245 – Termogramma del campione C18.....	293
Figura 246 – Termogramma del campione C20.....	293
Figura 247 – Termogramma del campione C23.....	294

INDICE DELLE TABELLE

<i>Numero</i>	<i>Pagina</i>
Tabella 1 – Cottura del cemento	43
Tabella 2 – Campioni prelevati presso l'Arsenale di Amalfi e relativa ubicazione.....	53
Tabella 3 – Composizione dei campioni dell'Arsenale determinata mediante analisi FTIR....	62
Tabella 4 – Bande di assorbimento presenti negli spettri dei campioni estratti in acetato di etile.....	67
Tabella 5 – Picchi di assorbimento presenti negli spettri dei campioni estratti in acqua.....	69
Tabella 6 – Picchi di assorbimento presenti nello spettro del campione idrolizzato	69
Tabella 7 – Bande di assorbimento caratteristiche di alcune classi di sostanze naturali	72
Tabella 8 – Assegnazione delle bande di assorbimento dei carboidrati.....	73
Tabella 9 – Campioni prelevati dagli scavi e relative caratteristiche	86
Tabella 10 – Abbondanze relative dei composti cristallini individuati in XRD	94
Tabella 11 - Composizione dei campioni sottoposti ad analisi FTIR.....	98
Tabella 12 – Picchi caratteristici delle cere e rispettive assegnazioni.....	109
Tabella 13 – Bande di assorbimento presenti negli spettri FTIR dei campioni estratti in solventi clorurati.....	109
Tabella 14 – Caratteristiche dei campioni prelevati.....	122
Tabella 15 – Campioni prelevati presso gli scavi del colle Baradello	124
Tabella 16 – Risultati dell'analisi XRD: composizione qualitativa dei campioni.....	131
Tabella 17 – Abbondanze relative dei principali minerali presenti nei campioni	132
Tabella 18 – Composizione dei campioni sottoposti ad analisi FTIR	135
Tabella 19 – Rapporti legante/aggregato calcolati mediante analisi termogravimetrica.....	138
Tabella 20 – Elementi in traccia nelle ossa.....	161
Tabella 21 – Caratteristiche degli individui rinvenuti nella Necropoli.....	172
Tabella 22 – Valori di concentrazione per gli elementi certificati nello standard NIST 1486 <i>Bone Meal</i>	177
Tabella 23 – Valori di concentrazione per gli elementi determinati, ma non certificati, nello standard NIST 1486 <i>Bone Meal</i>	177
Tabella 24 – Programma per la digestione acida dei campioni	178
Tabella 25 – Fasi di lavaggio dei barattoli.....	178
Tabella 26 – Condizioni di misura ICP-QMS ottimizzate	179
Tabella 27 – % peso perso per essiccazione dei campioni.....	182
Tabella 28 – Pendenze delle rette delle aggiunte per l'isotopo ⁸⁸ Sr.....	193
Tabella 29 – Pendenze delle rette di calibrazione esterna per l'isotopo ⁸⁸ Sr	193
Tabella 30 – Valori di concentrazione di stronzio (mg/kg) e relativi intervalli di confidenza (95%) determinati mediante calibrazione esterna e metodo delle aggiunte standard.....	194
Tabella 31 – Valori di concentrazione certificati e misurati per lo STD NIST 1486 <i>Bone Meal</i> e relativi intervalli di confidenza al 95%	194
Tabella 32 – Valori di concentrazione di stronzio e relativi intervalli di confidenza (95%) ottenuti su cinque aliquote dello stesso campione di osso archeologico attaccate separatamente	196
Tabella 33 - LOD e LOQ per Mg, Mn, Cu, Zn, Sr e Pb, calcolati su 50 mg di campione attaccato	196
Tabella 34 – Valori di concentrazione (mg/kg) di Mg, Mn, Cu, Zn, Sr e Pb nei campioni della Necropoli e intervalli di confidenza (95%)	198
Tabella 35 – Valori di concentrazione di Zn e Sr ritrovati in letteratura e caratteristiche del sito di provenienza.....	202

Tabella 36 – Valori di significatività ottenuti dall'analisi ANOVA	204
Tabella 37 – Valori di concentrazione (mg/kg) misurati nei terreni	216

1. INTRODUZIONE

Nel corso degli ultimi anni è diventata sempre più importante l'esigenza di un approccio interdisciplinare nello studio di beni culturali. Conservatori, restauratori, archeologi, antropologi, storici dell'arte si avvalgono della collaborazione delle scienze "pure" (chimica, fisica, biologia,...) per fornire risposte più complete ai problemi che si trovano a dover affrontare, dalla datazione alla valutazione della tecnica artistica, dalla scelta dei prodotti di restauro all'autenticazione. È ormai quindi diffusa la convinzione che la conoscenza dei beni del nostro patrimonio storico e artistico non possa definirsi completa senza un lavoro di gruppo che riunisca le competenze di figure molto diverse tra di loro. Dall'altra parte, però, gli scienziati si trovano davanti a casi che spesso non rispondono agli standard consueti incontrati in laboratorio: campioni di scarse dimensioni, impossibilità di replicare le analisi, materiali quasi del tutto sconosciuti, stratigrafie complesse che hanno registrato le vicissitudini dell'opera nel tempo... Proprio per questo motivo, l'analisi di beni culturali costituisce una sfida entusiasmante, anche per il chimico analitico: metodi consolidati devono essere adattati, rivisti, ottimizzati, con la prospettiva di riuscire ad aggiungere il proprio tassello al mosaico della conoscenza.

Tale filosofia ha ispirato la progettazione e lo svolgimento di questa tesi di dottorato di ricerca. Il lavoro si è sviluppato seguendo due filoni, legati a due tipi di materiali apparentemente poco legati tra di loro, caratterizzati con tecniche profondamente differenti, ma accomunati dall'interdisciplinarietà dell'approccio impiegato.

Una parte consistente del lavoro di dottorato è stato dedicato alla caratterizzazione di malte storiche, interessanti perché si tratta di un materiale di utilizzo comune fin dall'antichità, diffusamente pervenuto, spesso in buono stato di conservazione, fino ai giorni nostri. Nonostante il comune utilizzo nell'edilizia storica, spesso è difficile avere notizie sulla provenienza delle materie prime o sulle tecnologie di produzione perché considerate a basso valore aggiunto, come un semplice materiale da costruzione: anche questo rappresenta una sfida per la loro caratterizzazione. Infine, l'interesse legato alle malte deriva dal fatto che, pur nella loro "semplice" funzione, sono in realtà un materiale molto complesso, costituito da almeno due fasi, un legante ed un aggregato, con l'aggiunta di eventuali additivi.

Il lavoro si è sviluppato a partire da tre casi studio, che hanno richiesto la caratterizzazione delle malte per rispondere ad esigenze concrete di archeologi o conservatori. L'analisi di campioni provenienti dall'Arsenale medioevale di Amalfi ha portato alla messa a punto di una metodica per l'identificazione degli additivi organici, mediante estrazione con solventi organici e successiva analisi mediante Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier, che può costituire un primo *screening* per orientare successive indagini più approfondite. La metodica

messa a punto è poi stata applicata anche ai campioni relativi al secondo caso studio, riguardante il *Castrum* altomedioevale di Laino Intelvi, in aggiunta alle analisi sulla componente inorganica delle malte. Infine, il terzo caso studio ha previsto la caratterizzazione di campioni provenienti dalla Torre e dagli scavi archeologici del Castello del Baradello di Como. I tre siti, differenti per epoca storica e per localizzazione geografica, hanno fatto emergere quali sono le criticità da affrontare nel corso dell'analisi delle malte. Contemporaneamente, la ricerca bibliografica e la partecipazione a congressi specifici sull'archeometria e sulle malte storiche hanno evidenziato la mancanza di una standardizzazione nelle metodiche di analisi, che porta ad ottenere risultati difficilmente confrontabili tra di loro. Partendo da queste basi è stato steso un progetto, in collaborazione con l'Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali (ICVBC) CNR di Milano, per la messa a punto di un protocollo di indagini chimico-mineralogiche, con l'obiettivo di definire ed ottimizzare tutti i passaggi implicati nell'applicazione delle tecniche più utilizzate per l'analisi delle malte.

Il secondo filone di ricerca si è concentrato sull'analisi di campioni di ossa archeologiche, provenienti dalla Necropoli di San Giorgio Valdaro (MN), attiva dal Neolitico all'Età del Bronzo. La determinazione dei metalli in traccia nelle ossa è utile per la ricostruzione della paleodieta, ossia per comprendere le abitudini alimentari nella preistoria e seguirne le variazioni attraverso le fasi di evoluzione della civiltà umana. Dopo il coinvolgimento del Museo Archeologico di Como, responsabile degli studi di carattere antropologico sul sito e interessato a classificare gli oltre venti individui su base nutrizionale, è stato ottimizzato un intero protocollo analitico, a partire dal campionamento fino all'analisi dei dati, passando attraverso il pretrattamento, la solubilizzazione dei campioni e l'analisi mediante Spettrometria di Massa con sorgente al Plasma ad Accoppiamento Induttivo (ICP-MS), che si è dovuta scontrare con problemi dovuti alla forte matrice salina delle soluzioni. Il protocollo messo a punto è stato poi applicato per la caratterizzazione di tutti i campioni prelevati dagli individui rinvenuti nella Necropoli.

2. LE MALTE

2.1 IL MATERIALE

Le malte sono materiali artificiali utilizzati fin dall'antichità nelle costruzioni, grazie alla semplicità di preparazione e alla facile reperibilità delle materie prime. Le loro eccezionali caratteristiche di resistenza nel tempo e di versatilità d'uso hanno contribuito a decretarne il successo nei secoli successivi. Costituite da una miscela plastica in grado di indurire fino a raggiungere, dopo la presa, una consistenza litoide, sono state impiegate sia come leganti di laterizi o pietre (malte di allettamento), sia come rivestimenti (intonaci). Oggi sono per lo più state abbandonate in favore dei cementi, e trovano impiego ormai solo nel campo del restauro. Le malte sono composte fondamentalmente da due parti: il legante e l'aggregato.

2.1.1 LA STORIA

Le malte antiche, costituite da calce e sabbia, sono tra i materiali più resistenti nel tempo, utilizzate fin dall'antichità dall'uomo nelle sue costruzioni. La testimonianza più antica, fino ad oggi ritrovata, è una pavimentazione di 180 m² realizzata in calcestruzzo di calce, rinvenuta in Israele e datata al 7000 a.C. [Vecchiattini, 2009]. Ci sono inoltre stati diversi ritrovamenti di impasti risalenti al VII e VI millennio a.C. in Serbia, Cisgiordania, Mesopotamia e Libano, luoghi dove, molto probabilmente, si è sviluppata la conoscenza e l'utilizzo dei primi leganti.

La scoperta della funzione legante della calce fu presumibilmente casuale: gli uomini preistorici utilizzavano dei sassi per coprire e delimitare i focolari all'aperto. Potrebbe essere successo che alcuni di questi sassi perdessero coesione se scaldati e, in presenza d'acqua, dessero origine ad una polvere di colore chiaro: la pietra cotta aveva prodotto un legante, poi spento con acqua ed indurito all'aria [Pecchioni, et al., 2008].

La vera fortuna della calce come materiale da costruzione arrivò nell'età romana, quando il suo utilizzo divenne consueto nelle murature. L'introduzione nell'architettura si attestò attorno alla fine del III sec. a.C. e a partire da questo momento il suo impiego si generalizzò sempre più. La prima razionalizzazione delle conoscenze sulle malte, contenente "ricette" e indicazioni tecniche, risale al "*De Architectura*" di Vitruvio (I sec a.C.); testimonianze successive sono contenute nella "*Naturalis Historia*" di Plinio e nel "*De Agricultura*" di Catone [Marabelli, et al., 1977]. Le informazioni raccolte in queste opere sono state utilizzate per secoli dagli addetti ai lavori: i costruttori rinascimentali, ma ancora anche quelli dell'Ottocento, ammirarono la perfezione e la resistenza delle malte romane e ne copiarono le tecniche ed i materiali [Arcolao, 1998]. Le malte utilizzate fino alla fine del Settecento vengono definite "antiche" e sono

caratterizzate dalla presenza di legante aereo o legante idraulico naturale; successivamente si affermò l'uso di leganti idraulici artificiali [Alessandrini, 1985].

I trattati già citati in precedenza (di Catone, Plinio, Vitruvio, Varrone) forniscono indicazioni precise sulla produzione e la messa in opera della calce. Catone, per primo (160 a.C.), descrisse una fornace cilindrica con una o due bocche e una cupola con un foro di sfiato. La costruzione presentava una camera di combustione interrata e una parte superiore costruita fuori dalla terra in mattoni o in pietra e malta [Pecchioni, et al., 2008]. Della preparazione di malta si occupò anche, in seguito, Vitruvio “[La calce] si ottiene dalla cottura di pietra bianca o di selce; 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. Una volta raffreddata la si mescola con sabbia nel rapporto di uno a tre se questa è di cava, di uno a due se invece è di fiume; così si ottiene un dosaggio ben equilibrato. Ma il risultato sarà ancora migliore se alla sabbia di fiume o di mare si aggiungerà la terza parte di frammenti di coccio pestato e setacciato [...]” [Vitruvio, *De Architectura*]. Anche Plinio, nel suo *Naturalis Historia*, riportò la descrizione di un forno da calce.

La calce era ottenuta calcinando rocce calcaree in fornaci alimentate a circa 1000°C, per due o tre settimane ininterrottamente. La durata del processo dipendeva dalle dimensioni del forno, ma anche dal clima esterno: in Grecia o in Africa durava circa tre giorni, mentre in Italia una settimana. Altro tempo era poi necessario per sfornare i materiali cotti e per un ciclo completo erano necessarie almeno tre settimane. La calce viva ottenuta attraverso questo processo si presentava in forma di pietre polverulente in superficie. Il passaggio successivo era lo spegnimento: le pietre cotte venivano bagnate con acqua, con produzione di molto calore. La calce si scioglieva trasformandosi in una pasta che veniva conservata in fosse coperte di terra, nelle quali poteva rimanere per molto tempo. Plinio addirittura riporta che vecchi regolamenti vietavano di usare calce che non fosse rimasta in giacenza per almeno tre anni. Questa calce, mescolata poi con inerti, andava a costituire la malta.

I Romani perfezionarono poi la tecnologia della malta, aggiungendo materiali vulcanici o frammenti di materiali artificiali come laterizi o ceramiche frantumate (il cocciopesto), con lo scopo di rendere la malta in grado di fare presa anche in acqua.

Dopo il periodo romano si riscontrò un graduale declino della qualità delle malte. Molte malte dei secoli IX, X e XI sono di mediocre qualità, friabili, poco omogenee. A partire dal XII secolo la qualità migliorò progressivamente: la calce veniva accuratamente vagliata e utilizzata ben cotta e la sabbia era preventivamente lavata per eliminare argilla e impurità.

Durante il Rinascimento si riscoprì l'interesse per le tecniche del passato, che portò al recupero e allo studio approfondito degli scritti di Vitruvio. Il *De Architectura* divenne fonte di indicazioni pratiche sia per gli autori che si dedicarono alla trasmissione teorica delle pratiche del costruire (i trattatisti come Leon Battista Alberti, che rispecchia l'opera di Vitruvio nei suoi dieci libri del *De Re Aedificatoria* o Palladio, autore de *I quattro libri dell'Architettura*), sia per i grandi architetti, che riproposero le tecniche romane con minime variazioni [Colombo, et al., 2006].

Nel '700 Diderot e D'Alembert, nella loro *Encyclopédie*, riportarono la descrizione dei processi di costruzione e di funzionamento delle fornaci di calce a fuoco continuo. In particolare, segnarono come particolare cura andasse posta nella scelta delle pietre da calce, le più grosse e dure al centro della fornace, le più piccole all'esterno. Prescrivevano, inoltre, che il fuoco fosse continuamente alimentato per circa dodici ore e che la calce fosse pronta quando le pietre apparivano di colore bianco puro.

Nel 1750-60, l'inglese Smeaton scoprì per caso la calce idraulica, cuocendo un calcare che conteneva impurezze argillose. Esse provocavano la formazione di silicati e alluminati di calcio, in grado di conferire idraulicità senza aggiunta di altri materiali, come il cocchiopesto o la pozzolana, non sempre disponibili [Pecchioni, et al., 2008]. Nel 1756 sperimentò questa nuova malta resistente all'acqua di mare nella ricostruzione del faro di Eddystone, poco a Sud di Plymouth.

All'inizio del XIX secolo, in Francia, Vicat, un ingegnere, analizzò dal punto di vista scientifico la presenza di silice ed allumina nella struttura dei minerali argillosi, che determina l'idraulicità delle malte. Inoltre propose dei criteri per la valutazione dell'idraulicità delle malte, definendo l'indice di idraulicità di una malta come il rapporto tra l'argilla e la calce in essa contenute [Pecchioni, et al., 2008].

Joseph Aspdin, nel 1824, ottenne un prodotto cui attribuì il nome di "cemento Portland" per via del suo colore e della sua compattezza, che lo rendevano simile alla "Portlandstone" di Weymouth, pietra da costruzione della penisola meridionale della Gran Bretagna. Da questo momento in poi, le tradizionali malte aeree lasciarono quasi completamente il posto ai vari tipi di cementi, o calci idrauliche.

2.1.2 LA COMPOSIZIONE

Secondo la definizione del Documento UNI 10924 (2001) “Malte per elementi costruttivi e decorativi: classificazione e terminologia”, le malte sono “*una miscela di leganti inorganici od organici, aggregati prevalentemente fini, acqua ed eventuali aggiunte di additivi organici 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.*” [Pecchioni, et al., 2008]. I componenti delle malte sono quindi leganti, aggregati, acqua, additivi.

2.1.2.1 Il legante

Con il termine “legante” si intende un materiale che ha la capacità di collegare tra loro altri componenti. Esso è quindi un materiale che, impastato con acqua, forma masse plastiche che induriscono per dar luogo ad un composto unico, dotato di compattezza, in grado di resistere alle sollecitazioni meccaniche ed agli agenti atmosferici [Pecchioni, et al., 2008].

La calce costituisce il legante delle malte antiche: secondo Vitruvio, la calce più adatta alle murature proviene dalla cottura di pietre calcaree dure e compatte; se proviene invece dalla cottura di materiale più poroso, allora è adatta per la realizzazione di intonaci [Alessandrini, 1985]. Nella definizione di “calcarì” rientrano numerosi tipi di pietre, tutte costituite principalmente da calcite, cioè carbonato di calcio romboedrico o, più raramente, da aragonite, cioè carbonato di calcio trimetrico [Gallo, 1958]. È possibile distinguere i calcarì anche in base alle loro caratteristiche strutturali, suddividendoli in calcare macrocristallino, criptocristallino ed elastico; in base all’origine possono invece essere classificati come minerali, organici e metamorfici. Tra i calcarì macrocristallini si trova il calcare saccaroide, costituito da grossi cristalli di calcite orientati in ogni senso; il calcare compatto criptocristallino è invece sempre stratificato, con piccoli cristalli di calcite birifrangenti ed orientati in ogni direzione. Infine, tra i calcarì non compatti si trovano il travertino, il tufo calcareo, il calcare tenero, la creta, etc.

Insieme alla calcite, nel calcare si possono trovare altre componenti, tra le quali riveste una particolare importanza il carbonato di magnesio: se questo è in quantità inferiore al carbonato di calcio, si hanno calcarì dolomitici, se invece le due quantità sono uguali, si ha la dolomite. Altro elemento essenziale è l’argilla, un silicato idrato di alluminio: i calcarì marnosi ne contengono

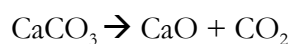
meno del 50%, quelli a contenuto più alto di argilla sono detti marne (importanti per la produzione di calce idrauliche moderne, con tenore di argilla dal 5% in su) [Marabelli, et al., 1977].

In Figura 1 sono visibili delle pietre calcaree pronte per la cottura.



Figura 1 – Pietre calcaree pronte per la cottura
Per gentile concessione del Forum Italiano Calce

Durante la cottura delle pietre da calce avviene la seguente reazione endotermica:



Nelle calce magnesiache, invece, ottenute per calcinazione di calcari magnesiaci e dolomitici, durante la cottura si verifica la dissociazione della dolomite, che avviene in due fasi:



Entrambe le reazioni sono endotermiche.

A pressione atmosferica, la temperatura di decomposizione del carbonato di calcio è pari a 882°C [Gallo, 1958]. Nei forni di cottura il calcare raggiunge la temperatura di equilibrio a circa 810°C, ma nella pratica si utilizzano di solito temperature più alte, fra 850-900°C: è consigliabile non oltrepassare questo limite per non ottenere calce “bruciata” che si idrata molto lentamente.

Al contrario, una cottura “dolce” genera cristalli piccoli, con elevata superficie specifica, che danno un’idratazione ottimale.

La calcinazione del calcare, in passato, veniva realizzata per cottura in forni a fuoco intermittente (Figura 2), che venivano fermati ad ogni ciclo di cottura per consentire lo scarico del materiale cotto ed il carico delle nuove pietre [Pecchioni, et al., 2008]. Già Catone e Plinio descrivevano forni di questi tipo, poi sostituiti, a partire dal Basso Medioevo, con forni a fuoco continuo, che potevano essere svuotati e caricati senza fermare la produzione.

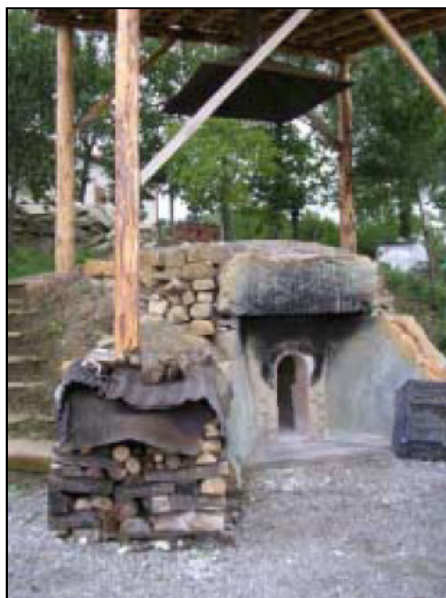


Figura 2 – Forno a fuoco intermittente
Per gentile concessione del Forum Italiano Calce

Francesco Milizia, un autore settecentesco, sottolinea l’importanza della cottura, affermando che è necessario disporre correttamente le pietre dentro la fornace, cercando di utilizzare in ogni cottura solo pietre della stessa specie e, possibilmente, della stessa cava [Arcolao, 1998]. Così facendo, la calce ottenuta da una stessa infornata avrà caratteristiche omogenee e, una volta posta in opera, presenterà la medesima forza di coesione. Nel caso in cui si debbano cuocere pietre di specie diverse, queste vanno disposte nella fornace in modo che quelle più grosse e dure siano al centro, dove il calore è maggiore, mentre quelle più piccole si trovino lontane del fuoco, in modo da avere in ogni punto la stessa cottura. Inoltre, il prodotto è migliore in presenza di vento, pioggia e con fuoco violento e continuato. Le pietre cotte in maniera ottimale devono mostrare una riduzione di volume di circa la metà e, percuotendole, devono produrre un rumore sordo.

In Figura 3 è visibile una fase della cottura del calcare.



Figura 3 – Cottura delle pietre calcaree
Per gentile concessione del Forum Italiano Calce

La porosità delle rocce carbonatiche di partenza influenza la superficie specifica, e quindi la reattività verso l'acqua della calce viva ottenuta. Rocce porose producono calci più reattive rispetto a rocce compatte. Le dimensioni delle pietre hanno effetto sulla bontà della calce ottenuta, che può in parte ricarbonatarsi in superficie per contatto con la CO_2 dei fumi di combustione.

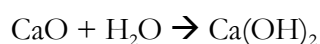
Attualmente, per la produzione della calce si possono utilizzare forni a fuoco intermittente, nei quali il calcare viene disposto ad arco sopra il combustibile, oppure forni a fuoco continuo, nei quali il calcare viene messo in strati alternati con strati di combustibile, in grado di garantire temperature elevate e produttività costante [Marabelli, et al., 1977] [Pecchioni, et al., 2008].

I forni intermittenti, detti anche forni di campagna, sono utilizzati se non c'è la necessità di ottimizzare il consumo di combustibile [Gallo, 1958]. Sono costituiti da una cavità tronco-conica in muratura, a sezione circolare, spesso scavata nella montagna. Al suo interno, nella parte inferiore, si costruisce una volta ogivale con i pezzi di calcare più grossi ed il forno viene caricato con materiale di dimensioni via via più piccole. Il fuoco viene acceso nella parte inferiore e rimane acceso per 50-100 ore, fino a quando la massa non diminuisce di $1/6$ del suo volume e le pietre superiori diventano porose. A questo punto si lascia raffreddare il forno e si può estrarre il materiale cotto.

I forni moderni a ciclo continuo possono essere verticali o rotanti [Pecchioni, et al., 2008]. Nei forni verticali il materiale viene caricato dall'alto e scende poi verso il basso attraversando una zona di preriscaldamento, una di calcinazione ed una di raffreddamento. Il calcare comincia a riscaldarsi a contatto con i fumi caldi che salgono, giunge nella zona centrale, dove reagisce, ed infine si raffredda a contatto con l'aria fredda aspirata dal basso per tiraggio naturale o forzato.

Dalla fine del XIX secolo vengono utilizzati anche i forni rotanti, costituiti da una colonna inclinata di alcuni gradi rispetto all'orizzontale e sottoposta a lenta rotazione. Anche in questo tipo di forni c'è una zona di preriscaldamento, una zona di reazione ed infine una di raffreddamento che porta allo scarico del prodotto. Il calcare viene caricato dall'alto e attraversa poi il forno lentamente, continuamente rimescolato dal movimento rotatorio.

L'ossido di calcio ottenuto, detto anche “calce viva” (Figura 4) perché reagisce violentemente con l'acqua, viene spento mediante il contatto con questa; si ottiene così la calce idrata, Ca(OH)_2 . Lo spegnimento (Figura 5 e Figura 6) avviene mescolando calce ed acqua in rapporto stechiometrico (56 parti di CaO per 18 di H_2O), secondo la reazione:



L'idrossido di calcio ottenuto ha struttura cristallina costituita da elementi di forma tabulare, presenti anche in natura con il nome di *portlandite*. Grazie a questa configurazione l'idrossido di calcio, a differenza della calcite di partenza e dell'ossido di calcio, diventa plastico con un'aggiunta limitata di acqua.



Figura 4 – Calce viva
Per gentile concessione del Forum Italiano Calce



Figura 5 – Spegnimento della calce viva
Per gentile concessione del Forum Italiano Calce

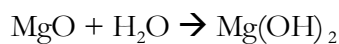


Figura 6 – Spegnimento della calce viva
Per gentile concessione del Forum Italiano Calce

Questa reazione è fortemente esotermica e dà come prodotto la cosiddetta “calce spenta”. La calce viva si presenta come una massa bianca e porosa, che si polverizza a contatto con l’acqua o con l’umidità dell’aria [Gallo, 1958]. Durante la cottura, i cristalli di calcite hanno perso anidride carbonica e i granelli di calce viva ottenuti sono staccati gli uni dagli altri, separati da piccoli vuoti. Con l’idratazione, sia per il calore che si sviluppa, sia per l’aumento di volume che ne deriva (si arriva anche al doppio o al triplo di quello iniziale), i granellini si separano e la massa si polverizza. Questa variazione di volume viene utilizzata anche per valutare la bontà della calce, che si misura sulla base del suo rendimento in grassello, cioè del volume della pasta che si ottiene quando la calce viva viene spenta completamente con acqua e lasciata essiccare fino alla fessurazione della superficie [Gallo, 1958]. Dalla misura del rendimento in grassello si ottiene anche la distinzione in calce grassa e calce magra: per la prima, durante lo spegnimento si osserva un forte rigonfiamento e si ottiene una pasta bianca, plastica e untuosa; per la seconda si ha un piccolo rigonfiamento, una pasta poco plastica ed un minore sviluppo di calore. Le calci magre contengono solitamente ossido di magnesio, il quale si idrata lentamente e non si rigonfia: la quantità massima di magnesia tollerabile nelle calci aeree è pari al 5%.

Il grassello è un legante aereo, con l’aspetto di una pasta bianca e plastica. In realtà, esso è una sospensione densa di idrossido di calcio in eccesso di acqua, con comportamento tixotropico [Pecchioni, et al., 2008]. La sua formazione è dovuta ad un fenomeno di capillarità, quindi l’entità del rigonfiamento nel passaggio da calce a grassello è legata alla quantità di acqua che può legare all’interno dei suoi pori [Gallo, 1958]. Più piccoli sono i granelli di CaO, e quindi più piccoli sono i cristalli di calcite del calcare da cui deriva, maggiore sarà la quantità di acqua assorbita. È per questo che il marmo di Carrara, che presenta cristalli molto grossi, pur essendo purissimo dà una calce molto magra.

Per quanto riguarda il processo di spegnimento della calce viva, Milizia fornisce informazioni importanti [Arcolao, 1998]. Una buona calce si può riconoscere se durante lo spegnimento crepita, produce un fumo denso e abbondante, necessita di molta acqua e, una volta spenta, si attacca alle pareti della fossa o del recipiente dove è avvenuta la calcinazione. La calce magnesiaca, invece, si spegne a velocità inferiore rispetto alla calce calcica, a causa della bassa velocità di idratazione del periclasi (MgO), che risulta meno solubile del CaO. Se la calce viva è stata ottenuta da un calcare magnesiaco, nel processo di spegnimento si produce anche idrossido di magnesio:



Rispetto alle calci calciche, la reazione sviluppa meno calore e la calce rigonfia molto meno [Pecchioni, et al., 2008].

Le fonti storiche propongono varie tecniche per lo spegnimento della calce viva [Arcolao, 1998] [Pecchioni, et al., 2008]:

- *Spegnimento con il metodo ordinario*: riportato anche da Vitruvio, comporta la preparazione di due fosse o due vasche, poste su livelli differenti. La pietra cotta, posta nel recipiente più in alto, viene spenta versando a poco a poco l'acqua necessaria e mescolando con delle zappe a manico lungo. Quando il materiale ha raggiunto la consistenza di una pasta con la viscosità desiderata, si fa colare nella vasca inferiore tramite un canale chiuso da una griglia che trattiene i corpi estranei ed i frammenti di pietra calcarea non completamente cotti. Questa vasca serve anche da serbatoio per la pasta di calce, ricoperta di sabbia e utilizzata quando necessario;
- *Spegnimento per aspersione*: in questa tecnica non c'è contatto tra l'aria e la pietra calcinata. La pietra, infatti, viene posta in una fossa, ricoperta con uno strato di sabbia dello spessore di circa 60 cm e innaffiata più volte con una quantità d'acqua sufficiente per estinguerla. Chiudendo le fenditure che si aprono nella sabbia a causa dell'effervescenza della calce, si impedisce l'essalazione dei vapori, che in passato si pensavano favorevoli per la preparazione di una buona calce;
- *Spegnimento per immersione*: questo metodo viene descritto per la prima volta verso la fine del Settecento e prevede la riduzione della pietra cotta in frammenti delle dimensioni di una noce. Questi piccoli pezzi vengono versati in un cesto, poi immerso nell'acqua per alcuni minuti. Dopo questo periodo di tempo, il cesto viene estratto dall'acqua e svuotato in apposite vasche, dove l'idrossido di calcio si trasforma in una polvere pronta per essere usata.

-
- *Spegnimento per estinzione spontanea*: è il metodo più recente ritrovato nelle fonti, prevede lo spegnimento spontaneo della calce, conservata sotto tettoie, mediante il contatto con l'umidità dell'aria. Il processo è molto lento ed il prodotto può risultare di qualità scadente.

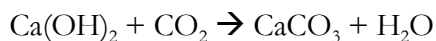
Oggi viene ancora utilizzato l'antico spegnimento per innaffiamento, in cui la calce viva viene depositata in recipienti di forma triangolare, di legno o di muratura, detti *bagnoli*, e viene innaffiata con acqua a poco a poco, mescolandola con una zappa a manico lungo, detta *marra*, finché è completamente sfiorita e si è trasformata in una poltiglia fluida [Pecchioni, et al., 2008]. I *bagnoli* sono costituiti da un piano inclinato in legno con tavole messe in costa, a forma di trapezio, con il lato minore mobile situato nella parte più bassa del piano; qui si situa un'apertura a saracinesca con una rete filtrante a maglie fitte, che impedisce il passaggio dei corpi solidi e delle impurità grossolane, come i ciottoli di calce non ancora spenta, lasciando fluire solo la miscela diluita. Il grassello viene poi versato in fosse scavate nel terreno, dette *calcinai*, dove rimane, coperto con uno strato di sabbia, per tutto il periodo di tempo necessario alla completa idratazione.

In ambito industriale, invece, si utilizzano gli *idratatori*, che funzionano per aspersione [Pecchioni, et al., 2008]. La calce viene agitata e mescolata nell'impianto, mentre viene spruzzata acqua sufficiente per la reazione e per sostituire quella evaporata per il calore. In questo modo si ottiene una calce idrata in polvere secca, che può poi essere vagliata e commercializzata in sacchi invece che in pasta.

Allo spegnimento segue la fase della stagionatura, ossia il processo di stoccaggio e di conservazione del prodotto idratato in ambiente anaerobico, cioè sotto un velo d'acqua o coperto di sabbia umida o in contenitori ermetici per impedire l'evaporazione dell'acqua e favorire la reazione di idratazione. Il tempo di stagionatura minimo è di due mesi, ma Plinio, così come anche alcuni autori moderni, indica un periodo di tre anni. Studi sulla carbonatazione hanno mostrato che questa procede più velocemente e in maniera periodica nel grassello ben stagionato [Pecchioni, et al., 2008].

La calce spenta messa in opera subisce, prima di tutto, un veloce fenomeno di presa a causa del parziale essiccamento dell'impasto. L'idrato di calcio in soluzione nell'acqua comincia, infatti, a precipitare e si unisce alle molecole ancora sospese. Contemporaneamente avviene la perdita di acqua per evaporazione e si osserva una contrazione della massa, che determina un avvicinamento delle particelle di calce [Marabelli, et al., 1977]. La calce comincia a perdere lavorabilità, plasticità e deformabilità e a diventare rigida e resistente.

Il fenomeno successivo, l'indurimento, è, al contrario, abbastanza lento (può durare anche mesi o anni) e consiste nella reazione tra l'idrossido di calcio in soluzione e l'anidride carbonica presente nell'aria e parzialmente disciolta nell'acqua dell'impasto, per riformare l'iniziale carbonato di calcio secondo la seguente reazione [Marabelli, et al., 1977]:



La reazione comporta un forte sviluppo di calore, rilasciato lentamente durante il procedere della reazione, e un aumento di volume della parte solida (pari a circa il 12%), che va a riempire una parte dei pori precedentemente occupati dall'acqua libera dell'impasto [Pecchioni, et al., 2008].

Questo secondo processo è fortemente influenzato dall'umidità: se troppo bassa, la carbonatazione avviene con difficoltà; se troppo alta, la saturazione dell'impasto da parte dell'acqua non permette il passaggio dell'anidride carbonica negli strati più interni dell'impasto, con il risultato di una carbonatazione solo superficiale [Marabelli, et al., 1977].

In seguito alla carbonatazione si osservano l'indurimento della superficie, dovuto alla formazione di un reticolo tra i cristalli di carbonato di calcio, ed il ritiro dell'impasto per evaporazione dell'acqua. A questo si accompagna una dilatazione dipendente dal maggiore volume molare del carbonato di calcio rispetto all'idrossido di calcio: i pori liberi vengono parzialmente otturati e si osserva una maggiore compattezza della superficie, ma compare anche la possibilità di una non completa carbonatazione degli strati più interni della malta [Marabelli, et al., 1977]. Il processo di indurimento è molto lento, può durare mesi o persino anni a seconda delle condizioni di esposizione all'anidride carbonica e all'umidità; la velocità di carbonatazione aumenta al diminuire della temperatura.

Nella malta si osserva un impasto in cui Ca(OH)_2 si trova parte in forma solida fra i granelli di sabbia e parte come soluzione satura che riempie i pori [Gallo, 1958]. L'anidride carbonica riesce ad agire solamente sullo strato più superficiale della soluzione di Ca(OH)_2 , creando una pellicola esterna di carbonato di calcio cristallino. All'aria aperta, l'acqua di impasto della malta evapora e provoca la contrazione dell'impasto, che comincia ad assumere consistenza. Questa contrazione crea delle fessurazioni nella pellicola esterna e permette alla CO_2 di penetrare più in profondità e di agire sulla soluzione satura di idrossido di calcio sottostante, formando così nuova calcite cristallina e provocando l'indurimento della malta. La presa continua fino a quando è presente una quantità sufficiente di acqua ed arriva sempre più verso l'interno; la reazione viene facilitata dall'acqua che si produce durante la reazione di carbonatazione e che scioglie nuovo idrossido di calcio, pronto ad essere attaccato dall'anidride carbonica. Quando l'acqua è

completamente evaporata, la presa si blocca e la calce viene definita “morta”, per cui nell’interno di muri, anche molto antichi, si può trovare ancora della calce non carbonatata, nonostante la malta sia porosa. La contrazione che accompagna l’indurimento della malta viene limitata dalla sabbia, che costituisce un’ossatura che concorre a rendere porosa la malta e dentro alla quale si deposita aderente e cristallino il carbonato di calcio.

Secondo questo meccanismo, la calce grassa, che contiene una quantità maggiore di acqua, è soggetta ad una presa più lunga e con risultati migliori rispetto ad una calce magra [Gallo, 1958]. Al contrario, la calce contenente ossido di magnesio, poco solubile, determina una presa scadente perché l’acqua evapora prima che MgO possa sciogliersi e carbonatarsi: la magnesia rimane così nell’impasto come massa inerte ed incoerente, rendendo la malta friabile.

Un altro tipo di legante per calci aeree è costituito dal gesso, utilizzato nell’antichità soprattutto per la sua capacità di far presa e di indurire velocemente e ottenuto dalla cottura di rocce solfatiche, molto diffuse in Italia [Marabelli, et al., 1977]. La tecnica di cottura in passato era molto simile a quella del calcare, ma a temperature più basse (generalmente non oltre i 180°C), che cambiavano a seconda del prodotto che si voleva ottenere [Pecchioni, et al., 2008]. Nella cottura del gesso, già a 100°C si osserva la prima trasformazione, dovuta alla parziale disidratazione:



Questa trasformazione è reversibile: l’emidrato impastato riprende acqua e torna alla forma biidrato in maniera rapida. La polvere ottenuta ha consistenza impalpabile e colorazione bianco latte.

Cuocendo la pietra a temperature più alte, da 160 a 200°C, tutta l’acqua viene persa e si ottiene l’anidrite solubile, o gesso anidro (CaSO_4), poroso e molto reattivo. A temperature ancora superiori, tra 300 e 600°C, si produce invece anidrite insolubile, stabile, poco idratata e che non fa presa se utilizzata nelle malte. Al di sopra dei 900-1100°C il gesso calcinato contiene la forma anidra non idratata e una certa quantità di calce libera derivata dalla decomposizione dei solfati.

Alla cottura segue la macinazione fino ad ottenere una polvere più o meno grossolana e l’impasto con una quantità d’acqua pari al 60-75% del suo peso: si forma in questo modo una massa plastica molto lavorabile e che indurisce rapidamente. Lo sviluppo dei cristalli è preceduto da una fase in cui il gesso biidrato si presenta in forma gelatinosa, che lascia poi il posto ad aghetti sottili ed allungati, intrecciati a formare una fibra compatta e densa, che dopo l’evaporazione completa dell’acqua diventa molto resistente dal punto di vista meccanico. La

presa del gesso non è ancora conosciuta nel dettaglio, ma passa probabilmente attraverso una fase di solubilizzazione delle fasi anidre, con formazione di una soluzione satura rispetto a queste e soprassatura rispetto al biidrato, che così precipita [Pecchioni, et al., 2008]. Il biidrato successivamente si stabilizza e produce dei “germi di cristallizzazione” che poi crescono e sviluppano i cristalli veri e propri. Infine, si osserva il rallentamento della velocità di indurimento a causa della scomparsa delle fasi anidre.

L’indurimento del gesso comporta un aumento complessivo del volume, anche se durante la prima fase si osserva in realtà una contrazione, poiché il volume dell’emidrato più l’acqua è maggiore di quello del gesso biidrato in formazione. La successiva espansione è dovuta all’accrescimento disordinato dei cristalli formati.

2.1.2.2 L’aggregato

Generalmente la calce non viene mai impiegata da sola, ma viene addizionata di altri materiali inerti, gli *aggregati*, per ottenere malte, intonaci o altro.

L’aggregato è normalmente costituito da sabbia (di fiume, di cava e di litorale), ma può anche essere ottenuto da rocce frantumate, materiali naturali a comportamento pozzolanico (per esempio il cocchiopesto) o frammenti di malte indurite. Funzione dell’aggregato, distribuito in maniera uniforme nella massa della malta e frammisto alle particelle del legante, è quella di dotare la malta di uno “scheletro”, in grado di contrastare in modo omogeneo il ritiro del legante, dovuto all’evaporazione dell’acqua usata nell’impasto ed al prodursi di un nuovo assetto cristallino. Con la sua azione, impedisce alle forze derivate dalla contrazione di sommarsi e produrre fessurazioni o distacchi tra i cristalli formati dopo l’idratazione. Inoltre, l’aggregato ha una funzione dimagrante: riduce cioè la plasticità della calce.

Già Vitruvio aveva determinato nel “*De architectura*” i rapporti ottimali calce/sabbia a seconda dell’uso al quale le malte erano destinate e della qualità delle materie prime. Ad esempio, il rapporto calce/sabbia è di 1:3 in volume in caso di sabbia di cava pozzolanica, utilizzata per malte idrauliche e di 1:2 per sabbia di fiume o di mare. La sabbia permette di ridurre la contrazione alla quale è inevitabilmente soggetta la malta durante l’essiccamento, prevenendo la comparsa di crepe, e contribuisce inoltre ad accrescere la porosità della malta stessa, che subisce così una carbonatazione più completa e profonda [Marabelli, et al., 1977]. Le prescrizioni di Vitruvio vengono riprese e confermate anche da Plinio e da tutti gli autori rinascimentali, fino a Palladio [Arcolao, 1998]. Alla fine del XVI secolo, Delorme propone un composto preparato

con cinque-sette parti di sabbia grassa ed una di calce. Nel Settecento si riconosce la qualità della ricetta di Vitruvio, ma si osserva la difficoltà nel reperire una calce tanto buona da consentire questo rapporto e si provano quindi formulazioni diverse, secondo il principio che più la calce è di qualità, maggiore è la quantità di sabbia che vi si può mescolare.

La sabbia utilizzata deve essere di buona qualità, fine, senza particelle grossolane, ma soprattutto non deve contenere sali solubili che, con il passare del tempo, porterebbero alla comparsa di dannose ed antiestetiche efflorescenze. A tal proposito, Vitruvio sconsiglia l'impiego di sabbia di mare, particolarmente ricca di cloruro di sodio [Marabelli, et al., 1977]. Come egli stesso annota, migliore è la sabbia di cava, quella che *“sfregata fra le dita provoca una sorta di fruscio”* e che *“sparsa su un telo bianco e poi scossa via di colpo non dovrà lasciare sporco né residui di terra”*. La peggiore invece è quella di mare, in quanto *“i muri respingono la salsedine che essa contiene, provocando il deterioramento degli intonaci”* [Alessandrini, 1985]. Le sabbie di cava, sempre secondo Vitruvio, fanno presa più rapidamente nelle murature e sono adatte a sostenere il peso delle volte solo se appena cavate perché se rimangono esposte per troppo tempo agli agenti atmosferici si disgregano e diventano terrose [Arcolao, 1998]. Al contrario, queste sabbie non sono considerate adatte per gli intonaci perché troppo “spigolose” e rigide per produrre malte senza screpolature: a questo scopo sono da preferire le sabbie di fiume. Nell'Ottocento vengono invece riabilitate, da parte di autori italiani, le sabbie di fiume, ritenute migliori dai costruttori dell'epoca perché generalmente più pure [Arcolao, 1998]. Nello stesso periodo, però, altri autori francesi precisano che la qualità dell'inerte non dipende dalla sua provenienza, ma dai materiali che lo compongono. In ogni caso, segnalano una preferenza per le sabbie di cava.

In generale, comunque, la sabbia impiegata deve essere silicea o calcarea, con granelli uniformi nelle dimensioni, non argillosa o terrosa [Gallo, 1958]. Le sabbie di fiume sono attualmente considerate migliori perché più pulite e prive di alterazioni superficiali. In passato, dove non era possibile reperire la sabbia si impiegava pietrisco macinato e setacciato prima dell'utilizzo. Questo veniva adoperato anche nel caso in cui si desiderasse mettere in opera una malta o un intonaco di colore particolare: per ottenere una malta bianca, ad esempio, si selezionava calcite o marmo.

Durante la preparazione della malta, il legante deve andare ad occupare gli spazi vuoti tra i granelli di sabbia; il volume dell'impasto finale dovrebbe quindi essere uguale al volume della sabbia asciutta [Gallo, 1958].

Secondo le fonti storiche, gli impasti vanno rimescolati a lungo, in modo da ottenere la massima omogeneità e da favorire un miglior contatto tra i grani dell'aggregato ed il legante

[Arcolao, 1998]. Molti, tra cui Vitruvio, consigliano di battere l'impasto con bastoni di legno. Si raccomanda di usare della calce messa a macerare almeno dieci o dodici mesi prima dell'impiego, in modo che gli eventuali noduli poco cotti in fornace si possano comunque spegnere durante il periodo di riposo. Si consiglia, inoltre, di impiegare una ridotta quantità di acqua, il minimo indispensabile per avere un impasto morbido e malleabile.

I processi di lavorazione dell'impasto descritti nelle fonti storiche sono di tre tipi [Arcolao, 1998]. Il primo, indicato come *ordinario*, prevede di disporre l'aggregato in forma di bacino e di porre al centro il grassello di calce, cioè la calce spenta sotto forma di pasta. Il tutto viene poi mescolato, aggiungendo dell'acqua, con delle pale o delle marre da calcina. Il secondo prevede l'uso di calce viva, disposta all'interno di un'aiuola circolare di sabbia. L'acqua necessaria allo spegnimento viene versata a poco a poco sulla calce e al termine viene mescolata con la sabbia. Sia in questo caso, sia nel precedente, l'impasto viene considerato pronto quando, come scrive Vitruvio, rimane *"attaccato come colla"* alla cazzuola. Il terzo procedimento, introdotto nella seconda metà dell'Ottocento, comporta l'utilizzo di mezzi meccanici come mulini a ruote e tinozze a rastrelli. Attualmente, la preparazione della malta avviene stemperando la miscela di calce e sabbia in acqua all'interno di apparecchi mescolatori, in modo da ottenere una pasta uniforme pronta per la messa in opera.

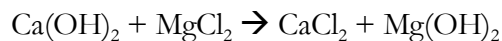
Oltre alla sabbia, ingrediente fondamentale, possono essere aggiunti altri materiali inerti come paglia, carbone, mattoni, torba... a seconda del risultato che si vuole ottenere e dell'uso al quale la malta è destinata. In generale, tutti questi additivi servono ad evitare la formazione di fessure durante la fase di asciugamento della malta e a migliorare il processo di indurimento favorendo la permanenza in superficie del velo di umidità necessario per una completa carbonatazione [Marabelli, et al., 1977]. Se si impiegano aggregati con caratteristiche pozzolaniche, questi sono in grado di reagire con la calce idrata grazie alla loro composizione silicea ed alla loro struttura vetrosa, rendendo il composto in grado di indurire sia all'aria sia in ambienti umidi.

2.1.2.3 L'acqua

Per quanto riguarda l'acqua, le fonti storiche sono concordi nell'affermare che l'uso di troppa acqua diminuisce la forza della calce, mentre troppo poca la "brucia" [Arcolao, 1998]. L'acqua nella malta ha quindi la stessa importanza del legante e dell'aggregato, sia per la qualità sia per la quantità impiegata.

Le migliori acque sono quelle di fiume, mentre quelle di mare sono adatte per le calce grasse e forti. Secondo le fonti più moderne, l'acqua calda deve essere evitata perché scioglie i sali della calce, privandola della forza cementante. Secondo altre fonti, invece, la temperatura ottimale dell'acqua sarebbe tra i 14 e i 20°C, poiché l'acqua usata moderatamente calda favorisce il fenomeno della presa. Nella stagione fredda l'acqua viene spesso riscaldata per evitare che le malte vengano colpite dal gelo prima della presa e si disgreghino per l'aumento di volume dovuto alla formazione di ghiaccio negli interstizi. Per questo stesso motivo, nei mesi invernali le murature vengono coperte con rivestimenti e imbottiture.

La presenza di alcuni sali contenuti nell'acqua di spegnimento (o di impasto della malta) può danneggiare la calce: tra gli altri, è il caso del cloruro di sodio, solubile in acqua e causa della comparsa di efflorescenze sui muri, ma anche del cloruro di magnesio, il quale con la calce dà questa reazione [Gallo, 1958]:



Il cloruro di calcio che si forma è molto solubile, quindi potenzialmente dannoso per le strutture. Anche le acque torbide, contenenti materiali sospesi, sono da evitare perché rendono difficile l'aderenza delle malte. Tuttavia, alcune fonti indicano che anche l'acqua distillata e l'acqua piovana sono nocive, perché essendo prive di sali solubilizzano la calce impoverendo il legante [Forti, 2005]. L'acqua piovana, inoltre, è oggi da scartare per la presenza di composti acidi derivanti dall'inquinamento [Pecchioni, et al., 2008].

Al rapporto tra legante ed acqua nell'impasto è legata la resistenza della malta: una quantità maggiore di acqua dà una maggior lavorabilità, ma una minor resistenza; una quantità minore di acqua dà una minor lavorabilità, ma una maggiore resistenza [Forti, 2005].

2.1.2.4 Gli additivi

Per additivo si intende una sostanza aggiunta alla miscela costituente la malta, al fine di migliorarne le caratteristiche, la lavorabilità, le prestazioni.

Gli additivi, in generale, sono materiali organici che possono entrare nella composizione delle malte con lo scopo di diminuire la contrazione a seguito dell'essiccazione, migliorare la resistenza a trazione del composto, ritardare la presa, favorire l'adesività al supporto o aumentare la plasticità dell'impasto [Carbonara, 2007].

Gli additivi utilizzati nel corso del tempo sono essenzialmente di tre tipi: di natura proteica, a base di polisaccaridi, oppure oli e grassi [Pecchioni, et al., 2008]. Oggi abbiamo indicazioni di una gamma piuttosto nutrita di additivi: presso i Cretesi, gomma arabica, colla animale, sangue di ippopotamo, latte di fico, mescolati con rosso d'uovo. Gli antichi Egizi utilizzavano invece negli stucchi bianco d'uovo, cheratina e caseina. Come riportato da Plinio nella *Naturalis Historia*, anche i Romani impiegavano additivi di origine animale e vegetale. L'impiego di additivi si diffuse poi in Europa a partire dall'Alto Medioevo come influenza bizantina. Nel Medioevo e nel Rinascimento si impiegavano additivi quali la cera liquida, il bianco d'uovo, il malto fermentato, la pece, l'urina, lo zucchero, il succo di frutti vari, il glutine, il riso e il sangue di toro. Ancora nel XVIII secolo circolavano ricette con latte, bianco d'uovo, cera d'api, pasta di segale, farina d'orzo, lardo, mosto, letame, uova, birra, zucchero, melassa, etc.

L'uso di additivi proteici, per esempio, secondo una pratica empirica tramandata nei secoli, avrebbe fornito ai manufatti particolari caratteristiche di durezza e resistenza agli agenti atmosferici. Oggi si sa che le funzioni degli additivi proteici sono riconducibili a quelle di un'azione aerante e fluidificante, di accelerazione dell'indurimento (nel caso di caseina o caseinato di calcio) o di ritardo alla presa (nel caso di albume d'uovo o sangue animale), di maggiore adesione (nel caso della caseina del latte combinata con calce e un sale di sodio) o di conferimento di idrofobicità.

Agenti ritardanti venivano usati soprattutto nella composizione di stucchi e gessi destinati alla decorazione; molto spesso una stessa sostanza aveva anche funzioni adesive, come le colle animali, le resine naturali, o la caseina e i composti del latte, fondamentali nella preparazione delle tinte murarie. Molto utilizzati erano gli zuccheri, che reagiscono con la calce formando il saccarato di calcio, che possiede una coesione notevole. La reazione è molto vantaggiosa nelle murature di grossa dimensione, dove la malta non riesce mai a saturarsi di acido carbonico e quindi fa presa più lentamente, mentre il saccarato di calcio si forma con grande velocità [Carbonara, 2007]. Inoltre lo zucchero rende le malte più resistenti a trazione, anche se il composto è facilmente solubile in acqua e va quindi usato nei climi caldi e secchi. In India è frequente l'uso di composti zuccherini, quali liquirizia e melassa, oltre a composti collosi e gelatinosi come resine, gomme, e colla di pelle di bue. L'usanza non era d'altronde estranea al mondo romano antico: Plinio parla di una particolare malta composta da calce spenta nel vino e addizionata di fichi e grasso di maiale, adatta, per la sua plasticità e resistenza, ad ambienti umidi come i bagni [Arcolao, 1998]. Plinio definisce questo composto *maltha*, termine che intendeva designare non una malta comune, ma un composto con un impiego particolare.

Un composto simile, denominato ugualmente *maltha*, indicato specificamente per il rivestimento dei bagni termali e delle vasche per l'acqua, è citato anche dall'agronomo Palladius che propone due ricette per *maltha* contenente fichi, da utilizzare nel *calidarium*. La prima si componeva di sale ammonico, fichi, stoppa, pece liquida, il tutto mescolato in un mortaio. La seconda, invece, si otteneva mescolando fior di calcina, olio, sangue di toro, fichi, pece dura e pezzi di ostriche.

Francesco Milizia, nella seconda metà del Settecento prevedeva un impasto simile a quello di Plinio. Se ne differenziava per il riferimento al latte di fichi (e non genericamente ai fichi) e per l'aggiunta di pece liquida e la rifinitura, una volta applicato, con olio per renderlo ancora più impermeabile e adatto a cisterne ed acquedotti.

La malta con calce e pigne bollite è documentata nel "*Giornale di Rozzier*" nel 1779: i composti indicati sono calce grassa e calce magra in uguale proporzione mescolate con acqua in cui era stata bollita una grande quantità di pigne d'abete. Il composto probabilmente basava la sua efficacia sugli unici elementi solubili che si riversano nell'acqua bollendo delle pigne, zucchero e tannino, in grado di conferire all'impasto impermeabilità, plasticità e tempi di presa minori.

Per quanto riguarda le malte moderne ed i cementi, anche in questo caso gli additivi hanno la funzione di migliorare le caratteristiche finali del prodotto, ad esempio accelerando o rallentando le reazioni di presa ed indurimento, migliorando la lavorabilità, favorendo l'aerazione o la stagionatura, conferendo al materiale caratteristiche di idrofobicità [Pecchioni, et al., 2008]. Tra gli additivi comunemente utilizzati si trovano silicati e carbonati di sodio, cloruro di calcio, carboidrati monosaccaridi e polisaccaridi, glicerina, ligninsolfonati, borati, fosfati, sali di zinco o di piombo, tensioattivi, resine naturali, grassi, acidi grassi, saponi, alcoli polivinilici, polimeri organici, farina fossile, talco, cere, bitumi, oli minerali e vegetali, gomme.

2.1.3 ***LE PRINCIPALI TIPOLOGIE DI MALTE***

Sulla base del legante è possibile distinguere le malte in [Pecchioni, et al., 2008]:

- *malte aeree*: realizzate mescolando calce, aggregato in proporzioni variabili in base all'uso (i rapporti più usati sono di 1 volume di grassello per 2 o 3 volumi di sabbia) e acqua, in quantità tali da rendere il composto plastico e lavorabile e da consentire il processo di presa in presenza di aria. Attualmente sono utilizzate solo per la realizzazione di intonaci, poiché per le murature si preferiscono calce idrauliche e cementi;
- *malte idrauliche*: confezionate con legante idraulico, tramite cottura di calcare marnoso o calce cui si aggiungono materiali idraulicizzanti. Sono spesso utilizzate per la realizzazione di intonaci, grazie alle loro elevate caratteristiche di traspirabilità. Nell'antichità, invece, erano sovente impiegate nella costruzione di opere idrauliche, ponti, costruzioni sommerse. In epoca romana l'uso di malte a pozzolana ed a cocchiopesto era attestato anche per intonaci e pavimentazioni;
- *malte a gesso*: ottenute mescolando gesso cotto con acqua, induriscono all'aria, ma se bagnate o a contatto con parti umide si solubilizzano e dilavano anche dopo l'indurimento. Per la loro capacità di far presa rapidamente vengono utilizzate su supporti porosi quali pietra e laterizi. Se utilizzate negli intonaci, migliorano le capacità isolanti delle murature;
- *malte bastarde*: ottenute mescolando più leganti in diverse proporzioni, offrono la capacità di conservare le caratteristiche dei singoli leganti e la possibilità di accostare a materiali costosi altri più a buon mercato, senza risentirne dal punto di vista tecnico. Nel passato erano così denominate quasi esclusivamente malte costituite da calce aerea e gesso mescolati ad un aggregato sabbioso o pozzolanico. Altri tipi di malte bastarde sono la malta mista di gesso e calce idraulica, la malta mista tra calce aerea e calce idraulica, molto adatta per gli intonaci, e, tra Ottocento e Novecento, malte miste di calce idraulica e cemento, con o senza aggiunta di sabbia;
- *calcestruzzi*: il termine calcestruzzo deriva dal latino *calcis structio*, cioè struttura a base di calce. In particolare presso i Romani, indicava una miscela costituita da frammenti di pietra, sabbia pozzolanica, calce (aerea, che poteva però essere resa idraulica con l'aggiunta di pozzolane o laterizi) e acqua. Esso veniva utilizzato come riempimento delle murature "a nucleo" o "a sacco", (delimitate da paramenti in pietra o laterizio), realizzato per deposizione di strati successivi di rottame di pietra (scaglie di tufo, travertino, pomice o laterizi), alternati a strati di malta. Il calcestruzzo si può confezionare con qualsiasi tipo di

malta, purché idraulica. Oggi il legante impiegato è il cemento, in proporzioni di cemento/aggregato variabili da 1:3 a 1:5. Attualmente il calcestruzzo è largamente impiegato nella costruzione di edifici, strade, ponti, dighe.

2.1.4 LE MALTE IDRAULICHE

Tutte le considerazioni fatte fino a questo punto riguardano le malte aeree, le più diffuse nei secoli passati. È d'obbligo, però, spendere almeno qualche parola sulla famiglia delle malte idrauliche, le più diffuse nell'era moderna.

In passato, per la realizzazione di calce idrauliche si utilizzavano materiali idraulicizzanti che reagivano con la malta durante la carbonatazione, dando luogo a prodotti resistenti in condizioni di umidità. Tra questi, i più utilizzati per rendere la calce idraulica erano le pozzolane, rocce piroclastiche di origine vulcanica, porose e poco coerenti, provenienti soprattutto dalla zona di Pozzuoli e dai dintorni di Roma [Marabelli, et al., 1977]. Oltre a queste, potevano essere impiegati anche farina fossile, tufi vulcanici, pomice, lave vulcaniche... I materiali pozzolanici naturali non erano però in passato molto diffusi, e quindi spesso venivano sostituiti da quelli artificiali, come coccio pesto, polvere di mattone, scorie di ferro e, successivamente, cementi artificiali [Arcolao, 1998].

I Romani fecero grande uso di malte pozzolaniche, sia nelle costruzioni di opere idrauliche come canali, acquedotti, cisterne, sia per la semplice intonacatura di muri esterni esposti alla pioggia o eretti su terreni ricchi d'acqua [Marabelli, et al., 1977]. Le malte pozzolaniche sono state le uniche malte idrauliche utilizzate fino alla fine del XVIII secolo e, sebbene oggi siano state largamente sostituite dai cementi, vengono ancora impiegate in costruzioni particolari come quelle marine [Gallo, 1958].

I leganti idraulici moderni includono le calce idrauliche (in cui la presa è in parte aerea e in parte idraulica) ed i cementi (a presa esclusivamente idraulica) [Pecchioni, et al., 2008].

Le calce idrauliche attuali vengono prodotte per cottura di calcari marnosi, contenenti una percentuale di argilla compresa tra il 6 ed il 20%. Questi particolari calcari, cotti a 900-1100°C, producono silicati ed alluminati di calcio in grado di reagire con l'acqua e che conferiscono al materiale caratteristiche idrauliche.

La calce idraulica prodotta fino all'800 veniva cotta in fornaci che non superavano i 900°C: il prodotto finale quindi presentava al massimo una media idraulicità. Oggi, invece, vengono

impiegati forni verticali o rotanti a ciclo continuo, analoghi a quelli impiegati per la calce aerea, che raggiungono i 1250°C.

Il processo di calcinazione viene condotto sul minerale polverizzato a secco in mulino a palle e trasferito in un forno cilindrico rotante, leggermente inclinato rispetto all'orizzontale ed alimentato da un bruciatore policombustibile [Menicali, 1992]. La miscela subisce diverse fasi di cottura:

- circa 100°C: disidratazione dei materiali mediante perdita di acqua non legata;
- circa 500°C: decomposizione dell'argilla mediante perdita di acqua di costituzione;
- 600 - 950°C: decomposizione dei carbonati di calcio e magnesio (decarbonatazione);
- 600 - 1000°C: reazioni tra i prodotti di decomposizione dell'argilla e dei carbonati, con formazione di alluminato monocalcico, silicato bicalcico e ferrito di calcio;
- 1200 - 1250°C: raggiungimento della massima concentrazione di silicato bicalcico;
- 1250 - 1450°C: clinkerizzazione (formazione della fase liquida) e formazione di silicato tricalcico;
- raffreddamento veloce con recupero del calore: trasformazione della fase liquida in alluminato tricalcico e alluminoferrito tetracalcico; stabilizzazione del silicato tricalcico e bicalcico nella forma idraulicamente attiva.

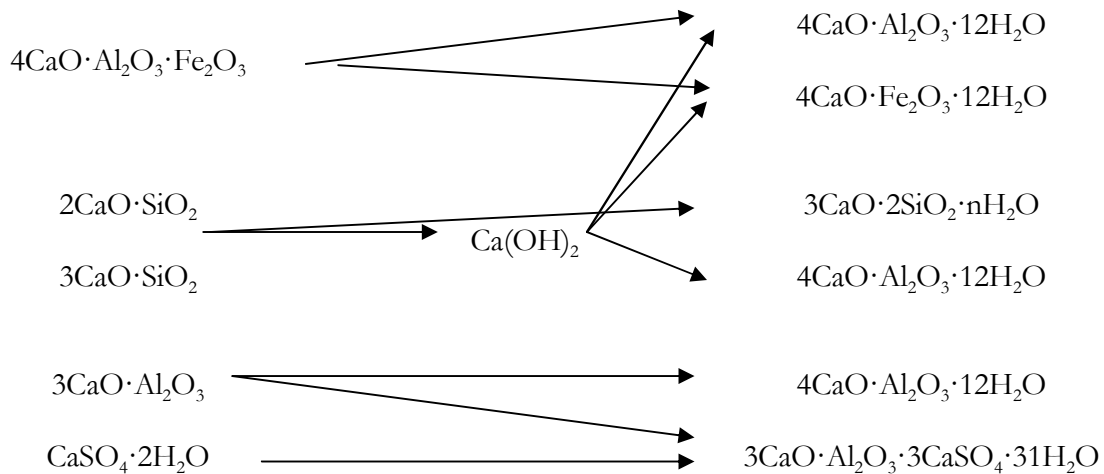
Durante queste fasi avvengono le reazioni riportate in Tabella 1 [Marabelli, et al., 1977].

Temperatura °C	Prodotto di partenza	Prodotto di reazione	Fenomeno
Fino a 100	-	-	Evaporazione acqua libera
120 – 130	-	-	Evaporazione acqua adsorbita
450 – 600	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Disidratazione e decomposizione dell'argilla
800 – 900	CaCO_3	$\text{CaO} + \text{CO}_2$	Decomposizione carbonato di calcio
	$2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ $2\text{CaO} + \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$ belite (C_2S)	Reazione fra calcare o ossido di calcio e componenti dell'argilla
1000 – 1100	$3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Reazione fra ossido di calcio e ossido di alluminio
1100 – 1200	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Inizio formazione fase liquida
1300 – 1450	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO}$	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ celite (C_3S)	Formazione di ulteriori quantità di fase liquida e formazione di C_3S

Tabella 1 – Cottura del cemento

Dalla cottura si ottengono zolle calcinate di colore grigio-giallognolo, contenenti calce viva ed una miscela di silicati, alluminati e ferriti di calcio [Pecchioni, et al., 2008].

Alluminati, ferriti e silicati di calcio che si formano durante la cottura si idrolizzano a contatto con l'acqua e, successivamente, si idratano provocando l'aumento di volume dei granuli di cemento [Marabelli, et al., 1977]. Questo fenomeno parte dalla superficie e procede poi verso l'interno, lentamente, producendo cristalli di silicato di calcio idrato e di ferriti e alluminati idrati che cementano la massa, secondo le reazioni seguenti:



Per malte formate da una parte di cemento e tre di sabbia è necessario usare una quantità d'acqua pari al 50-80% del peso del cemento, il quale deve essere finemente macinato e ben mescolato con l'inerte, ponendo attenzione nell'evitare l'impiego di materiali contenenti cloruri e solfati.

L'idrolisi e l'idratazione dei silicati e degli alluminati di calcio provocano i fenomeni di *presa* e di *indurimento* [Menicali, 1992]. La *presa* è la perdita di plasticità, ha inizio entro un'ora dalla lavorazione e termina dopo 4-12 ore, riguarda solamente la parte superficiale dei granuli e prevede la formazione di protuberanze, con liberazione di idrossido di calcio. Queste protuberanze sono dette *spine* e, intrecciandosi, sviluppano interazioni fisiche responsabili della *presa* e dell'*indurimento*. Dopo la conclusione della *presa* si assiste alla fase di *indurimento*, con ulteriore idratazione e sviluppo delle resistenze meccaniche (grazie alle forze di Van der Waals che portano le particelle ad aderire tra di loro).

La calce idraulica o il cemento, miscelati con sabbia, ghiaia o pietrisco, permettono di ottenere il calcestruzzo, utilizzato già dai Romani fin dal III secolo a.C. in costruzioni anche ardite per l'epoca, come volte e cupole. Con il termine cemento gli antichi romani indicavano il rottame di pietra utilizzato nel confezionamento del calcestruzzo (*opus caementicium*), insieme a calce pozzolanica, calce e acqua. Nel medioevo indicò poi il conglomerato stesso del calcestruzzo e solo alla fine del XVIII secolo assunse il significato odierno di legante idraulico [Pecchioni, et al., 2008].

I cementi moderni appartengono alla categoria dei leganti idraulici e si suddividono grossolanamente in cemento Portland, pozzolanico, di altoforno e alluminoso. Il primo, il più diffuso, viene prodotto cuocendo a 1400 – 1500°C una miscela di 75 – 80% di calcare e 25 – 20% di argilla, con un'aggiunta di un regolatore di presa come il solfato di calcio biidrato (fino al 3%).

2.1.5 LA NORMATIVA

In Italia, a partire dal 1976, per iniziativa dei Centri - Opere d'arte del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) di Milano, Firenze e Roma e dell'Istituto Centrale per il Restauro (ICR) di Roma, sono state costituite varie commissioni di lavoro normativo definite NorMaL (Normativa Manufatti Lapidei), nate con lo scopo di stabilire metodi e lessici unificati per lo studio delle alterazioni dei materiali lapidei e per il controllo dell'efficacia degli interventi diagnostici e conservativi di oggetti di interesse storico-artistico, superando le competenze specialistiche dei diversi ambiti disciplinari coinvolti.

L'Italia è il primo Paese ad essersi dotato di una normativa specifica per la conservazione dei Beni Culturali comprensiva anche delle malte storiche. Attualmente, la commissione NorMaL è confluita nell'U.N.I. (Ente Nazionale di Unificazione), che, dal 1997, ha attivato nella propria struttura una nuova commissione di lavoro denominata U.N.I. Beni Culturali - NorMaL, grazie ad una convenzione con il Ministero per i Beni e le Attività Culturali firmata in data 19 giugno 1996. Tra gli scopi previsti dalla collaborazione, oltre alla stesura di nuovi documenti metodologici ed alla revisione dei Documenti NorMaL pubblicati fino al 1995, c'è quello di proporre a livello europeo le normative messe a punto congiuntamente in ambito nazionale sia in ambito C.E.N. (Comitato Europeo di Normazione).

Le norme U.N.I. sono applicabili non solo nel campo dei Beni Culturali, ma anche ad edifici non vincolati [Pecchioni, et al., 2008].

Le norme U.N.I. Beni Culturali riguardanti i materiali lapidei e le malte storiche e da restauro fino ad oggi pubblicate sono:

- UNI 10705:2007 Beni culturali - Analisi per fluorescenza a raggi X con strumentazione portatile;
- UNI 10859:2000 Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità;
- UNI 10922:2001 Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Allestimento di sezioni sottili e sezioni lucide di materiali lapidei colonizzati da biodeteriogeni;
- UNI 10923:2001 Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Allestimento di preparati biologici per l'osservazione al microscopio ottico;
- UNI 10924:2001 Beni culturali - Malte per elementi costruttivi e decorativi - Classificazione e terminologia;

-
- UNI 10925:2001 Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Metodologia per l'irraggiamento con luce solare artificiale;
 - UNI 11060:2003 Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Determinazione della massa volumica e della percentuale di vuoti;
 - UNI 11085:2003 Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Determinazione del contenuto d'acqua: Metodo ponderale;
 - UNI 11086:2003 Beni culturali - materiali lapidei naturali ed artificiali - determinazione del contenuto d'acqua di equilibrio;
 - UNI 11087:2003 Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Determinazione del contenuto di sali solubili;
 - UNI 11088:2003 Beni culturali - Malte storiche e da restauro - Caratterizzazione chimica di una malta - Determinazione del contenuto di aggregato siliceo e di alcune specie solubili;
 - UNI 11089:2003 Beni culturali - Malte storiche e da restauro - Stima della composizione di alcune tipologie di malte;
 - EC 1-2009 UNI 11089:2003 Beni culturali - Malte storiche e da restauro - Stima della composizione di alcune tipologie di malte;
 - UNI 11121:2004 Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Determinazione in campo del contenuto di acqua con il metodo al carburo di calcio;
 - UNI 11139:2004 Beni culturali - Malte storiche - Determinazione del contenuto di calce libera e di magnesia libera;
 - EC 1-2009 UNI 11139:2004 Beni culturali - Malte storiche - Determinazione del contenuto di calce libera e di magnesia libera;
 - UNI 11140:2004 Beni culturali - Malte storiche - Determinazione del contenuto di anidride carbonica;
 - EC 1-2009 UNI 11140:2004 Beni culturali - Malte storiche - Determinazione del contenuto di anidride carbonica;
 - UNI 11176:2006 Beni culturali - Descrizione petrografica di una malta;
 - UNI 11177:2006 Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Istruzioni complementari per l'applicazione della EN ISO 12571 - Prestazione igrotermica dei materiali e dei prodotti per edilizia - Determinazione delle proprietà di assorbimento;
 - UNI 11182:2006 Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Descrizione della forma di alterazione - Termini e definizioni;
 - UNI 11186:2008 Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Metodologia per l'esposizione a cicli di gelo e disgelo;

-
- UNI 11189:2006 Beni culturali - Malte storiche e da restauro - Metodi di prova per la caratterizzazione chimica di una malta - Analisi chimica;
 - UNI 10813:1999 Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Verifica della presenza di microrganismi fotosintetici su materiali lapidei mediante determinazione spettrofotometrica UV/Vis delle clorofilla a, b e c [<http://www.uni.com/it/>].

Ad esse si affiancano le norme del C.E.N. che riguardano la produzione e l'utilizzo di malte, cementi, calcestruzzi e le prove tecniche da effettuare su di essi. Si tratta di norme europee per la progettazione strutturale proposte dapprima in versione provvisoria ENV (*European Prestandard*, in tedesco: *Europäische Norm Vorübergehend* o *Europäische VorNorm*), poi definitiva EN (Norme Europee), dopo un periodo di prova. Altre norme utilizzate a livello internazionale sono le norme RILEM (*Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais de Matériaux*), le norme BSI (*British Standard Institution*), le norme ASTM (*American Society for Testing and Materials*) [Pecchioni, et al., 2008].

2.2 I CASI STUDIO

2.2.1 L'ARSENALE DI AMALFI

2.2.1.1 Introduzione

Amalfi sorge lungo la costiera salernitana, tra il mare e la montagna. Appartenente al gruppo della quattro Repubbliche Marinare, probabilmente era la più antica, prosperava grazie al commercio tra Italia, Africa settentrionale araba e Impero di Bisanzio. La cittadina entrò a far parte, nel 1131, del regno normanno di Sicilia e in seguito la sua floridezza economica e commerciale fu attaccata da potenze concorrenti emergenti, quali Pisa e Genova.

La vera crisi economica di Amalfi nel periodo medioevale scoppì in seguito alla Guerra del Vespro (1282), combattuta tra Angioini ed Aragonesi per il dominio dell'Italia meridionale, a seguito della quale Amalfi fu più volte invasa, sottoposta a saccheggi, carestie, spopolamento ed infine sorpassata dalla concorrenza catalana.

Nel Medioevo Amalfi disponeva di un'ampia flotta militare, oltre a quella commerciale. Le navi da guerra venivano costruite all'interno di una struttura in muratura divisa da corsie: l'Arsenale. Unico esempio di arsenale medievale ancora presente nell'Italia meridionale, conserva della struttura originaria dell'XI secolo due corsie divise da una serie di dieci pilastri. La costruzione è attualmente lunga 44.60 metri e ciascuna corsia è larga 6.65 metri; ogni pilastro ha una base rettangolare delle dimensioni di 1.95 x 1.40 metri e la distanza interpilare è di 2.65 metri [Gargano, 1992]. Alcune variazioni alla struttura originale furono apportate nel 1240 e nel 1272, mentre una parte venne abbattuta nel 1870 per permettere il passaggio della Strada Nazionale per Sorrento.

Alcune fonti dichiarano che in origine vi erano addirittura ventidue pilastri a sostegno della struttura, altri invece sostengono che l'Arsenale si fondava su venti pilastri. Un'altra supposizione possibile è che l'edificio possedesse altre due corsie, una a destra e una a sinistra rispetto a quelle esistenti. Le pareti laterali presentano, infatti, tracce di aperture murate e finestrelle, su ambedue i lati. Tali aperture sono più piccole rispetto alla distanza interpilare, quindi non erano archi tra eventuali pilastri, ma, probabilmente, porte d'ingresso di magazzini adiacenti, dove forse si conservavano gli attrezzi necessari per la costruzione degli scafi. Questa ipotesi è supportata dalla presenza, sul lato orientale, di due ambienti contigui all'Arsenale che presentano un'architettura simile ad esso; sotto le volte a crociera di ambedue i locali si notano anche evidenti tracce di nerofumo, segno che in essi o si preparava la pece per incatramare le navi, o si modellavano le tavole di legno utilizzate nella costruzione delle imbarcazioni [Gargano,

1994]. Le navi mercantili, in genere di basso cabotaggio, venivano invece costruite sugli arenili, indicati con il termine bizantino di *scaria*.

Intorno all'Arsenale di Amalfi sorgevano numerosi edifici: case, magazzini, depositi, botteghe, affiancati da vie pubbliche. La struttura non aveva quindi spazio per ampliarsi, essendo chiuso su ogni lato da una miriade di costruzioni. Questo costituì un elemento negativo per lo sviluppo dell'attività marinara di Amalfi, in un'epoca in cui la città necessitava di produrre più navi per reggere la sempre più crescente concorrenza pisano-genovese.

Nella notte tra il 24 e il 25 novembre 1343, una forte tempesta di libeccio provocò una frana sottomarina che distrusse le strutture portuali e cantieristiche amalfitane. Questo evento diede il colpo di grazia ad una situazione mercantile e marinara già in declino.

I lavori di recupero dell'Arsenale di Amalfi sono iniziati alcuni anni fa, dopo un lungo periodo di abbandono. Gli spazi dell'Arsenale sono stati, per decenni, utilizzati come rimessa per autobus e solo recentemente si è cominciato a sfruttarli per eventi culturali.

In Figura 7, Figura 8 e Figura 9 è possibile vedere dei particolari della struttura dell'Arsenale.



Figura 7 – Corsia sinistra dell'Arsenale



Figura 8 – Particolare della muratura dell'Arsenale



Figura 9 – Particolare delle volte dell'Arsenale

2.2.1.2 Materiali e metodi

2.2.1.2.1 Campionamento

I campioni sono stati prelevati nel dicembre 2005 presso l'Arsenale di Amalfi, avendo cura di seguire le linee guida per il campionamento di beni culturali, che prevedono innanzitutto la minima invasività possibile, pur nel rispetto del criterio di rappresentatività del campione prelevato per ottenere risultati significativi. I campioni di malta sono stati prelevati sulle pareti e sui pilastri dell'Arsenale, utilizzando bisturi e scalpello.

In Tabella 2 sono elencati e descritti i campioni raccolti, mentre in Figura 10 è visibile la pianta dell'Arsenale e in Figura 11 sono indicati i punti di prelievo.

CAMPIONE	UBICAZIONE
A1a	Lato ingresso
A2a	Lato 2
A4a	Lato 4
A6a	Lato 6-a 2,5m di altezza
A7a	Lato 7
A9b	Lato 9- a 3 m di altezza
A10b	Lato 10- a 3 m di altezza
A11a	Lato 11
A13a	Lato 13
A16a	Lato 16
A17a	Lato 17
A18a	Lato 18
A19a	Lato 19
A20a	Lato 20
A20b	Lato 20-a 2.5 m di altezza
A22a	Lato 22
A26a	Lato 26
AA1a	Pilastro A-lato ovest
AA1b	Pilastro A-lato ovest
AA2a	Pilastro A-lato nord
AA3	Pilastro A-lato est
AB2	Pilastro B-lato nord
AC4	Pilastro C-lato sud
AD4	Pilastro D-lato sud
AE1a	Pilastro E-lato ovest
AE1b	Pilastro E-lato ovest
AF4	Pilastro F-lato sud
AG1	Pilastro G-lato ovest
AG3	Pilastro G-lato est
AG4	Pilastro G-lato sud

Tabella 2 – Campioni prelevati presso l'Arsenale di Amalfi e relativa ubicazione
[Legenda: a = prelievo effettuato a 1.5 m di altezza; b = prelievo effettuato a 30 cm di altezza]

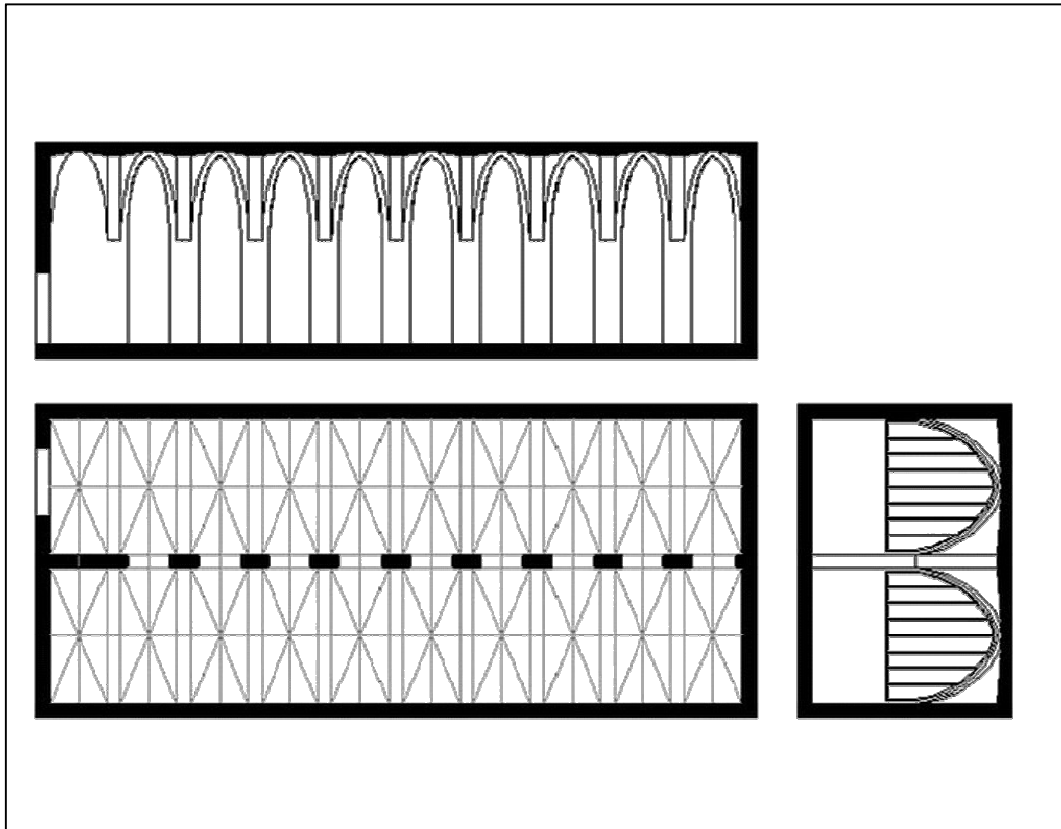


Figura 10 – Pianta dell’Arsenale

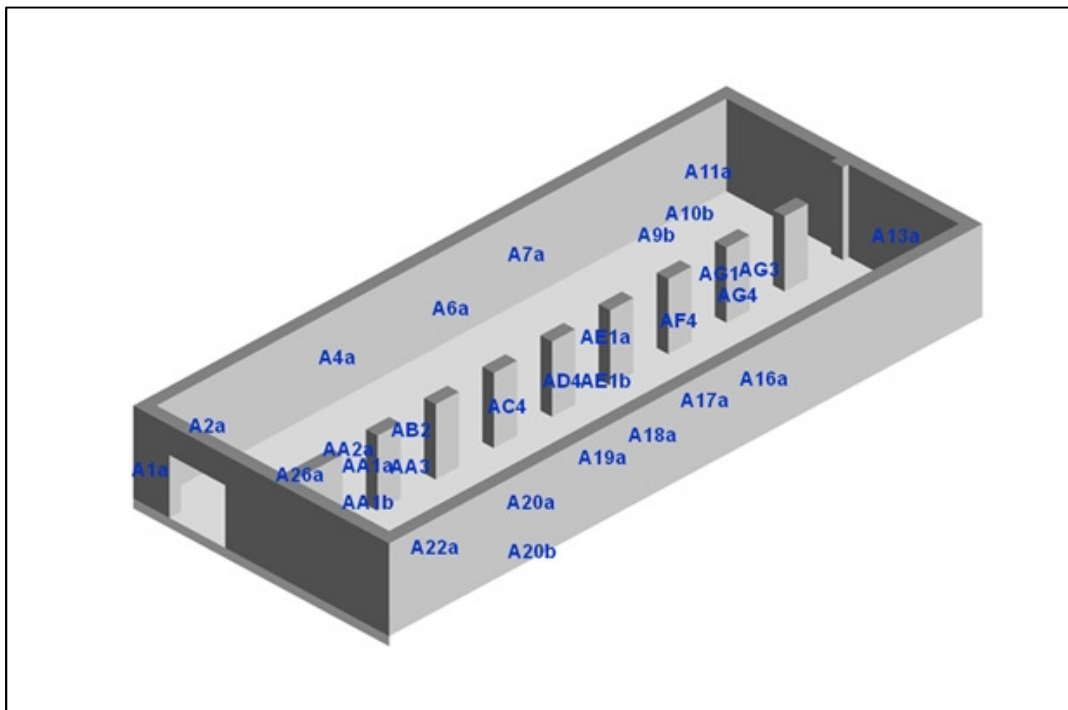


Figura 11 – Mappa del campionamento

In Figura 12, Figura 13, Figura 14 e Figura 15 sono mostrati i punti di prelievo di alcuni dei campioni raccolti.



Figura 12 – Punto di prelievo del campione A13a



Figura 13 – Punto di prelievo del campione A26a



Figura 14 – Punto di prelievo del campione AB4

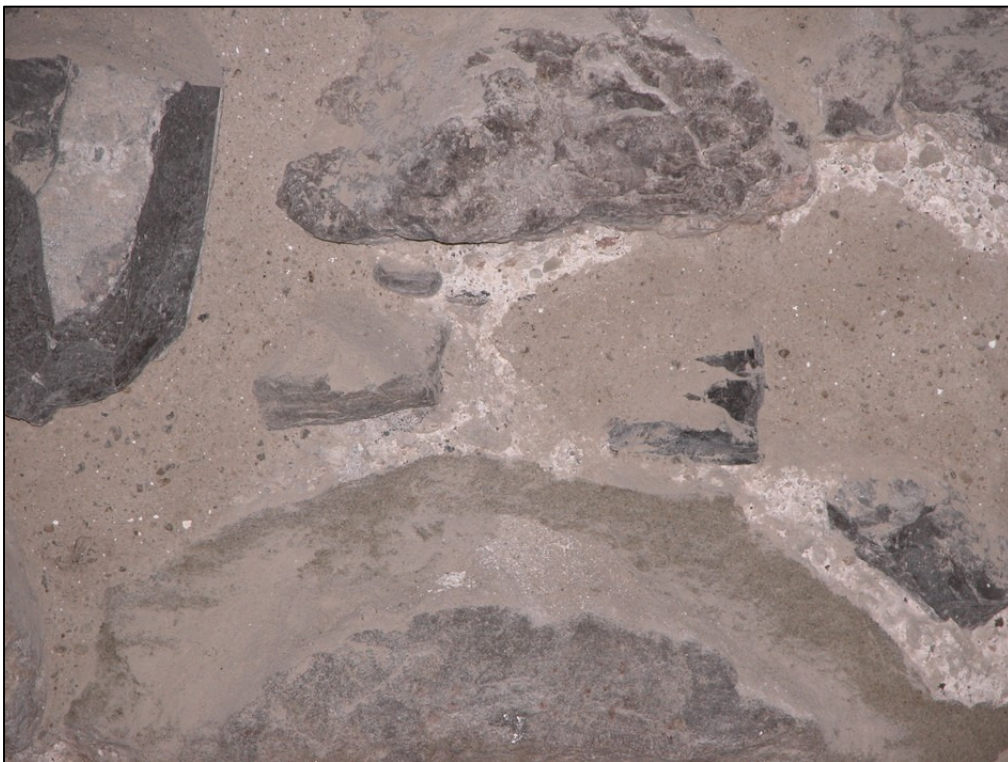


Figura 15 – Punto di prelievo del campione AD1

I campioni prelevati sono stati catalogati, fotografati e poi riposti e conservati in sacchetti o contenitori di LDPE fino al momento dell'analisi. In Figura 16, Figura 17, Figura 18 e Figura 19 sono visibili alcuni dei campioni.



Figura 16 – Foto del campione A4a



Figura 17 – Foto del campione AA1b



Figura 18 – Foto del campione AA3



Figura 19 – Foto del campione AB2

2.2.1.2.2 Pretrattamento dei campioni

Tutti i campioni erano già stati caratterizzati, in occasione di una precedente tesi di laurea, mediante Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR) e Diffrazione di Raggi X (XRD) [Tedesco, 2006]. L'analisi FTIR aveva evidenziato la possibile presenza, in alcuni dei campioni indagati, di sostanze organiche, probabilmente aggiunte come additivi per migliorare alcune proprietà delle malte.

I campioni sono stati quindi selezionati su questa base e macinati in mortaio d'agata fino ad ottenere una granulometria omogenea.

2.2.1.2.3 Estrazione con solventi

La metodica di estrazione è stata ottimizzata nelle quantità di campione e di solvente e nei tempi di ogni passaggio, in modo da trovare un compromesso tra il miglior risultato possibile e la minore quantità di campione da utilizzare.

La metodica definitiva ha previsto, per ogni campione, il trasferimento di 50 mg del macinato in una provetta di vetro da centrifuga e l'aggiunta di 0.5 ml di solvente per l'estrazione. I campioni sono stati lasciati in bagno a ultrasuoni per 15 minuti, per facilitare l'estrazione, poi centrifugati per circa 3 minuti a 3000 giri per far precipitare la parte solida. L'estratto è stato prelevato con pipetta Pasteur, ponendo cura nel non aspirare anche il campione polverizzato, e successivamente depositato su una finestra di NaCl. Successivamente si è attesa l'evaporazione

del solvente, per cercare di ridurre la presenza nello spettro dei segnali riconducibili al solvente stesso, che avrebbero potuto rendere meno evidenti quelli dell'estratto.

Con lo scopo di valutare la solubilità degli additivi in solventi organici a diversa polarità, sono stati utilizzati esano (Sigma-Aldrich 95% anidro), acetato di etile (Sigma-Aldrich 99.8% anidro) e toluene (Sigma-Aldrich 99.8% anidro) [Derrick, et al., 1999]. Il confronto dei risultati ottenuti con ciascun solvente dovrebbe consentire di identificare per lo meno la classe di appartenenza del composto.

Sono state condotte anche delle estrazioni con acqua MilliQ Millipore, modificando leggermente la metodica di estrazione, poichè risulta impossibile depositare direttamente acqua sulla finestra di NaCl, che si scioglierebbe. In questo caso, quindi, la soluzione estratta è stata fatta evaporare su vetrino d'orologio; l'eventuale residuo rimasto è stato macinato e miscelato con KBr anidro (Sigma-Aldrich FTIR *Grade*) in un mortaio d'agata ed è stata preparata una pastiglia per FTIR. La miscela, posta in pastigliatrice, è stata sottoposta a pressione a 6 ton/cm² per 1 minuto. Tutto il materiale per la preparazione della pastiglia è stato pulito con acetone per evitare contaminazioni.

2.2.1.2.4 Idrolisi acida

Sono stati scelti due campioni, in base alla loro rappresentatività ed alla quantità disponibile, da sottoporre ad idrolisi acida.

50 mg dei campioni macinati sono stati trasferiti in provetta di vetro da centrifuga, è stato aggiunto 1 ml di acido solforico 0.5 M (Carlo Erba 96% ISO *for analysis*) e la soluzione è stata scaldata in un bagno d'acqua su piastra riscaldante a circa 100°C per 2 ore. La soluzione è stata sottoposta a centrifugazione per 1 minuto per far precipitare la parte solida e l'estratto è stato poi prelevato con pipetta Pasteur e depositato su un vetrino d'orologio per l'evaporazione.

Il residuo rimasto è stato macinato e mischiato con KBr anidro (Sigma-Aldrich FTIR *Grade*) in un mortaio d'agata per la successiva preparazione della pastiglia per l'analisi FTIR.

2.2.1.2.5 Analisi in Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier

Tutti gli spettri sono stati registrati con uno strumento BioRad Excalibur Series FTS 3000 con detector DTGS, nell'intervallo 4000-400 cm^{-1} , con risoluzione di 4 cm^{-1} , 16 scansioni. Periodicamente è stata eseguita un'analisi del *background* il cui spettro è stato automaticamente utilizzato per correggere quelli relativi ai campioni. L'interpretazione degli spettri ottenuti è avvenuta tramite confronto con database cartacei, anche di composti organici invecchiati.

2.2.1.2.6 Analisi Termica

I campioni macinati sono stati pesati in un crogiolo di allumina tarato, su bilancia analitica Gibertini E50S.

Per l'analisi termica è stato utilizzato uno strumento NETZSCH STA 409 PC, impiegando come gas N_2 puro con flussi a 20 ml/min e 40 ml/min. Il programma di temperatura è stato impostato con una velocità di riscaldamento di 10 K/min, partendo da temperatura ambiente sino a raggiungere i 900°C.

I tracciati termogravimetrici e di calorimetria a scansione differenziale sono stati poi corretti con un file di calibrazione precedentemente registrato.

2.2.1.3 Risultati

2.2.1.3.1 Analisi precedenti

Durante un precedente lavoro di tesi, i campioni dell'Arsenale erano stati analizzati mediante XRD e FTIR [Tedesco, 2006].

Dall'analisi diffrattometrica era emerso come la frazione legante fosse costituita da calcite, mentre l'aggregato contenesse fillosilicati e feldspatoidi, a volte con del quarzo. La maggior parte dei campioni mostrava inoltre la presenza di halite, una forma cristallina di NaCl, in quantità decrescenti a mano a mano che i punti di prelievo si allontanavano dal mare: si poteva quindi ipotizzare che derivasse proprio dall'aerosol marino e si era segnalata la necessità di tenere monitorato questo aspetto, in quanto possibile causa di formazione di pericolose efflorescenze e cripto-efflorescenze. Solamente in pochi casi si notava la presenza di gesso, prodotto di degrado proveniente dalla solfatazione della componente carbonatica delle malte, a significare un complessivo discreto stato di conservazione.

L'osservazione delle sezioni sottili di una selezione di campioni rappresentativi aveva evidenziato la presenza di una malta grassa, con aggregato costituito da silicati, poco quarzo e rocce di origine vulcanica. In alcuni campioni era presente del gesso.

Per quanto riguarda le analisi FTIR, queste avevano confermato i risultati XRD e, data la maggiore sensibilità e la capacità di rilevare anche i composti non cristallini, avevano aggiunto ulteriori informazioni. In tutti i campioni i componenti maggioritari erano calcite e silicati, mentre in alcuni si ritrovavano anche nitrati alcalini e gesso. Era inoltre emersa una caratteristica inaspettata: la presenza, in quasi tutti i campioni, di segnali riconducibili a sostanze organiche. In Tabella 3 sono riassunti i risultati delle analisi FTIR.

Inizialmente era stata ipotizzata una natura proteica dei composti organici presenti, imputabile all'aggiunta di additivi alle malte per aumentarne la plasticità, l'adesione e l'impermeabilità o per controllarne la porosità. In alternativa, era stata formulata l'ipotesi che composti proteici, quali la colla di caseina, potessero essere stati utilizzati nella manutenzione delle navi costruite all'interno dell'Arsenale. Alcuni campioni erano stati quindi selezionati ed inviati all'Università di Pisa per un'analisi GC-MS in grado di confermare questa ipotesi. L'analisi GC-MS, con prederivatizzazione selettiva per proteine e lipidi, aveva però escluso la presenza di queste classi di composti nei campioni in esame.

CAMPIONE	COMPOSIZIONE
A1a	calcite, silicati, nitrati, sostanze organiche
A2a	calcite, silicati
A4a	calcite, silicati, sostanze organiche
A6a	calcite, silicati, sostanze organiche
A7a	calcite, silicati, nitrati, sostanze organiche
A9b	calcite, silicati, gesso, sostanze organiche
A10b	calcite, silicati, gesso, sostanze organiche
A22a	calcite, sostanze organiche
A20a	calcite, silicati, gesso, sostanze organiche
A20b	calcite, silicati, gesso, sostanze organiche
A19a	calcite, silicati, nitrati, sostanze organiche
A18a	calcite, silicati, gesso, sostanze organiche
A17a	calcite, silicati, gesso, sostanze organiche
A16a	calcite, silicati, gesso, nitrati, sostanze organiche
A26a	calcite, silicati, sostanze organiche
AA1a	calcite, silicati, sostanze organiche
AA1b	calcite, silicati, sostanze organiche
AA2a	calcite, silicati, sostanze organiche
AA3	calcite, silicati, sostanze organiche
AB2	calcite, silicati, sostanze organiche
AC4	calcite, silicati, sostanze organiche
AD4	calcite, silicati, sostanze organiche
AE1a	calcite, silicati, gesso, sostanze organiche
AE1b	calcite, silicati, sostanze organiche
AF4	calcite, silicati, sostanze organiche
AG1	calcite, silicati, gesso, sostanze organiche
AG3	calcite, silicati, gesso, sostanze organiche
AG4	calcite, silicati, sostanze organiche

Tabella 3 – Composizione dei campioni dell'Arsenale determinata mediante analisi FTIR

Sulla base dei risultati acquisiti, è stato avviato il lavoro di messa a punto di una metodica di estrazione delle sostanze organiche in solventi, per cercare di identificare a quale classe di composti appartenessero realmente gli additivi ritrovati e poter quindi fornire maggiori indicazioni in vista di una nuova eventuale analisi GC-MS. Un protocollo di questo tipo permette di ottenere in modo semplice, in base alla solubilità nei diversi solventi ed all'analisi FTIR, una prima indicazione sulla famiglia di appartenenza delle sostanze organiche presenti. In questo modo è possibile indirizzare e quindi velocizzare i successivi approfondimenti con tecniche più specifiche.

Sono stati identificati i campioni che avevano mostrato negli spettri FTIR su polvere i segnali riconducibili alle sostanze organiche più intensi, e tra questi sono stati selezionati quelli disponibili in quantità tali da poter consentire prove con tempi, modalità di estrazione e solventi differenti.

La bibliografia specifica sull'estrazione delle malte con solventi organici è praticamente inesistente, quindi la metodica è stata adattata a partire da procedure riportate per altri tipi di materiali, quali pigmenti o terrecotte [Colombini, et al., 2003] [Font, et al., 2007] [Doménech Carbó, et al., 1996]. Sono state eseguite prove con quantità diverse di campione (alcuni erano disponibili in quantità piuttosto abbondanti, che hanno consentito di svolgere più esperimenti) e solvente, con tempi differenti di estrazione, centrifugazione ed evaporazione. In questo modo è stato possibile ottimizzare la metodica in modo da minimizzare le quantità di campione e di reagenti necessari per ottenere il risultato migliore e più riproducibile, e si quindi è passati all'analisi dei campioni.

2.2.1.3.2 Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier

Gli spettri dei campioni estratti con esano non hanno evidenziato la presenza di picchi aggiuntivi oltre a quelli del solvente non completamente evaporato. A titolo di esempio, in Figura 20 viene presentato lo spettro di un campione estratto in esano.

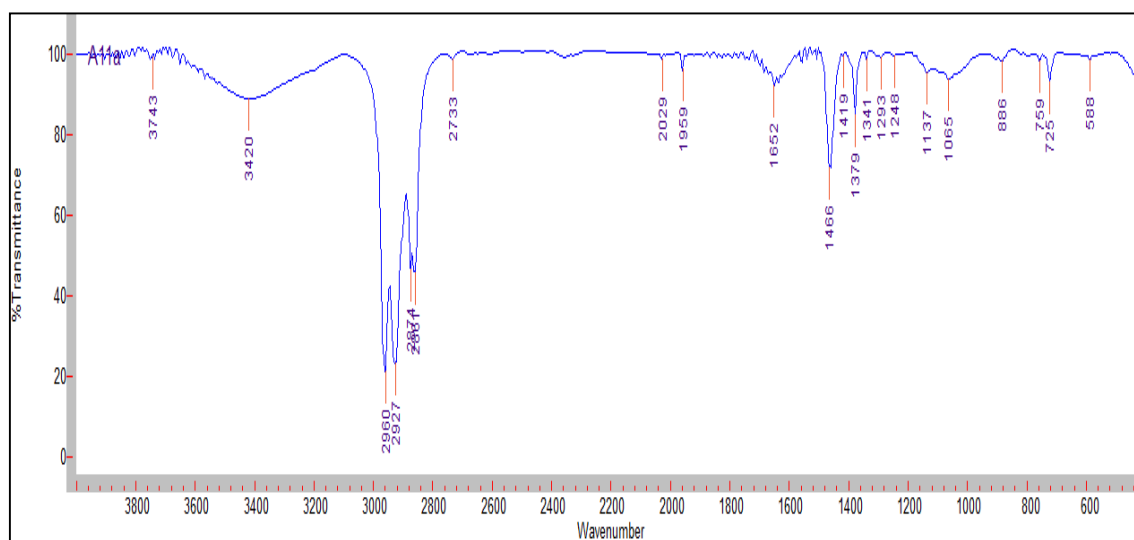


Figura 20 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A11a con esano

Bande di assorbimento dell'esano: 3743, 3420, 2960, 2927, 2874, 2861, 2733, 2029, 1959, 1652, 1466, 1379, 1341, 1293, 1248, 1137, 1065, 886, 759, 725, 588 cm⁻¹

Anche l'estrazione dei campioni in toluene non ha evidenziato picchi aggiuntivi rispetto a quelli del solvente. A titolo di esempio, è riportato in Figura 21 lo spettro di un campione estratto in toluene.

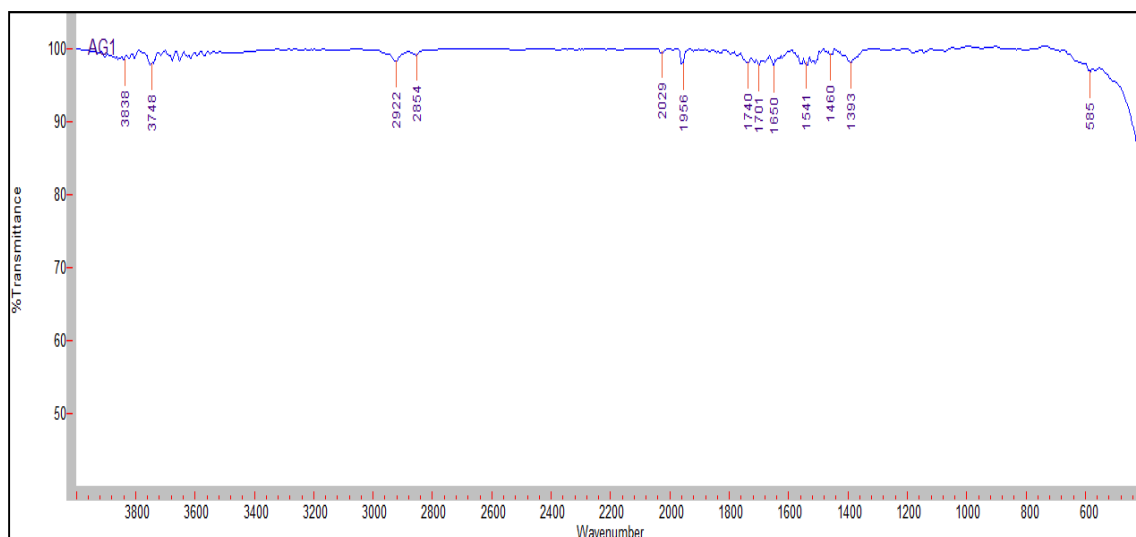


Figura 21 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AG1 con toluene

Toluene: 2922, 2854, 1956, 1740, 1460 cm^{-1}

Le estrazioni in acetato di etile hanno invece evidenziato in quasi tutti i campioni la presenza di picchi riconducibili ad additivi organici.

In Figura 22 è riportato lo spettro dell'acetato di etile, i cui picchi non compaiono negli spettri relativi ai campioni, segno della completa evaporazione del solvente.

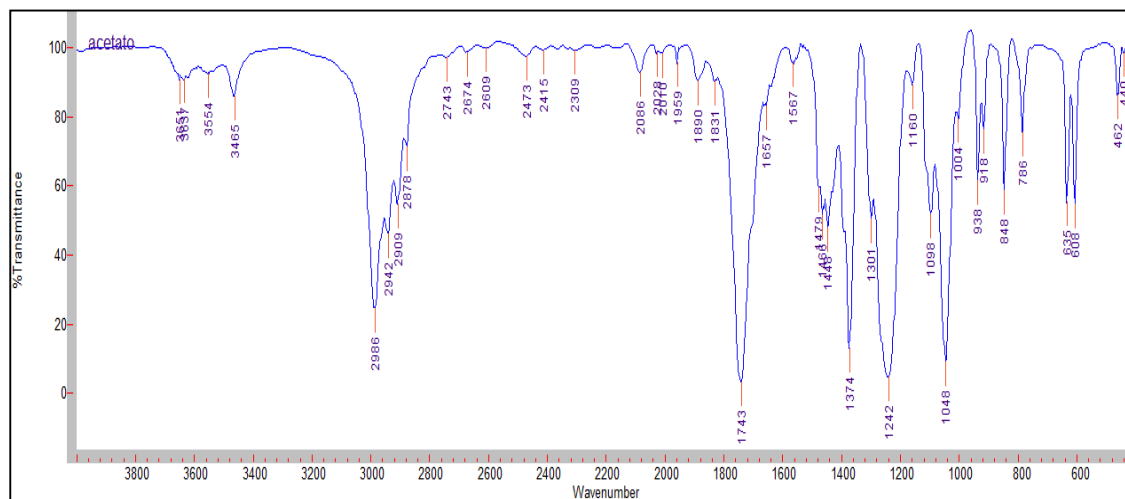


Figura 22 – Spettro FTIR in trasmissione dell'acetato di etile

In Figura 23, Figura 24, Figura 25 e Figura 26 sono riportati, a titolo di esempio, parte degli spettri FTIR ottenuti dall'estrazione dei campioni con acetato di etile. Il resto degli spettri è raccolto in Appendice Amalfi.

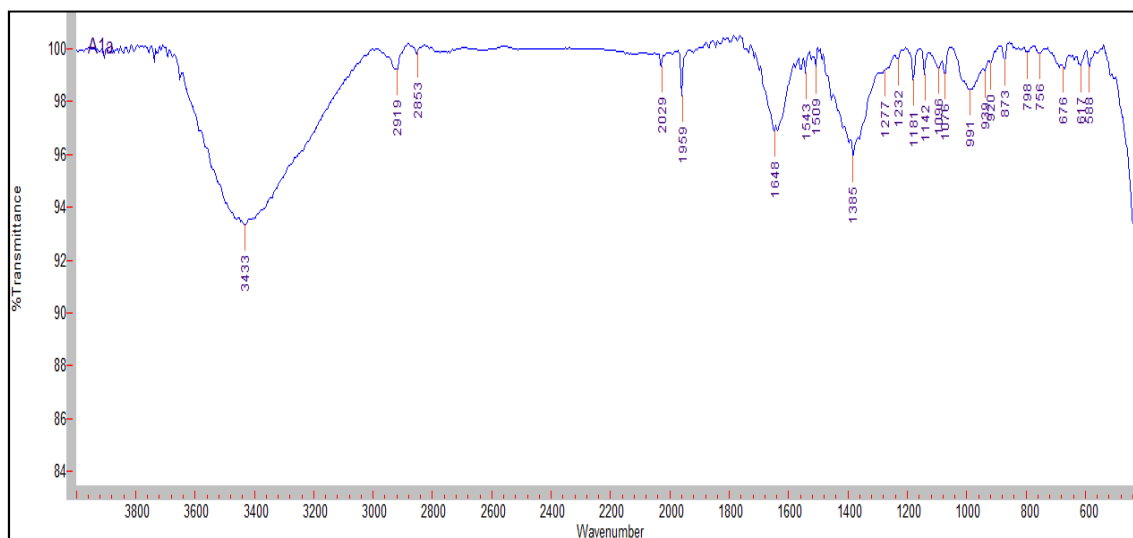


Figura 23 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A1a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 873 cm^{-1}

Quarzo: 1181, 1142, 1076, 798 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2919, 2853, 2029, 1959, 1648, 1543, 1509, 1385, 1277, 1232, 991 cm^{-1}

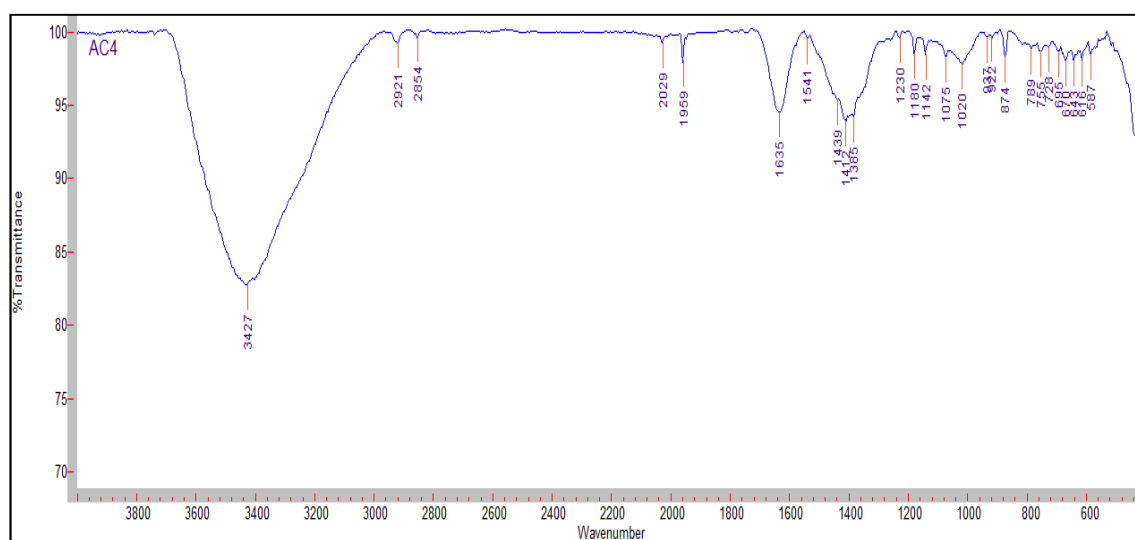


Figura 24 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AC4 con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1439, 1412, 874 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1142, 1075 cm^{-1}

Silicati: 1020 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2921, 2854, 2029, 1959, 1635, 1541, 1385, 1230 cm^{-1}

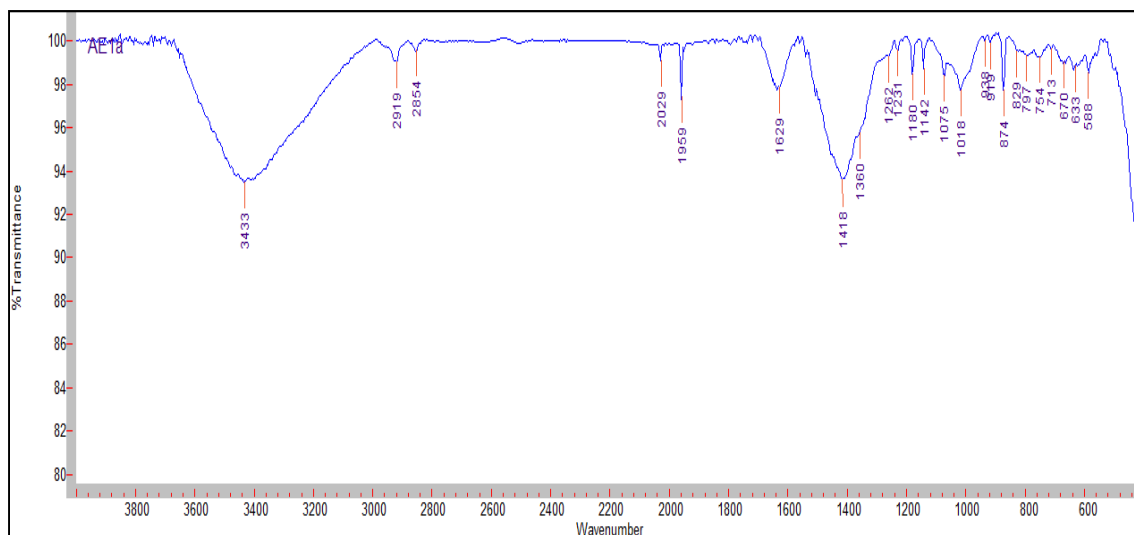


Figura 25 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AE1a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1418, 874, 713 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1142, 1075, 797 cm^{-1}

Silicati: 1018 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2919, 2854, 2029, 1959, 1629, 1360, 1262, 1231 cm^{-1}

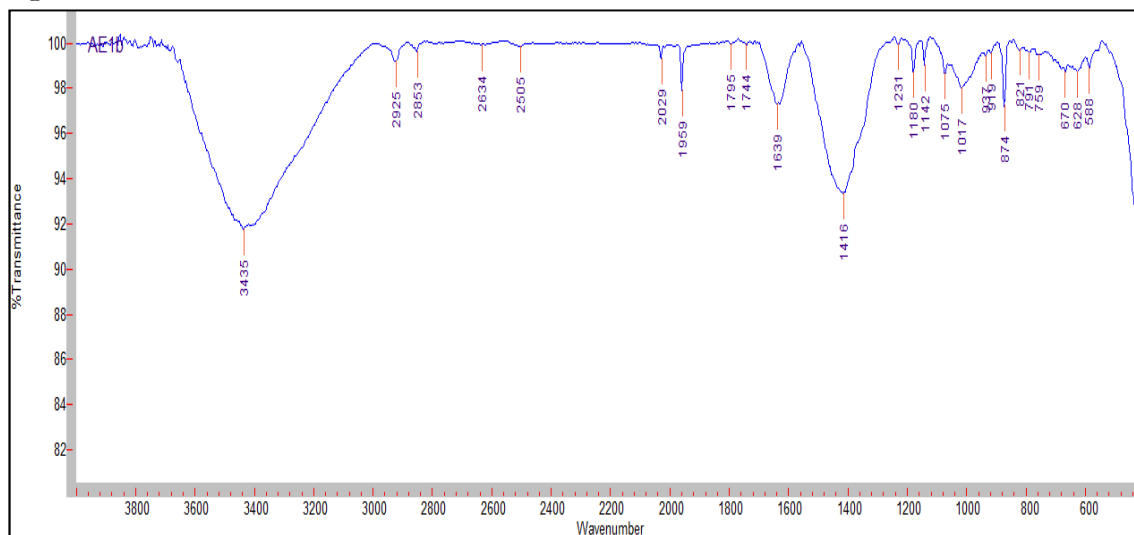


Figura 26 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AE1b con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1795, 1416, 874 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1142, 1075, 791 cm^{-1}

Silicati: 1017 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2925, 2853, 2029, 1959, 1744, 1639, 1231 cm^{-1}

Nella Tabella 4 sono riassunti i picchi presenti negli spettri dei campioni estratti in acetato di etile, con le principali assegnazioni.

CAMPIONE	3600-3200 cm ⁻¹ stretching O-H	3000-2800 cm ⁻¹ stretching C-H	1650 cm ⁻¹ stretching C=O	1480-1300 cm ⁻¹ bending C-H	1300-900 cm ⁻¹ stretching C-O
A1a	3432	2919, 2853	1648	1385	1274, 1232, 991, 939, 920
A2a	3428	2923, 2853	1633	1372	1234
A4a	3436	2925, 2853	1635	1387	1232, 937, 919
A6a	3430	2957, 2924, 2855	1623	1384	1295, 1261, 1232
A7a	3434	2923, 2853	1638		1263, 1232
A11a	3430	2955, 2921, 2852	1638		1263, 1232, 938, 919
A13a	3396	2924, 2855	1628		1235
A16a	3431	2924, 2853	1637	1350	1233, 942
A17a	3432	2921, 2853	1639	1350	1232, 930
A18a	3395	2922, 2853	1648	1377	1232
A19a	3431	2922, 2853	1641	1383, 1354	1231, 935
A22a		2923, 2854	1653		1233, 937
A26a	3465	2922, 2853	1634	1385, 1366	1233, 938
A9b		2925, 2854	1632	1381	1233, 936
A10b	3396	2923, 2853	1636	1384	1263, 1232, 943
A20b	3435	2924, 2853	1641		1230
AA1a	3435	2924, 2852	1639		1233
AA2a	3434	2924, 2854	1642		1232
AA1b	3399	2922, 2853	1651	1384	1262, 1232, 940
AA3	3431	2923, 2853	1635	1381	1230, 925
AB2	3431	2920, 2851	1641		1232, 937, 919
AC4	3427	2921, 2854	1635	1385	1230, 922
AD4	3436	2921, 2852	1650		1267, 1231, 937, 920
AE1a	3433	2919, 2854	1629	1360	1262, 1231, 938, 919
AE1b	3435	2925, 2853	1639		1231, 937, 919
AF4	3429	2921, 2853	1637	1385, 1353	1232, 922
AG1	3405	2924, 2854	1634	1385	1229
AG3	3429	2920, 2852	1638	1362	1262, 1232, 942
AG4	3432	2922, 2852	1639	1382	1292, 1261, 1232, 929

Tabella 4 – Bande di assorbimento presenti negli spettri dei campioni estratti in acetato di etile

La maggior parte dei campioni estratti in acqua non ha lasciato residui solidi dopo l'evaporazione del solvente su vetrino d'orologio: solamente su alcuni è stato quindi possibile procedere con la preparazione della pastiglia di KBr. Questi campioni hanno però dato risultati soddisfacenti, presentando numerosi picchi nei loro spettri. A titolo di esempio, sono mostrati gli spettri di due campioni in Figura 27 e Figura 28. Il resto degli spettri è raccolto in Appendice Amalfi.

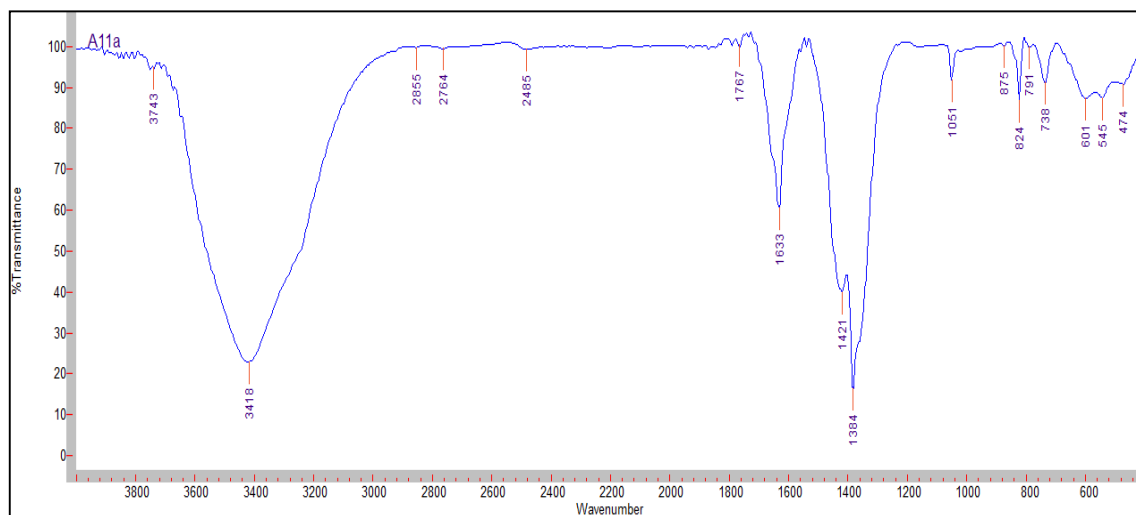


Figura 27 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A11a con acqua

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1421, 875 cm^{-1}

Silicati: 1051, 738 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2855, 2764, 1767, 1633, 1384 cm^{-1}

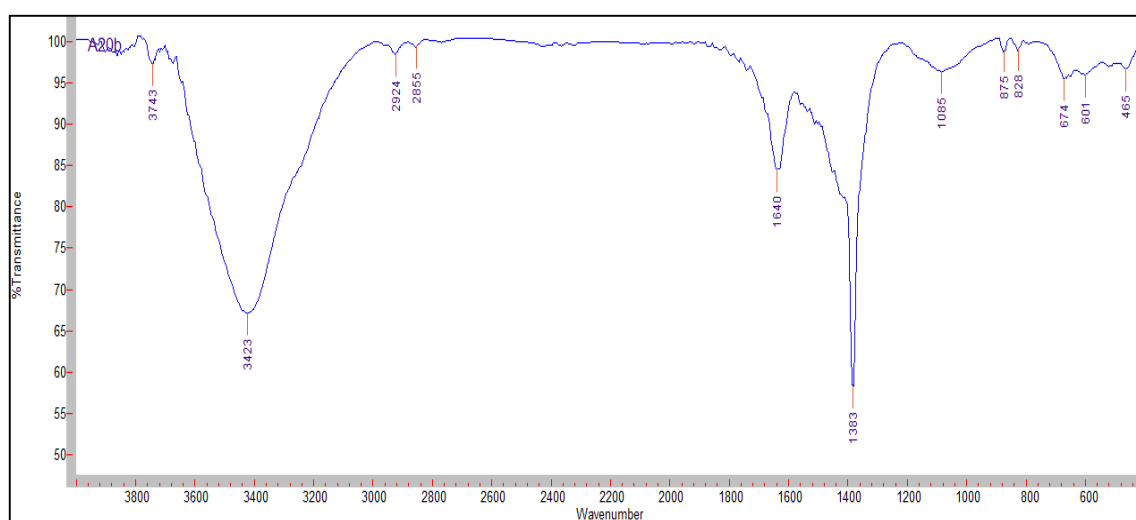


Figura 28 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A20b con acqua

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 875 cm^{-1}

Silicati: 1085 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica.

Sostanza organica: 2924, 2855, 1640, 1383 cm^{-1}

Nella Tabella 5 sono riportati i picchi dei campioni che hanno dato esito positivo all'estrazione con acqua, con le principali assegnazioni.

CAMPIONE	3600-3200 cm ⁻¹ stretching O-H	3000-2800 cm ⁻¹ stretching C-H	1650 cm ⁻¹ stretching C=O	1480-1300 cm ⁻¹ bending C-H	1300-900 cm ⁻¹ stretching C-O
A11a	3418	2855	1633	1384	
A10b	3415		1633	1384	920
A20b	3423	2924, 2855	1640	1383	
AC4	3420, 3240	2926, 2855	1632	1384	
A17a	3430, 3238		1634	1384	1155

Tabella 5 – Picchi di assorbimento presenti negli spettri dei campioni estratti in acqua

Infine, un campione che aveva mostrato risultati significativi sia in seguito all'estrazione con acetato di etile, sia a quella con acqua, è stato sottoposto ad idrolisi acida con H₂SO₄. L'evaporazione della parte liquida ha lasciato un deposito giallo e spugnoso, che è stato macinato con KBr e sottoposto ad analisi FTIR. In Figura 29 è riportato lo spettro ottenuto, mentre in Tabella 6 sono elencati i relativi picchi.

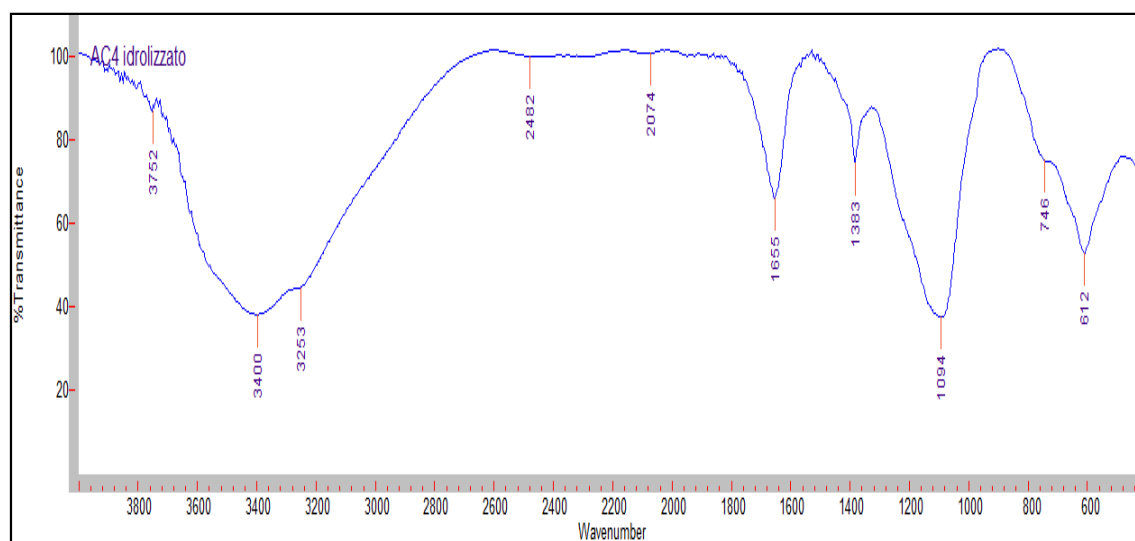


Figura 29 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo idrolisi del campione AC4 con acido solforico

Sostanza organica: 1655, 1383, 1094 cm⁻¹

CAMPIONE	3600-3200 cm ⁻¹ stretching O-H	3000-2800 cm ⁻¹ stretching C-H	1650 cm ⁻¹ stretching C=O	1480-1300 cm ⁻¹ bending C-H	1300-900 cm ⁻¹ stretching C-O
AC4	3400, 3253		1655	1383	1094

Tabella 6 – Picchi di assorbimento presenti nello spettro del campione idrolizzato

2.2.1.3.3 Analisi termica

Sono stati sottoposti ad analisi termica i campioni che presentavano gli spettri FTIR più significativi sia in acetato di etile, sia in acqua, e che erano presenti in maggiore quantità, ovvero i campioni A11a e AC4.

In Figura 30 e Figura 31 si possono osservare i tracciati relativi al campione A11a, mentre in Figura 32 e Figura 33 quelli relativi al campione AC4.

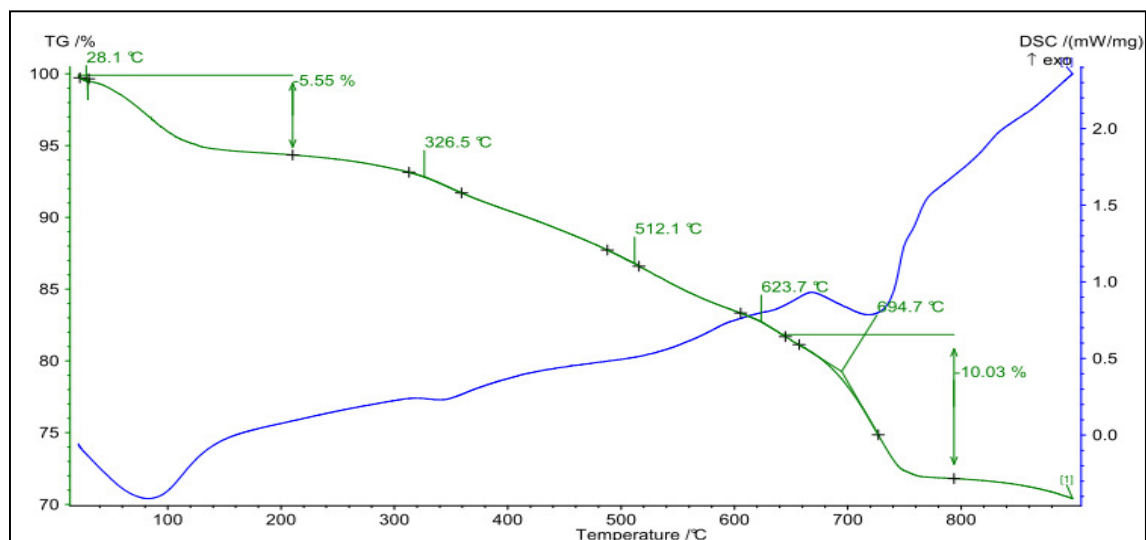


Figura 30 – Termogramma del campione A11a
*Sotto i 200°C si osserva la perdita di acqua assorbita.
Tra i 200 ed i 600°C la perdita di peso per decomposizione di sostanze organiche.
A circa 700°C la decomposizione dei carbonati.*

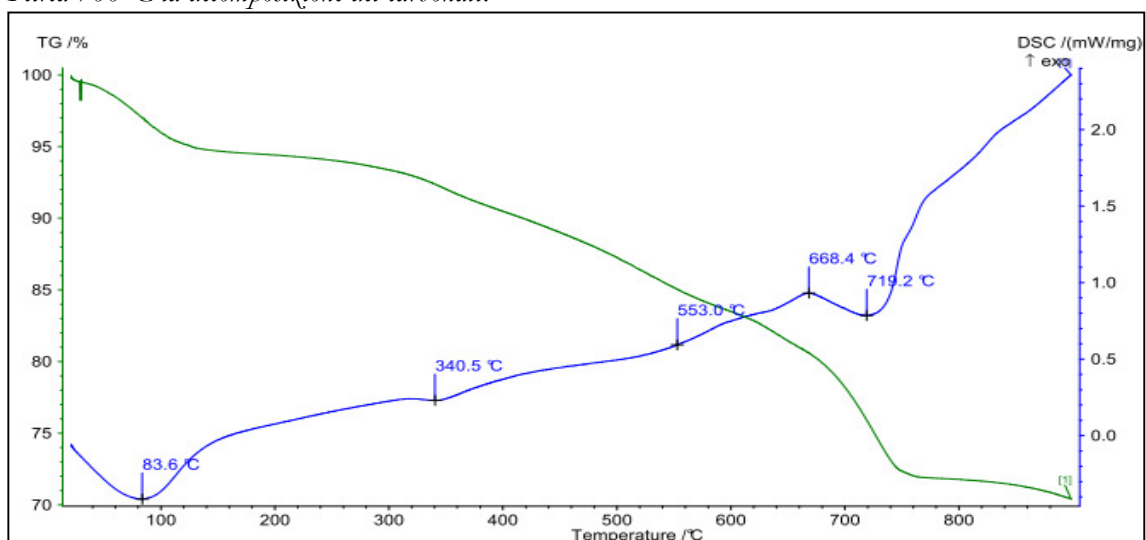


Figura 31 – Curva DSC del campione A11a
*Il picco a circa 83.6°C corrisponde alla perdita di acqua assorbita.
I picchi a 340.5 e 553.0°C corrispondono alla decomposizione di sostanze organiche.
Il picco a 719.2°C corrisponde alla decomposizione dei carbonati.*

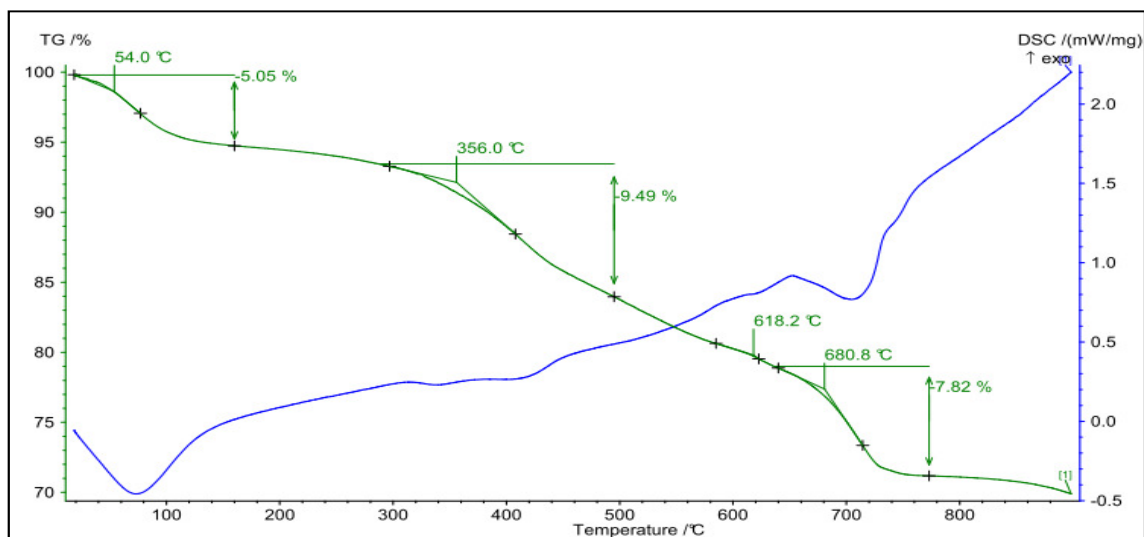


Figura 32 – Termogramma del campione AC4
 Sotto i 200°C si osserva la perdita di acqua assorbita.
 Tra i 200 ed i 600°C la perdita di peso per decomposizione di sostanze organiche.
 A circa 700°C la decomposizione dei carbonati.

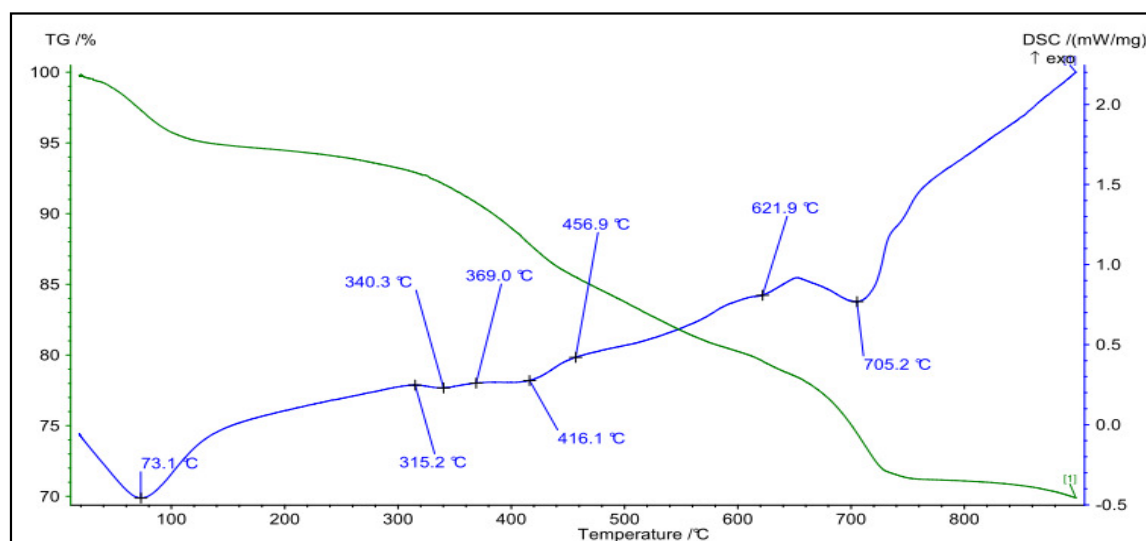


Figura 33 – Curva DSC del campione AC4
 Il picco a 73.1°C corrisponde alla perdita di acqua assorbita.
 I picchi a 315.2, 340.3, 369.0, 416.1 e 456.9°C corrispondono alla decomposizione di sostanze organiche.
 Il picco a 705.2°C corrisponde alla decomposizione dei carbonati.

2.2.1.3.4 Ipotesi sulla natura dell'additivo organico

In base alla solubilità in solventi polari ed ai picchi presenti negli spettri relativi alle estrazioni con acqua ed acetato di etile si è ipotizzata la natura polisaccaridica delle sostanze organiche presenti nei campioni.

In Tabella 7 sono riportate le tipiche bande di assorbimento di alcune classi di materiali naturali [Derrick M. , 1989]. Tipicamente, gli stretching OH si trovano come bande larghe intorno a 3400 cm^{-1} , gli stretching di metile e metilene nella regione $2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, le bande del carbonile nella zona $1690\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$. Le bande nella regione del *fingerprint*, sotto a 1800 cm^{-1} , sono dovute a *wagging* e *bending* dei gruppi C-H, C-O e C-C, tipici di ogni molecola.

MATERIALE	RESINE VEGETALI	RESINE DA INSETTI	OLI	CERE	GOMME
BANDE DI ASSORBIMENTO (cm^{-1})	2930-2958	2920-2934	2926-2928	2955-2957	-
	2865-2875	-	-	2918-2920	2926-2936
	-	-	2855-2857	2849-2851	-
	-	1730-1738	1740-1747	(1736-1742)*	-
	1695-1715	1716-1722	-	-	1616-1645
	-	-	-	1472-1475	-
	1448-1467	1466	1462-1464	1464-1466	-
	-	1414-1416	-	-	1423-1440
	1382-1387	1377-1381	-	-	1385
	-	1251-1254	1238-1244	-	1220-1240
	1178-1184	1161-1176	1159-1167	(1171-1184)*	-
	-	1112-1113	-	-	-
	1078-1092	-	1097-1099	-	1068-1078
	1028-1038	-	-	-	-
-	945	-	729-731	-	
887-897	928-932	721-727	719-721	-	
CLASSE	Terpenoidi	Poliidrossi acidi	Trigliceridi	Idrocarburi a catena lunga	Polisaccaridi

Tabella 7 – Bande di assorbimento caratteristiche di alcune classi di sostanze naturali

[Derrick, 1989]

* = presente solo nelle cere contenenti esteri, come la cera d'api

Nei carboidrati, in particolare, i picchi sono generalmente assegnati come si può vedere in Tabella 8 [Cui, et al., 2007].

NUMERO D'ONDA (cm ⁻¹)	ASSEGNAZIONE	INTENSITÀ
3600-2500	Stretching O-H	largo e forte
3000-2800	Stretching C-H, simmetrico e asimmetrico	affilato, a volte doppio o sovrapposto con O-H
1630-1600	Stretching asimmetrico COO-	forte
1400	Stretching simmetrico COO-	debole
1380	Bending C-H	debole
1300-1000	Stretching C=O	debole
1200-900	Fingerprint dei carboidrati	forte
830-500	Vibrazione simmetrica e asimmetrica anelli CCO, COC	debole

Tabella 8 – Assegnazione delle bande di assorbimento dei carboidrati [Cui, et al., 2007]

I polisaccaridi mostrano, quindi, due bande forti e larghe a 1080 cm⁻¹ (C-O) e a 3300 cm⁻¹ (O-H), tipicamente di uguale intensità [Derrick, et al., 1999]. Gli stretching C-H tendono ad essere deboli e poco risolti. Tutti i polisaccaridi contengono anche una banda moderatamente forte a 1620 cm⁻¹, parzialmente associata con acqua legata intramolecolarmente e parzialmente al gruppo carbossile; alcune gomme hanno anche una banda a 1735 cm⁻¹ associata ad esteri.

Negli spettri dei campioni estratti in acetato di etile ed acqua, invece, alcuni dei picchi caratteristici dei carboidrati possono risultare nascosti dalla persistenza di tracce di calcite, quarzo e silicati, ma la maggior parte delle bande tipiche sono ben visibili. Lo spettro del campione idrolizzato presenta gli stessi picchi dei campioni non idrolizzati e conferma quindi la natura polisaccaridica dell'additivo in esame, anche se risultano mancanti molti dei picchi meno intensi.

Dall'analisi della letteratura, è inoltre stato possibile formulare un'ulteriore ipotesi: l'identificazione dei polisaccaridi presenti come gomma arabica.

La gomma arabica appartiene alla famiglia delle “gomme idrosolubili”, un gruppo di sostanze derivate dalle piante, con la proprietà di formare adesivi viscosi, gelatine o paste per assorbimento o dispersione in acqua e di essere invece pressoché insolubili in oli essiccanti e solventi organici [Mantell, 1949] [Gettens, et al., 1966] [Mills, et al., 2003]. Si differenziano dalle resine, che a volte sono chiamate con lo stesso nome, e da gelatine, colle e proteine, che formano soluzioni mucillaginose simili, per il fatto che queste contengono abbondante azoto, mentre le gomme ne sono generalmente povere. Le gomme sono, in generale, miscele

complesse di cellulosa, amidi, zuccheri e cationi quali calcio, magnesio e potassio; alcune di esse hanno una componente proteica. Le piante producono questi essudati come presidio naturale di difesa, per sigillare ferite nella corteccia che potrebbero portare a infezioni o disidratazioni dell'organismo [Renard, et al., 2006]. La soluzione acquosa secca a contatto con aria e luce solare, a formare gocce dure e vetrose che possono essere facilmente raccolte. Le gomme si degradano per idrolisi e sono soggette a biodeterioramento, sono insolubili in alcool, se scaldate non si sciolgono ma carbonizzano.

Tra queste gomme, la gomma arabica risulta completamente solubile in acqua, in cui forma soluzioni colloidali trasparenti. Essa è costituita dagli essudati del tronco e dei rami di molte specie di Acacia e viene raccolta ed utilizzata fin dall'antichità [Mantell, 1949], addirittura fino a 5000 anni fa. Circa 400 specie di Acacia sono distribuite in buona parte dell'Africa Settentrionale, ma anche in Iran, India ed Australia, America Centrale e del Sud. In generale, le diverse varietà di gomma arabica commercialmente diffuse provengono oggi dal Sudan, dalla Nigeria, dal Ciad, dal Mali, dal Senegal e dalle aree limitrofe. Il termine "arabica" derivava dal fatto che gli Arabi raccoglievano la gomma proveniente dalle regioni di produzione e la esportavano poi in Europa.

La composizione della gomma arabica è variabile a seconda della specie di Acacia impiegata (ad esempio, Acacia Senegal e Acacia Seyal, comunemente utilizzate per la produzione del prodotto commerciale), della varietà della pianta, della sua età, dalle condizioni climatiche, dal suolo su cui è cresciuta, dal sito di raccolta sull'albero [Mocak, et al., 1998] [Verbeken, et al., 2003]. Non c'è quindi da stupirsi del fatto che ancora oggi non sia del tutto nota in maniera univoca. In generale, può essere definita come un polisaccaride complesso ramificato, neutro o leggermente acido, ottenuto come sale misto di calcio, magnesio e potassio [Verbeken, et al., 2003]. È ormai assodato, però, che essa presenta dei residui di ramnosio attaccati ad unità di acido glucuronico, a loro volta legati ad unità di galattosio, così come piccole quantità di arabinofuranosio [Street, et al., 1983]. Più in dettaglio, la gomma arabica dovrebbe essere costituita da un polisaccaride altamente ramificato, composto da una catena principale di unità di 1,3-linked- β -D-galattopiranosio; le catene laterali sono costituite da due a cinque unità di 1,3-linked- β -D-galattopiranosio, legate alla catena principale da legami 1,6 [Renard, et al., 2006]. Sia la catena principale, sia quelle laterali contengono unità di galattosio (35-45%), arabinosio (25-45%), ramnosio (4-13%) e acidi glucuronici (6-15%) [Osman, et al., 1993].

In totale, la gomma arabica dovrebbe essere composta da 64 subunità ramificate di 1,3-linked-omogalattano, ognuna di massa molecolare 8000, disposte simmetricamente [Renard, et al., 2006]. La gomma arabica, inoltre, contiene anche una frazione proteica (circa il 2% in peso)

ad alto peso molecolare, descritta come un complesso proteico di arabinogalattano, e una frazione a basso peso molecolare povera di proteine. Una terza frazione, minoritaria, dovrebbe essere costituita da uno o due glicoproteine. In generale, gli amminoacidi più abbondanti nelle proteine della gomma arabica dovrebbero essere idrossiprolina, serina e acido aspartico.

L'ipotesi della presenza di questa sostanza è stata formulata in base alla ripetuta presenza di picchi nella regione intorno a 1070 cm^{-1} (associati alla presenza di tracce di silicati, ma che in assenza di altri picchi caratteristici possono essere assegnati alla sostanza organica). È stato riscontrato come le bande relative a β -(1 \rightarrow 6) e β -(1 \rightarrow 3)-linked-galattano, unità base della gomma arabica, cadano nell'intervallo $1078\text{-}1072\text{ cm}^{-1}$ [Renard, et al., 2006]. Inoltre, sono visibili (anche se a volte mascherate dal segnale della calcite, difficile da eliminare completamente) le bande a 1420 e 1454 cm^{-1} relative agli stretching asimmetrici di COO^- . I polipeptidi presenti nella gomma arabica dovrebbero inoltre dare segnali nella regione delle ammidi primarie, tra 1600 e 1650 cm^{-1} , dove però spesso si ritrova la banda del carbonile, e delle ammidi secondarie, tra 1540 e 1550 cm^{-1} , effettivamente visibile come picco molto debole negli spettri di alcuni campioni. Infine, altri picchi a circa 670 cm^{-1} corrispondono alle deformazioni fuori dal piano dei gruppi OH. Uno studio sull'invecchiamento accelerato della gomma arabica ha inoltre evidenziato la comparsa di un assorbimento a circa 1730 cm^{-1} , per formazione di nuove funzionalità carboniliche in seguito ad ossidazione, mentre il resto dello spettro si mantiene sostanzialmente invariato [Caruso, 2006]. Alcuni degli spettri registrati mostrano deboli picchi anche in questa regione.

Per quanto riguarda l'analisi termica, il campione non ha subito estrazione, quindi le curve ottenute si riferiscono all'intero campione, costituito in gran parte da calcite, feldspati, fillosilicati, in cui l'additivo organico è presente solamente come traccia. Per questo motivo, non è sicuramente possibile attribuire in maniera univoca i segnali alla sostanza organica.

In letteratura è riportato come i tracciati DSC tipici per le gomme naturali presentino un primo picco endotermico nel *range* di temperatura $63\text{-}134^\circ\text{C}$, associati alla perdita di acqua ed un secondo picco esotermico intorno a 300°C , seguito da uno o più altri deboli picchi esotermici, generalmente legati a reazioni di disidratazione, depolimerizzazione e decomposizione pirolitica [Zohuriaan, et al., 2004]. Per quanto riguarda la gomma arabica, questa mostra un picco endotermico a circa 93°C , uno esotermico a 323°C e altri due debolissimi a 394 e 492°C .

In termogravimetria, quasi tutte le gomme mostrano una perdita iniziale di acqua ed una successiva decomposizione sopra i 200°C . La gomma arabica presenta una prima perdita di peso

nel *range* di temperatura tra 33 e 165°C, con un picco in DTG a circa 75°C. Il secondo stadio si osserva invece tra 223 e 377°C, con picco DTG a 316°C.

Le curve ottenute mostrano dei segnali nelle regioni indicate che potrebbero confermare ulteriormente l'ipotesi della presenza di sostanze polisaccaridiche, anche se non permettono di trarre conclusioni veramente significative per i motivi precedentemente esposti.

2.2.1.4 Conclusioni

L'analisi dei campioni provenienti dall'Arsenale di Amalfi ha richiesto la messa a punto di una metodica di estrazione della componente organica presente nelle malte e successiva analisi mediante Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier. A tale proposito, sono stati ottimizzati quantità di campione e di solvente, tempi e metodi di estrazione, in modo da ottenere i risultati migliori con la minima quantità di campione possibile.

La procedura ottimizzata è poi stata applicata a tutti i campioni che, in uno studio precedente, avevano evidenziato la presenza di picchi riconducibili a sostanze organiche negli spettri FTIR sulle polveri. L'utilizzo per le estrazioni di solventi organici a diverse polarità ha permesso di formulare una prima ipotesi sulla natura delle sostanze impiegate come additivo. La successiva interpretazione degli spettri FTIR ha rafforzato questa ipotesi, ovvero la presenza di additivi di natura polisaccaridica. In particolare, i segnali ottenuti hanno portato a ipotizzare l'utilizzo di gomma arabica, che potrà essere confermato solamente con future analisi più mirate, quali la GC-MS.

In conclusione, la procedura di estrazione per campioni di malta ottimizzata può costituire un metodo valido per uno *screening* rapido e semplice per l'individuazione della famiglia di sostanze organiche impiegate come additivi, indirizzando e velocizzando quindi le successive analisi più approfondite.

2.2.2 IL CASTRUM DI LAINO INTELVI

2.2.2.1 Introduzione

A partire dal 1996 gli archeologi del Museo Civico di Como hanno iniziato delle campagne di scavi, che continuano ora a cadenza annuale, presso Laino, in Val d'Intelvi, portando alla luce resti di un *Castrum* altomedievale. L'insediamento si trova su un piano situato quasi in cima alla collinetta (a cavallo tra le valli solcate dai torrenti Telo e Lirone) su cui sorge la chiesa di San Vittore, in una zona quasi inaccessibile a causa delle pareti molto ripide. L'insediamento, databile intorno alla prima metà del VI secolo, sorge su un piano quasi in cima alla ripida collina.

La presenza di un insediamento in questa zona, sulla collina, era già nota perché indicata da documenti di archivio e da ritrovamenti di reperti riconducibili ad una presenza umana [Nobile De Agostini I. , 2001]. Nel 1908 furono rinvenuti un teschio con un paio di orecchini a cestello in oro databili alla fine del VI - prima metà del VII secolo, e una lama in ferro da 43 cm, con evidenti segni di corrosione e priva dell'impugnatura [Nobile De Agostini I. , 2001]. Quattro anni dopo, durante alcuni lavori di consolidamento della chiesa, furono rinvenute due sepolture, mentre altre armi furono ritrovate presso il "Dosso della Forca", poco distante dal *Castrum* [AA.VV., 1998]. Ad ulteriore conferma della presenza di un insediamento, c'è una lapide (Figura 34) conservata nel Museo Civico di Como, attribuita al suddiacono Marcelliano e datata 556 d.C., la quale fa esplicito riferimento ad una costruzione fortificata. La lapide si trovava murata all'ingresso della Chiesa di San Vittore e riporta questo testo:

“HIC REQUIESCIT IN PACE FAMVLS
XRTI MARCELLIANVS VR SVBDIAC
SCE MEDIOL ECCL QVI VIXIT IN HOC
SECVLO ANN PL M LV DEP SVB D V
KAL MAI ANN XV PC BASILI VC INDIC
QVARTA IPSE ETIAM SVA INDVSTRIA ET
LABVRE NEC SINE MAXIMA EXPENSA HVNC
CASTRVM FVNDABIT”

Ovvero:

*“Di buona memoria
Qui riposa in pace il servo di
Cristo Marcelliano venerabile
Suddiacono della Santa Chiesa di Milano,
che visse in questo secolo circa 55 anni,
deposto il giorno 26 aprile dell'anno 15°
dopo il consolato di Basilio uomo chiarissimo,
nell'indizione quarta.
Egli stesso anche con la sua industria e lavoro
Non senza grande spesa
Questo castello fondò.”*

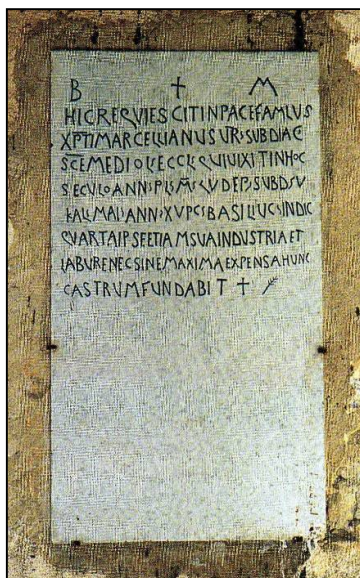


Figura 34 – Copia della lapide visibile all'ingresso della Chiesa di San Vittore
[S. Vittore. Ricerca storica ed archeologica svolta in occasione del 1° Palio delle Contrade giugno-luglio 1996]

L'ipotesi è che quando nel 568 i Longobardi conquistarono l'Isola Comacina, il preesistente Castello di Laino divenne presto un loro sito, all'interno delle reti di fortificazione e delle vie di comunicazione tra Lario e Ceresio [Pensa, 1983]. In questo contesto, il castello di Laino, aveva una posizione ideale per captare segnalazioni dalle rive settentrionali del Ceresio italiano e dai sovrastanti villaggi, e avrebbe avuto il compito di bloccare ad eventuali nemici la strada che sale da Osteno, proteggendo così anche quella diretta a Ponna.

Le notizie successive sul *Castrum* di Laino risalgono alla guerra tra Como e Milano, dal 1118 al 1127, quando quasi tutto il Ceresio era schierato dalla parte di Milano. È probabile che un coinvolgimento di Laino nella guerra abbia portato a saccheggi e distruzioni, come avvenne nelle vicinanze.

Dopo l'ascesa al trono di Federico II di Svevia, la lotta tra Impero, Papato e Comuni coinvolse anche la Val d'Intelvi, feudo della famiglia ghibellina dei Camuzzi, che fecero costruire un castello in località La Torre a Castiglione. I Camuzzi concessero alla famiglia Trivulzio il possesso di Laino e del castello che sorgeva sul dosso di San Vittore. Fu proprio la famiglia dei Trivulzio a programmare la ricostruzione del *Castrum* e la loro proprietà del Castello nel XIII secolo era attestata anche da una lapide nella chiesa sovrastante [Conti, 1896].

Gli scontri tra i guelfi, rappresentati a Como dai Vittani, e i ghibellini (la famiglia dei Rusca), continuarono fino al XV secolo e ciò fu causa del sorgere di nuovi castelli o del riutilizzo di quelli già esistenti. A ciò si deve probabilmente anche una seconda ricostruzione della rocca di

San Vittore, “*forse cadente per vetustà*”, che si verificò nel XV secolo proprio ad opera di Franchino Rusca, signore di Osteno e conte della Val d’Intelvi [Conti, 1896].

Tutti gli eventi militari che si susseguirono durante il XV secolo comportarono il transito di numerose milizie mercenarie con conseguente diffusione di pestilenze, [AA.VV., 1998]. Testimonianze orali sopravvissute tra i lainesi vorrebbero che durante la peste del 1476 gli abitanti dei dintorni peregrinassero al castello per scongiurare il flagello della peste, trasformandolo in una sorta di lazzaretto.

Dopo la morte del conte Ercole Rusca, il 30 dicembre del 1570, che non lasciò eredi, il feudo venne donato da re Filippo II a Giovanni Marliani, nel 1583 e rimase ai suoi discendenti fino al 1713, anno della vendita a Pietro Francesco Riva Andreotti, i cui eredi ne rimasero padroni per circa un secolo. La Val d’Intelvi subì poi le dominazioni napoleonica e austriaca, ma nel corso dei secoli le tracce del Castello di Laino, a parte il toponimo ancora in uso, andarono perdute.

La storia del *Castrum* racconta quindi di diversi passaggi di proprietà, ricostruzioni, rimaneggiamenti, cambi di destinazioni d’uso, tutti testimoniati dalle caratteristiche delle strutture rinvenute dagli archeologi.

In Figura 35 è riportata la planimetria del sito, con la mappa degli ambienti rinvenuti.

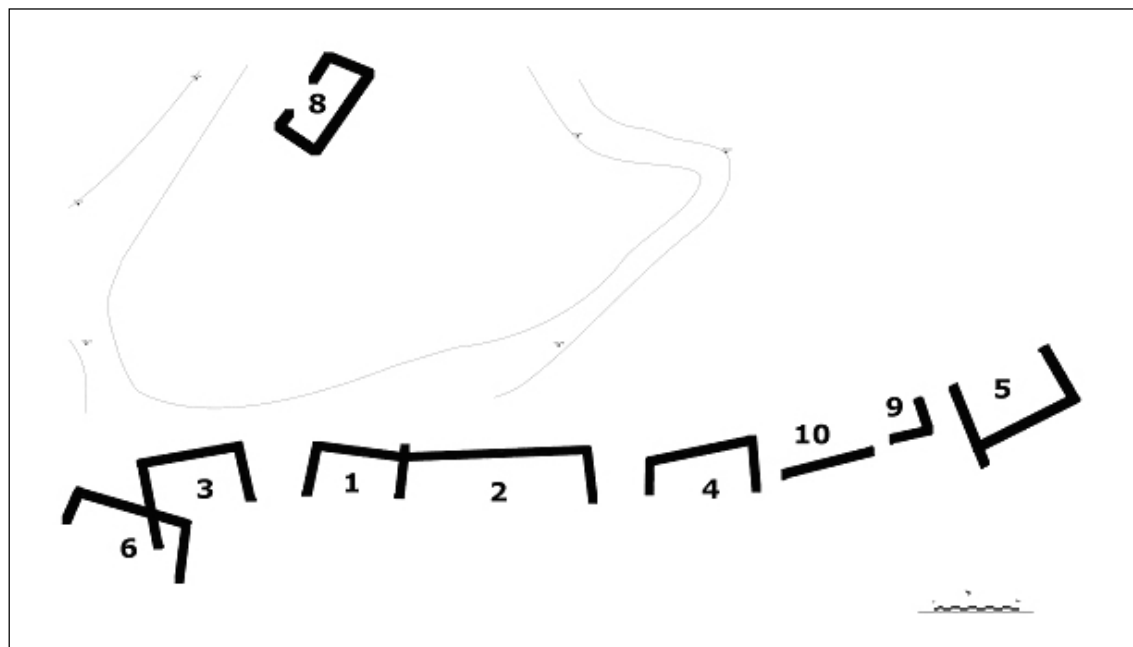


Figura 35 – Planimetria degli ambienti rinvenuti

In Figura 36 è possibile vedere la posizione del sito sulla collina di San Vittore.



Figura 36 – La zona degli scavi

I primi ambienti individuati sono stati 6, cinque (n°1-5) dei quali posti in direzione nord-sud sul piano che guarda verso ovest, mentre il sesto (n°8) sul lato settentrionale della collina. Tutte le strutture sono disposte in modo da sfruttare al massimo il poco spazio disponibile; i muri sono spesso realizzati senza troppa cura nella scelta e nella posa delle pietre, con poca malta e, comunque, con leganti molto poveri, quasi costruzioni a secco.

L'ipotesi archeologica prevede che la prima fase costruttiva corrisponda all'edificazione degli ambienti 3 e 5, collocati alle due estremità della fascia pianeggiante.

L'ambiente n°3 (Figura 37), mostra marcate differenze rispetto agli altri: le pietre sembrano scelte con cura, sono di dimensioni medie, squadrate, disposte con ordine e legate da abbondante e ricca malta. In alcuni punti sembra addirittura esserci una cura nella disposizione delle pietre per creare degli effetti cromatici decorativi: materiali calcarei grigi si alternano a materiali tufacei giallastri. I reperti rinvenuti in strato sembrano documentare che questo ambiente sia collocabile alla prima età altomedievale. Nel corso degli scavi è stato possibile appurare che questo spazio aveva la funzione di cisterna. Le sue superfici interne erano infatti accuratamente rivestite da malta idraulica, ancora in parte presente.



Figura 37 – Scavo dell'ambiente numero 3

Le stesse considerazioni possono essere ripetute per una porzione della parete sud dell'ambiente 5, che presenta la stessa accurata tecnica di costruzione: si è ipotizzato quindi un rapporto di contemporaneità tra questi primi due ambienti.

Gli archeologi sono portati a pensare che, alle due fasi principali di costruzione, si possano aggiungere anche delle fasi d'uso intermedie, corrispondenti a rimaneggiamenti degli ambienti già esistenti.

La seconda fase ha probabilmente visto la costruzione degli ambienti 1 e 4 e la sistemazione dell'ambiente 5, i cui lati ovest, nord e sud (in parte) presentano la stessa tecnica muraria. Nella terza fase ci sono state delle trasformazioni negli ambienti già costruiti: nello spazio 1 (Figura 38) è stato innalzato un muro per ridurre le dimensioni e destinare una parte dell'ambiente ad area aperta, come prosecuzione di un cortile ottenuto riciclando come piano di calpestio la parete sud dell'ambiente 3, crollata verso l'esterno. Probabilmente nello stesso periodo si è avuta la costruzione dell'ambiente 2 (Figura 39), addossato al lato sud dell'ambiente 1, di dimensioni molto più grandi degli ambienti precedenti. Il muro che ne delimita il lato lungo misura 10.5 m ed è realizzato a sacco, con andamento piuttosto irregolare.



Figura 38 – Scavo dell'ambiente numero 1



Figura 39 – Scavi degli ambienti numero 2 e 4

L'ambiente 6 sembra essere una struttura difensiva d'epoca basso medievale. Questa costruzione, insistente sopra l'angolo ovest dell'ambiente 3, venne edificata quando ormai gli edifici riferibili al *Castrum* altomedievale erano crollati. Lo scavo effettuato al suo interno ha permesso di individuare una canaletta realizzata in pietre disposte a creare la conduttura che si inserisce nel perimetrale nord-ovest della cisterna.

L'ambiente 8 presenta una forma leggermente trapezoidale e murature in pietre legate da scarsa malta biancastra a grossi inclusi. Un lato lungo e un tratto di quello corto sono costituiti nella parte inferiore dalla roccia stessa, integrata poi dalla muratura a completare la parete. Non si è conservato il piano d'uso, presumibilmente in terra battuta, ma la roccia sottostante mostra evidenti segni del suo sfruttamento per la cavatura di materiale da costruzione. Questo ambiente, distante dagli altri e privo di reperti, non è per ora databile rispetto al resto dell'insediamento.

Successive campagne di scavo hanno portato alla luce gli ambienti 9 e 10, di cui è stato possibile rintracciare solo parte dei perimetrali a causa della vegetazione, che non consente di effettuare uno scavo in estensione. La loro individuazione, tuttavia, ha permesso di ricostruire lo sviluppo del piano edilizio lungo la stretta fascia pianeggiante che si sviluppa sul fianco sud-occidentale della collina in senso Nord Ovest - Sud Est [Nobile De Agostini I. , 2000] [Nobile De Agostini I. , 2001] [Nobile De Agostini I. , 2005]. Sono inoltre state rinvenute una porzione di cinta muraria ed una torre semicircolare.

2.2.2.2 Materiali e metodi

2.2.2.2.1 Campionamento

I campioni di malta sono stati prelevati in occasione di diverse campagne di scavo eseguite dagli archeologi dei Musei Civici di Como.

Tutto il materiale raccolto è stato inventariato e riposto in appositi contenitori per evitare contaminazioni, fino al momento dell'analisi.

In Tabella 9 sono riportati i campioni analizzati con le relative caratteristiche: numerosi altri erano già stati caratterizzati in occasione di precedenti lavori di tesi.

CAMPIONE	ANNO DI SCAVO	POSIZIONE	DESCRIZIONE
US102	1996	zona ambiente 1	strato di crollo
US 1036 BIANCO	2002	ambiente 6	strato di malta
US 1036 GRIGIO	2002	ambiente 6	strato di malta
US 1199	2005	zona antistante l'ambiente 2	struttura di terrazzamento
US 1209	2006	zona antistante l'ambiente 2	crollo di struttura muraria
US 1210	2006	zona antistante l'ambiente 2	muro di delimitazione di una struttura quadrangolare
Terra US 1210	2006	zona antistante l'ambiente 2	campione di terreno
US 1211	2006	zona antistante l'ambiente 2	muro di delimitazione di una struttura quadrangolare
US 1213	2006	zona antistante l'ambiente 2	crollo delle strutture dell'ambiente 2
US1214	2006	zona antistante l'ambiente 2	riempimento (di età moderna?)
US1218	2006	zona antistante l'ambiente 2	crollo
US 1219	2006	zona antistante l'ambiente 2	muro di delimitazione di una struttura quadrangolare
ESEDRA	Non scavata	zona a N-O dell'ambiente 6	struttura semicircolare conservata in alzato

Tabella 9 – Campioni prelevati dagli scavi e relative caratteristiche

Come si può vedere, si tratta in gran parte di campioni provenienti da recenti campagne di scavo. A questi si aggiungono campioni che, durante i precedenti lavori di tesi, avevano mostrato

delle particolarità. Ad esempio, il campione US 1036 presentava un'evidente disomogeneità visiva, con differenze morfologiche e cromatiche, pertanto si è deciso di svolgere separatamente delle indagini sulla parte "bianca" e su quella "grigia", per indagare sulla natura delle suddette difformità. Da ciascuna delle due porzioni del campione è stata dunque ricavata una quantità di polvere sufficiente all'esecuzione delle analisi previste, dando origine a due nuovi campioni indipendenti: US 1036 bianco e US 1036 grigio.

Il campione Terra US 1210, invece, è l'unico non costituito da malta: si tratta di un campione di terriccio prelevato in prossimità delle strutture murarie, su cui si è stabilito di eseguire le medesime analisi eseguite sugli altri campioni per verificare se la malta sia stata contaminata dal materiale in cui era completamente interrata fino al momento dello scavo.

2.2.2.2.2 Pretrattamento dei campioni

I campioni di malta sono stati macinati finemente con mortaio e pestello d'agata, in modo da ottenere una polvere più fine ed omogenea possibile, eliminando ogni grumo residuo. Il mortaio, i contenitori, le spatole e tutti gli strumenti utilizzati per il trasferimento di materiale sono stati accuratamente puliti con acetone o etanolo prima dell'uso e prima che entrassero in contatto con un nuovo campione, al fine di evitare contaminazioni.

2.2.2.2.3 Estrazione con solventi

Alcuni campioni che presentavano negli spettri FTIR dei segnali riconducibili a composti organici sono stati sottoposti ad estrazione con solvente, seguendo la metodica messa a punto nell'ambito del caso studio dell'Arsenale di Amalfi (cfr 2.2.1.2.3).

Per ognuno dei campioni selezionati sono stati prelevati 50 mg di polvere e trasferiti in provetta di vetro da centrifuga per essere estratti con 0.5 ml di solvente. Le provette contenenti i campioni ed il solvente sono state lasciate in bagno a ultrasuoni per 15 minuti per agevolare l'estrazione, poi centrifugate per 3 minuti circa a 3000 giri, in modo che la polvere non disciolta nel solvente si depositasse sul fondo. Dopo una prima fase di centrifugazione, si è travasata la parte liquida in una nuova provetta e si è proceduto ad una nuova centrifugazione, al fine di facilitare le operazioni di aspirazione del liquido evitando il più possibile la parte polverulenta, che in questo modo viene per gran parte eliminata. Questo è necessario perché ci si aspetta che il materiale organico di cui si vuole determinare la natura sia presente in concentrazioni molto inferiori rispetto al legante e all'aggregato, che potrebbero quindi nascondere i picchi. Il liquido

estratto è stato poi deposto su una finestra di NaCl, utilizzando una pipetta Pasteur e l'analisi FTIR è stata eseguita dopo aver lasciato evaporare il solvente dalla cella.

Poiché ogni composto organico ha una maggiore affinità con determinati tipi di solventi, si è scelto di utilizzare solventi organici a diverse polarità, in modo da garantire uno spettro d'azione più completo e da consentire il confronto dei risultati ottenuti con ciascun solvente, al fine di identificare la classe di appartenenza del composto.

In questo caso sono stati utilizzati acetato di etile (Sigma-Aldrich 99.8% anidro), esano (Sigma-Aldrich Purissimo), cloruro di metilene (Sigma-Aldrich anidro >99.8%), cloroformio (Sigma-Aldrich anidro >99.8%) e miscele cloroformio-etanolo (ProLabo assoluto NormaPur).

2.2.2.2.4 Analisi in Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier

I campioni di malta polverizzata sono stati miscelati in mortaio d'agata con KBr Sigma-Aldrich FTIR *Grade* anidro. La miscela, posta in pastigliatrice, è stata sottoposta a una pressione di 6 ton/cm² per 1 minuto. Tutto il materiale per la preparazione della pastiglia è stato pulito con acetone per evitare contaminazioni tra un campione e l'altro.

Gli spettri sono stati ottenuti con uno strumento BioRad Excalibur Series FTS 3000 con detector DTGS, nell'intervallo 4000-400 cm⁻¹ con risoluzione di 4 cm⁻¹. Periodicamente è stata effettuata un'analisi del *background* il cui spettro è stato automaticamente sottratto a quelli relativi ai campioni.

2.2.2.2.5 Analisi in Diffrazione di Raggi X

I campioni polverizzati sono stati posizionati su portacampione di alluminio, in modo da formare uno strato compatto e uniforme, di spessore pari a circa 700 µm.

Le analisi sono state effettuate con un diffrattometro Bruker AXS D8 AVANCE, 40 mA, fenditure DS 1.0, AS 1.0, RS 0.2 mm, R=217.5 mm; radiazione Cu-K α , $\lambda=1.5418$ Å, monocromatore grafite pirolitica sul raggio diffratto. Geometria $\theta:\theta$; 2 θ -range 5-55°; Soller Slits 2.3°; Step Scan $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, t = 1s.

L'interpretazione dei diffrattogrammi ottenuti è avvenuta tramite confronto con database multimediali e cartacei, relativi alle fasi mineralogiche più frequentemente riscontrate in questa tipologia di campioni.

2.2.2.2.6 Analisi Termica

I campioni macinati sono stati pesati in un crogiolo di allumina tarato, su bilancia analitica Gibertini E50S.

Per l'analisi termica è stato utilizzato uno strumento NETZSCH STA 409 PC, impiegando come gas N₂ puro con flussi a 20 ml/min e 40 ml/min. Il programma di temperatura è stato impostato con una velocità di riscaldamento di 10 K/min, partendo da temperatura ambiente sino a raggiungere i 900°C.

I tracciati termogravimetrici e di calorimetria a scansione differenziale sono stati poi corretti con un file di calibrazione precedentemente registrato.

2.2.2.3 Risultati

2.2.2.3.1 Analisi precedenti

Precedenti lavori di tesi avevano sottolineato la sostanziale omogeneità di campioni provenienti da ambienti diversi.

La Diffrazione di Raggi X aveva permesso di determinare che tutti i campioni contengono, come costituente maggioritario, la calcite, accompagnata da abbondante quarzo [Durini, 2005]. Una parziale distinzione poteva essere fatta in base alla presenza o assenza di minerali quali aragonite o silicati e fillosilicati. La Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier aveva confermato i risultati delle analisi XRD. L'analisi mediante Cromatografia Ionica aveva evidenziato come le concentrazioni di anioni e cationi provenienti dai sali solubili in acqua fossero sostanzialmente omogenee e comunque molto basse, a significare un buono stato di conservazione del manufatto. Queste analisi avevano evidenziato l'omogeneità dei campioni, anche se erano emersi alcuni spunti interessanti, come la presenza in alcuni casi di aragonite. L'aragonite, infatti, è poco diffusa nei materiali lapidei riferibili alla zona geografica in esame. Essa costituisce una differente forma cristallina della calcite, che si forma in natura in condizioni di altissima pressione o di presenza di ioni coadiuvanti, quali il magnesio, e tende poi a trasformarsi nella più stabile calcite [Johannes, et al., 1971]. L'aragonite si può inoltre trovare nelle rocce come deposito fossilifero, essendo il principale costituente dei coralli e delle parti calcaree di animali marini come molluschi e crostacei [Weiner, et al., 1997]. Si può quindi ipotizzare che la presenza di aragonite in alcuni campioni sia riconducibile all'utilizzo di materiale estratto in cave differenti oppure all'estrazione nello stesso giacimento, ma da livelli del fronte di cava più fossiliferi.

In un lavoro di tesi successivo, i campioni erano stati analizzati mediante Spettrometria di Massa con sorgente al Plasma ad Accoppiamento Induttivo per la determinazione degli elementi in traccia e dei rapporti isotopici del piombo [Corti, 2007]. La conoscenza di queste informazioni fornisce una sorta di “impronta digitale” dei campioni, ne permette il confronto con campioni simili e, eventualmente, l'attribuzione ad una determinata zona di provenienza. La successiva analisi chemiometrica dei dati ottenuti aveva permesso di evidenziare la particolarità di due campioni appartenenti ad una struttura particolare (una torre) e la sostanziale omogeneità di tutti gli altri ambienti dell'insediamento. Questa conclusione non aveva destato sorpresa in quanto la Valle d'Intelvi, essendo una valle prealpina, è un ambiente piuttosto “chiuso”, e ancor più lo era

nel passato. Ci si poteva quindi ragionevolmente aspettare che le materie prime utilizzate per la costruzione, anche in periodi storici differenti, del *Castrum* provenissero tutte da cave presenti in loco, senza grandi differenze tra di loro.

2.2.2.3.2 Diffrazione di Raggi X

I diffrattogrammi dei nuovi campioni analizzati hanno confermato la sostanziale omogeneità dei materiali e delle tecniche costruttive impiegate.

In Figura 40, Figura 41, Figura 42, Figura 43e Figura 44 sono mostrati, come esempio, alcuni dei diffrattogrammi registrati: la raccolta completa è presente in Appendice Laino.

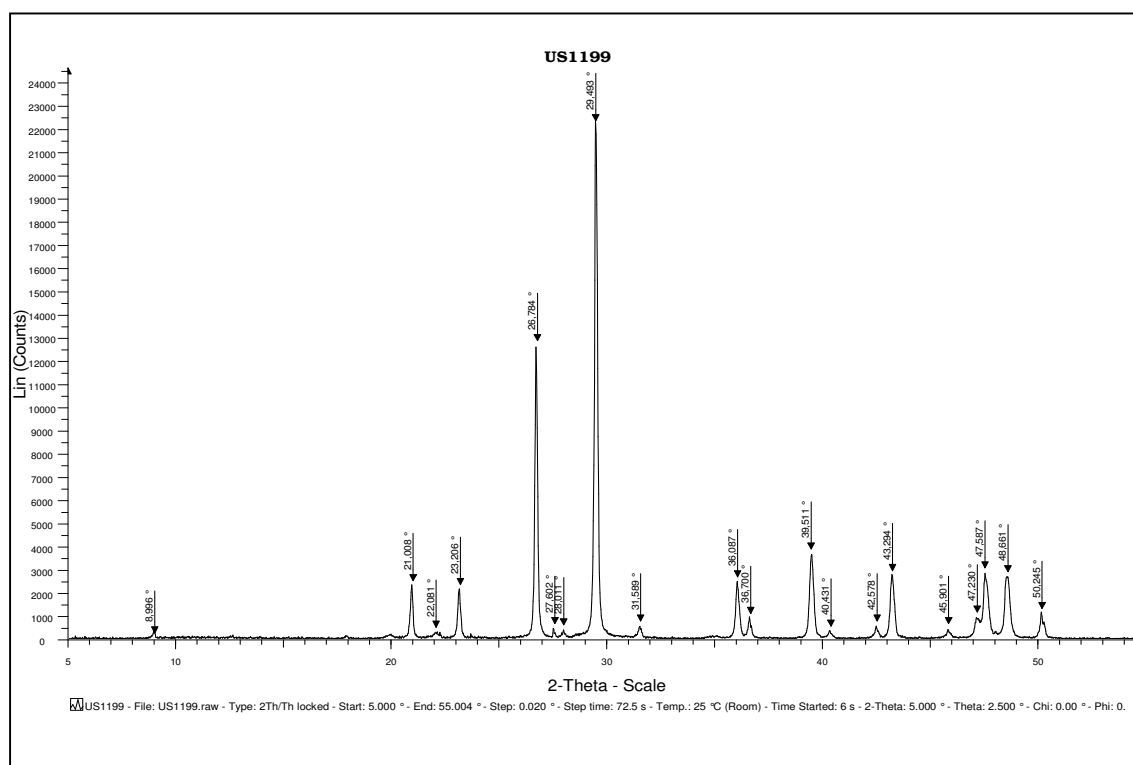


Figura 40 – Diffrattogramma del campione US 1199

Calcite: 23.206°, 29.493°, 31.589°, 36.087°, 39.511°, 43.294°, 47.230°, 47.587°, 48.661°

Quarzo: 21.008°, 26.784°, 36.700°, 40.341°, 42.578°, 45.901°, 50.245°

Fillosilicati: 8.996°

Feldspati: 27.602°

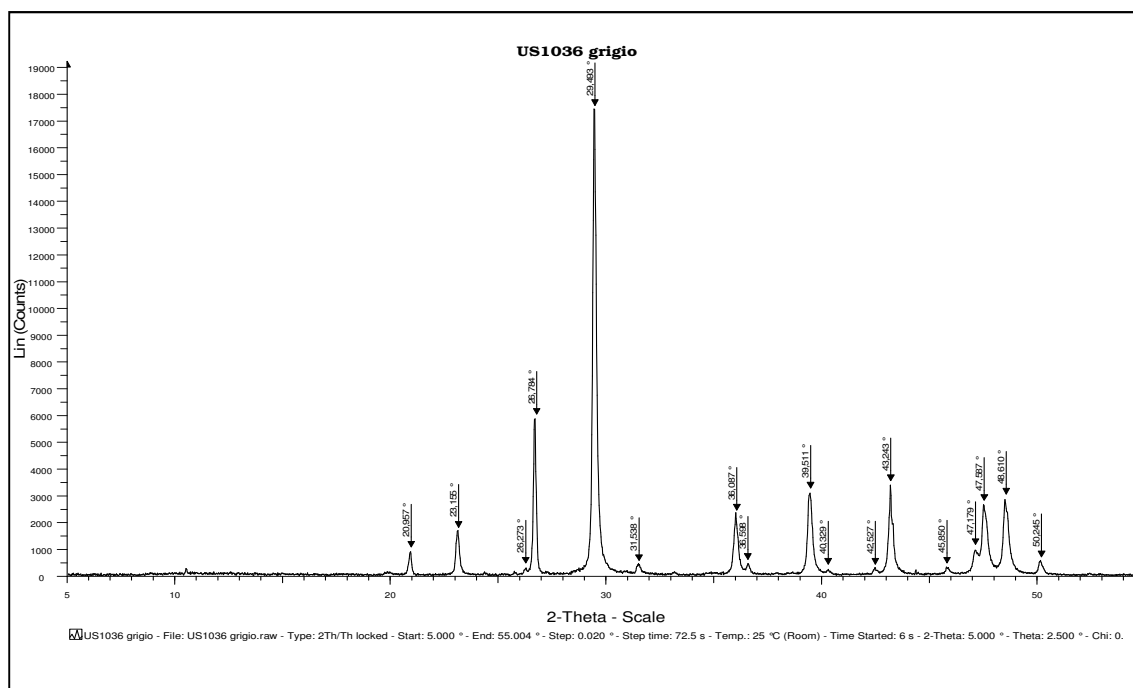


Figura 41 – Diffrattogramma del campione US 1036 grigio
Calcite: 23.155°, 29.493°, 31.538°, 36.087°, 39.511°, 43.243°, 47.179°, 47.587°, 48.610°
Quarzo: 20.957°, 26.784°, 36.598°, 40.329°, 42.527°, 45.850°
Aragonite: 26.273°

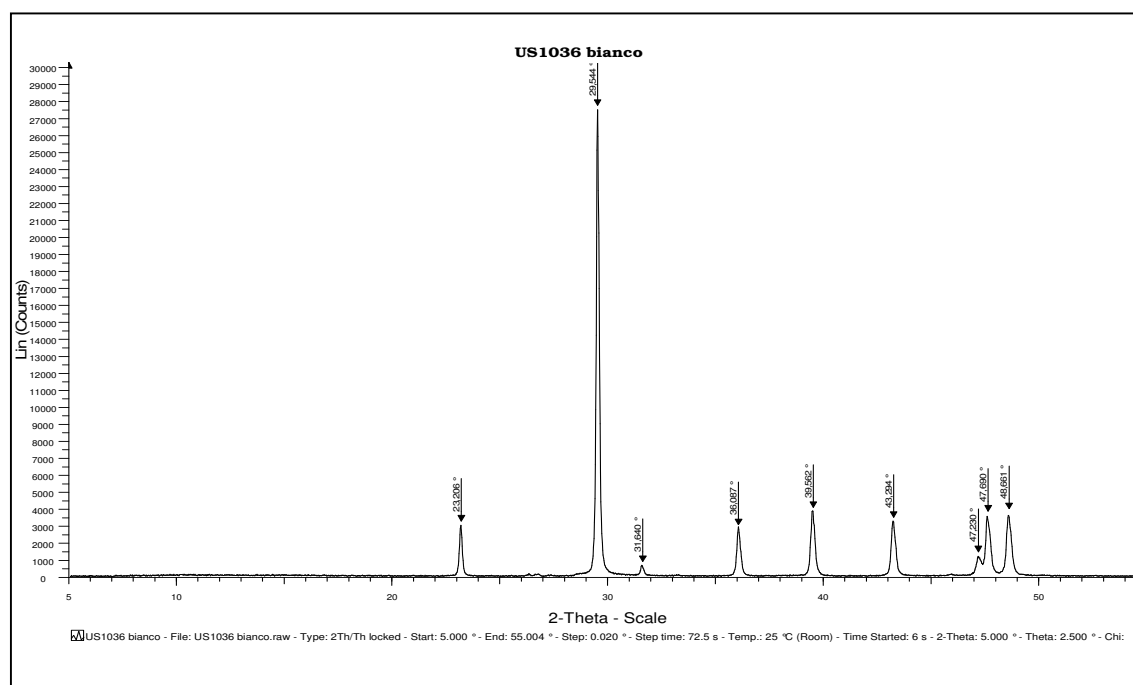


Figura 42 – Diffrattogramma del campione US 1036 bianco
Calcite: 23.206°, 29.544°, 31.640°, 36.087°, 39.562°, 43.294°, 47.230°, 47.690°, 48.661

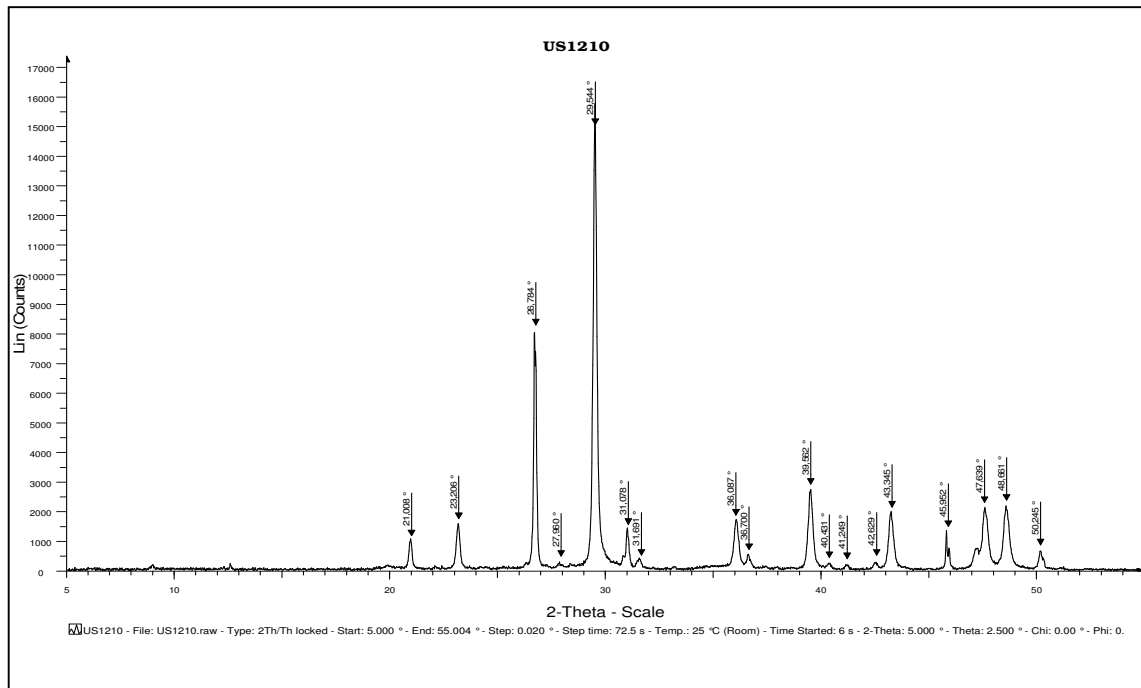


Figura 43 – Diffrattogramma del campione US1210

Calcite: 23.206°, 29.544°, 31.691°, 36.087°, 39.562°, 43.345°, 45.952°, 47.639°, 48.661°
Quarzo: 21.008°, 26.784°, 36.700°, 40.431°, 42.629°, 50.245°
Fillosilicati: 27.960°,
Dolomite: 31.078°, 41.249°

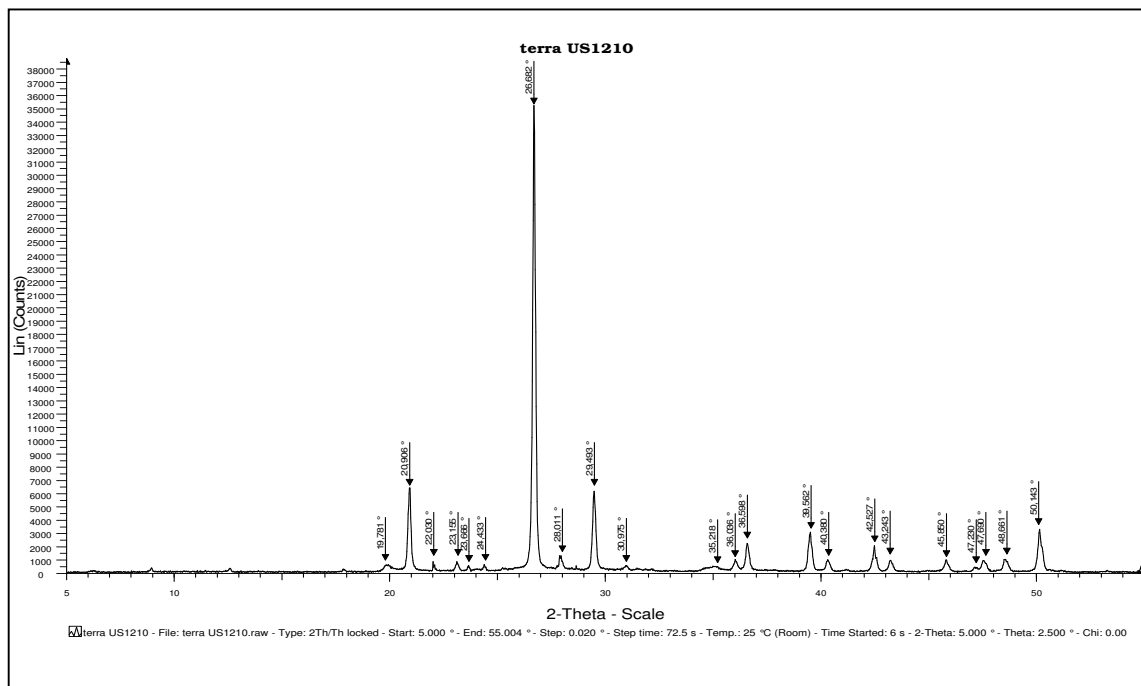


Figura 44 – Diffrattogramma del campione Terra US1210

Quarzo: 20.906°, 26.682°, 36.508°, 40.380°, 42.527°, 45.850°, 50.143°
Calcite: 23.155°, 29.493°, 36.036°, 39.562°, 43.243°, 47.690°, 48.661°
Feldspati: 22.030°, 23.666°, 24.433°, 28.011°, 30,975°, 47.230°
Fillosilicati: 19.781°, 35.218°

Per confrontare i risultati anche da un punto di vista quantitativo, dopo la normalizzazione dei dati ricavati dall'analisi strumentale, è stato possibile calcolare una stima delle abbondanze relative dei composti cristallini individuati, come riportato in Tabella 10:

	Calcite	Quarzo	Dolomite	Feldspati	Fillosilicati	Aragonite	Anfiboli
US 102	+++	++			+		
US 1036 bianco	+++						
US 1036 grigio	+++	++				+/-	
US 1199	+++	++		+/-	+/-		
US 1209	+++	++		+/-	+/-		
US 1210	+++	++	+		+/-		
Terra US 1210	++	+++		+	+/-		
US 1211	++	++	+ *		+	+/- *	+/-
US 1213	+++	+					
US1214	+++						
US1218	+++	+			+/-		
US 1219	+++	+	+/- *		+/-		
Esedra	+++	++					

Tabella 10 – Abbondanze relative dei composti cristallini individuati in XRD

Legenda: +++ molto abbondante (>40%); ++ abbondante (15-40%); + presente (3-15%); +/- scarso (<3%)

() La presenza dei composti contrassegnati da asterisco è da confermare tramite analisi di sezioni sottili.*

Si può notare come la calcite sia il componente maggioritario in tutti i campioni, tranne US 1210 Terra, l'unico campione non costituito da malta, ma da terriccio scavato in un ambiente. In quasi tutti gli altri campioni si ritrova abbondante quarzo e la presenza di fillosilicati. È interessante notare come anche in un paio di questi campioni si sia evidenziata la presenza di aragonite. I campioni US 1036 bianco e US 1036 grigio, preparati a partire dallo stesso campione che mostrava evidente disomogeneità cromatica, confermano la loro natura differente: la porzione bianca contiene esclusivamente calcite, mentre nella parte grigia sono presenti anche quarzo e aragonite. Il campione di riempimento, forse di età moderna, US 1214 presenta la particolarità di essere costituito esclusivamente da calcite.

2.2.2.3 Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier

Le analisi FTIR hanno sostanzialmente confermato i risultati dell'XRD, ovvero che il componente maggioritario di quasi tutti i campioni è la calcite, con aggiunta di quarzo e silicati.

In Figura 45, Figura 46, Figura 47, Figura 48, Figura 49 sono riportati, a titolo di esempio, alcuni degli spettri infrarossi ottenuti. Il resto degli spettri è raccolto in Appendice Laino.

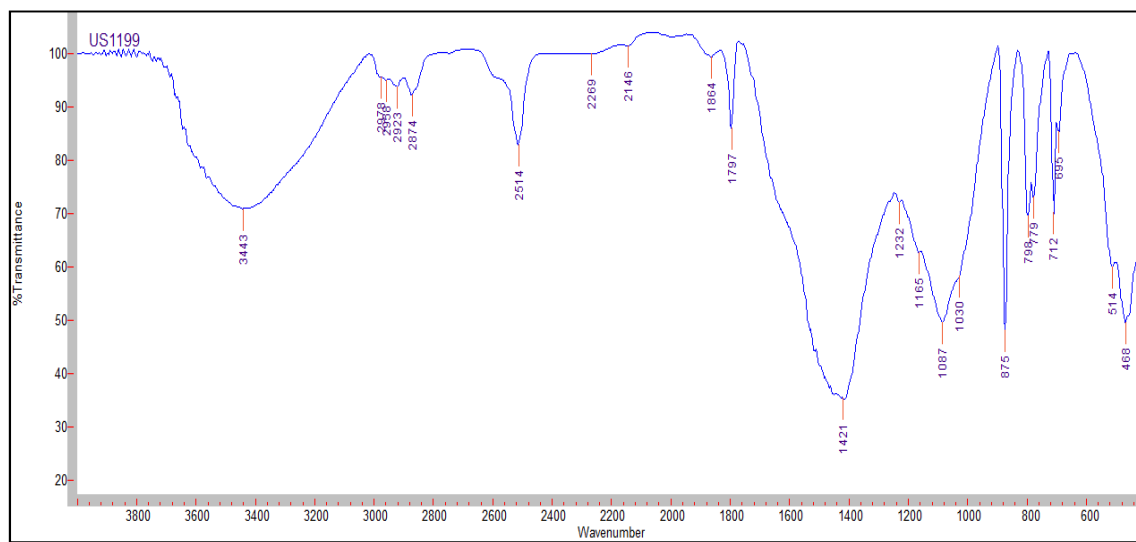


Figura 45 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1199 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1797, 1421, 875, 712 cm^{-1}

quarzo: 1864, 1165, 1087, 798, 779, 695, 514, 468 cm^{-1}

silicati: 1030 cm^{-1}

sostanze organiche: 2978, 2938, 2923, 2874, 2148, 1232 cm^{-1}

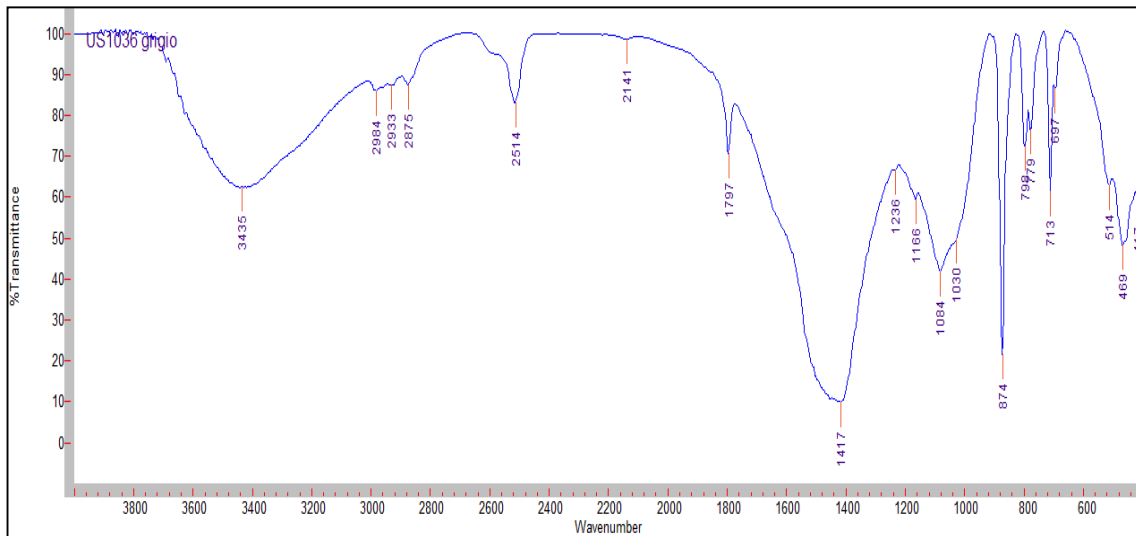


Figura 46 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1036 grigio disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1797, 1417, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1168, 1084, 798, 779, 697, 514, 469 cm^{-1}

silicati: 1030 cm^{-1}

sostanze organiche: 2984, 2933, 2875, 2141, 1236 cm^{-1}

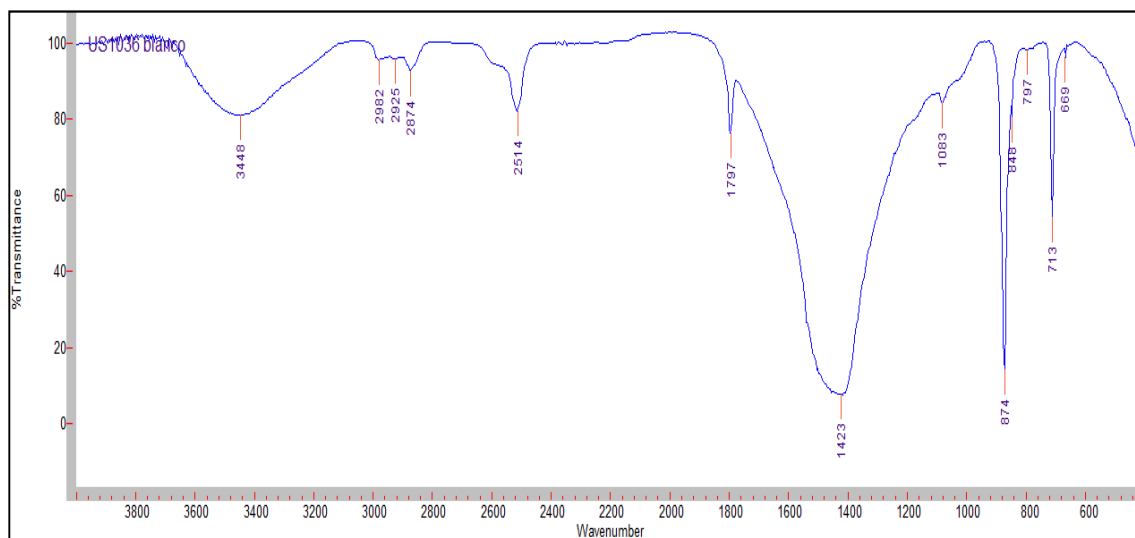


Figura 47 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1036 bianco disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1797, 1423, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1083, 797 cm^{-1}

sostanze organiche: 2982, 2925, 2874 cm^{-1}

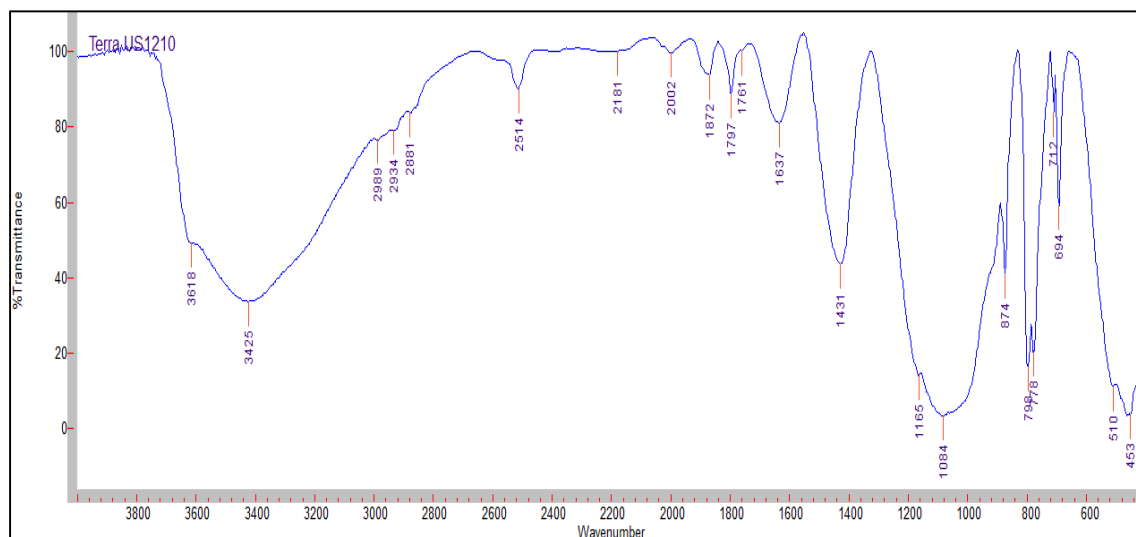


Figura 48 – Spettro FTIR in trasmissione del campione Terra US1210 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1797, 1431, 874, 712 cm^{-1}

quarzo: 1165, 1084, 798, 778, 694, 510, 453 cm^{-1}

silicati: 3618 cm^{-1}

sostanze organiche: 2989, 2934, 2881, 2181, 2002, 1761, 1637 cm^{-1}

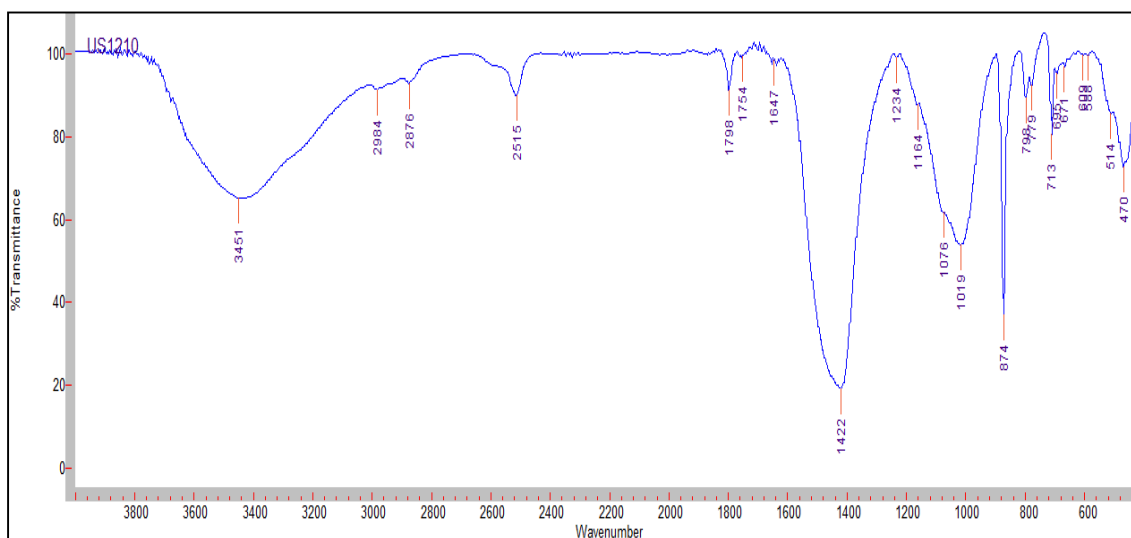


Figura 49 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1210 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1798, 1422, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1164, 1076, 798, 779, 695, 514, 470 cm^{-1}

silicati: 1019 cm^{-1}

sostanze organiche: 2984, 2876, 1754, 1647, 1234 cm^{-1}

Nella Tabella 11 sono riportati i composti corrispondenti ai segnali degli spettri dei campioni analizzati.

CAMPIONE	COMPOSIZIONE
Esedra	calcite, quarzo, silicati, materiale organico
US102	calcite, quarzo, silicati, materiale organico
US 1036 bianco	calcite, quarzo, silicati
US 1036 grigio	calcite, quarzo, silicati, materiale organico
US 1199	calcite, quarzo, silicati, materiale organico
US 1209	calcite, quarzo, silicati, materiale organico
US 1210	calcite, quarzo, silicati, materiale organico
Terra US 1210	calcite, quarzo, silicati, materiale organico
US 1211	calcite, quarzo, dolomite, silicati, materiale organico
US 1213	calcite, quarzo, silicati, materiale organico
US1214	calcite, quarzo, silicati, materiale organico
US1218	calcite, quarzo, silicati, materiale organico
US 1219	calcite, quarzo, silicati, materiale organico

Tabella 11 - Composizione dei campioni sottoposti ad analisi FTIR

Per quanto riguarda la composizione inorganica, la maggiore sensibilità della tecnica FTIR rispetto all'XRD ha evidenziato la presenza di una piccola quantità di quarzo e silicati anche nei campioni US 1036 bianco e US 1214. Il campione Terra US 1210 conferma la sua differente natura rispetto agli altri, mostrandosi ricco di silicati e con quantità più basse di calcite.

I carbonati presentano una o più forti bande di assorbimento nella regione tra 1550-1350 cm^{-1} , legate allo stretching del gruppo C-O; i carbonati anidri, come la calcite, hanno una banda larga e simmetrica [Derrick, et al., 1999]. Le vibrazioni di *bending* del gruppo O-C-O producono picchi affilati nella regione 900-650 cm^{-1} , la cui posizione è influenzata dal catione associato: per la calcite, il picco cade a 872 cm^{-1} . Poiché pochi composti organici hanno forti assorbimenti in questa regione, questi picchi affilati sono molto utili per l'identificazione dei carbonati nello spettro. Il quarzo cristallino ha una banda di *stretching* del legame Si-O intorno a 1100 cm^{-1} e un piccolo doppietto caratteristico intorno a 790 cm^{-1} . I silicati hanno una struttura cristallina completamente ordinata, che produce una banda di assorbimento di Si-O ben definita nella regione 1200-800 cm^{-1} . Nei silicati stratificati, come il caolino, questa banda è divisa in due o più picchi poiché alcuni dei legami Si-O sono perpendicolari, mentre altri vibrano nel piano degli strati. Nei silicati tridimensionali la banda è meno definita, così come il suo eventuale *splitting*. Le

vibrazioni di *bending* per il legame Si-O compaiono solitamente sotto a 600 cm^{-1} . Se i silicati stratificati sono anche idrati, le bande OH delle molecole di acqua si presentano ben definite, nella regione intorno a 3700 cm^{-1} .

Si può vedere, inoltre, come l'analisi FTIR abbia aggiunto un'importante informazione ai risultati dell'analisi XRD: in molti campioni sono presenti picchi riconducibili alla presenza di sostanza organica, forse utilizzata come additivo nella preparazione della malta.

Alcuni campioni che presentavano la possibilità della presenza di un additivo organico ed erano disponibili in quantità più abbondante, sono quindi stati sottoposti ad estrazione, seguendo la metodica precedentemente messa a punto per il caso studio dell'Arsenale di Amalfi (cfr. 2.2.1.2.3).

Tenendo conto dei risultati positivi ottenuti nel precedente caso studio, il primo solvente impiegato per l'estrazione è stato l'acetato di etile che però, in questo caso, non ha prodotto risultati. In Figura 50 è riportato, a titolo di esempio, lo spettro di un campione estratto in questo solvente. Gli spettri di questa sezione sono stati tagliati a 600 cm^{-1} per evidenziare la regione di maggiore interesse.

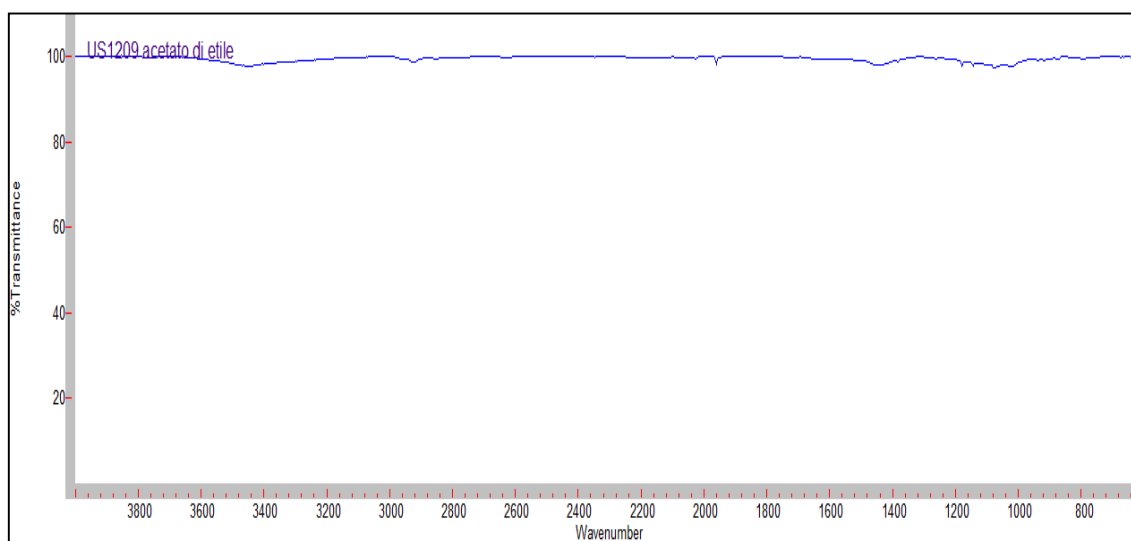


Figura 50 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione US1209 con acetato di etile

Gli stessi campioni sono quindi stati estratti con esano, ma anche in questo caso non si sono ottenuti risultati. In Figura 51 è riportato, a titolo di esempio, lo spettro di uno dei campioni estratti.

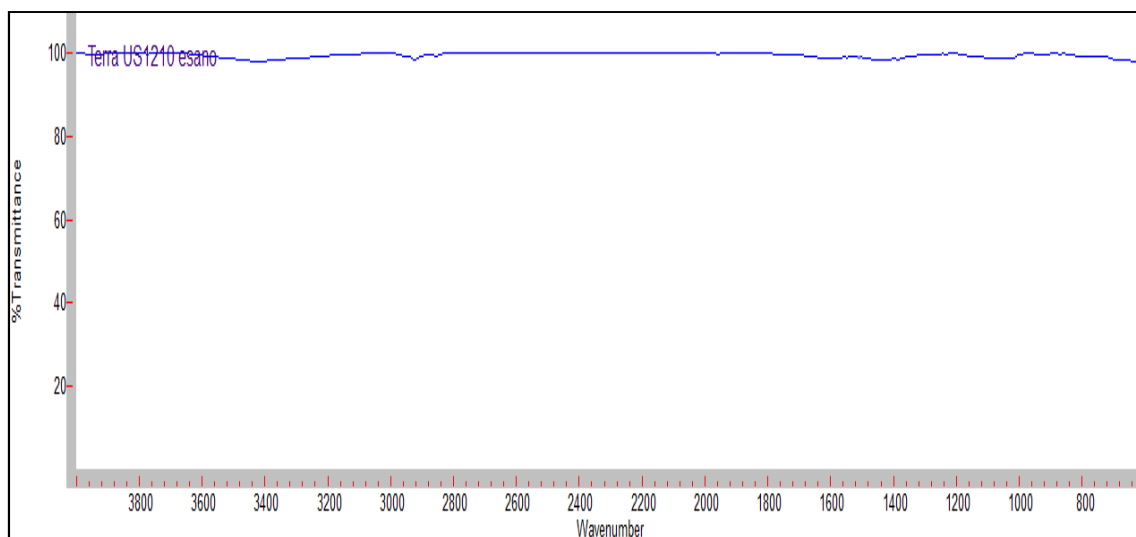


Figura 51 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Terra US1210 con esano

Successivamente i campioni sono stati estratti con cloruro di metilene, che ha dato qualche risposta positiva. Sono infatti comparsi nello spettro dei deboli picchi non riconducibili al solvente utilizzato. In Figura 52 è possibile vedere lo spettro del solvente, mentre in Figura 53 è riportato, a titolo di esempio, uno degli spettri ottenuti. Il resto degli spettri è raccolto Appendice Laino.

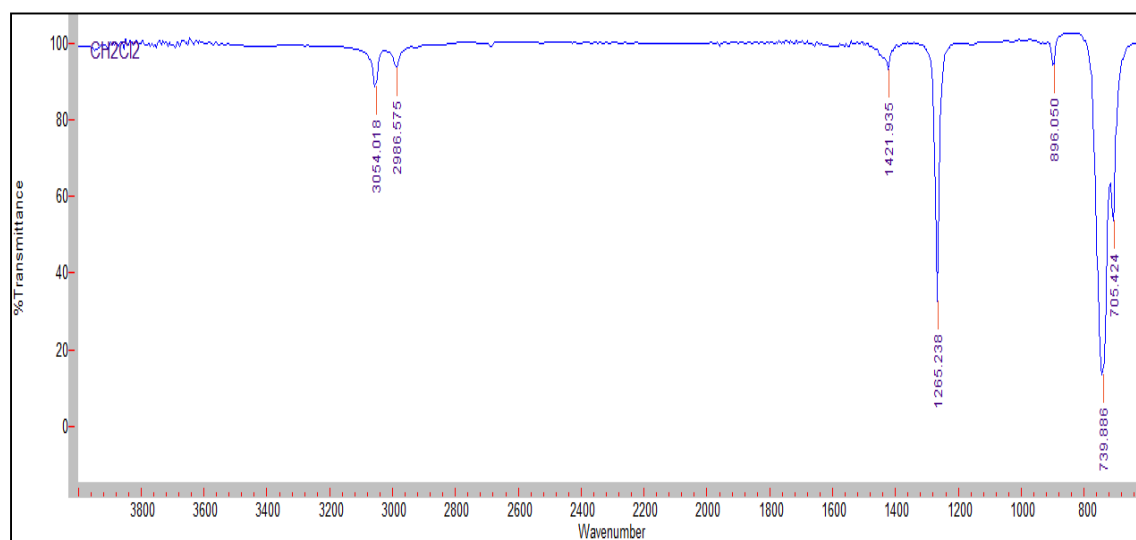


Figura 52 – Spettro FTIR in trasmissione del cloruro di metilene

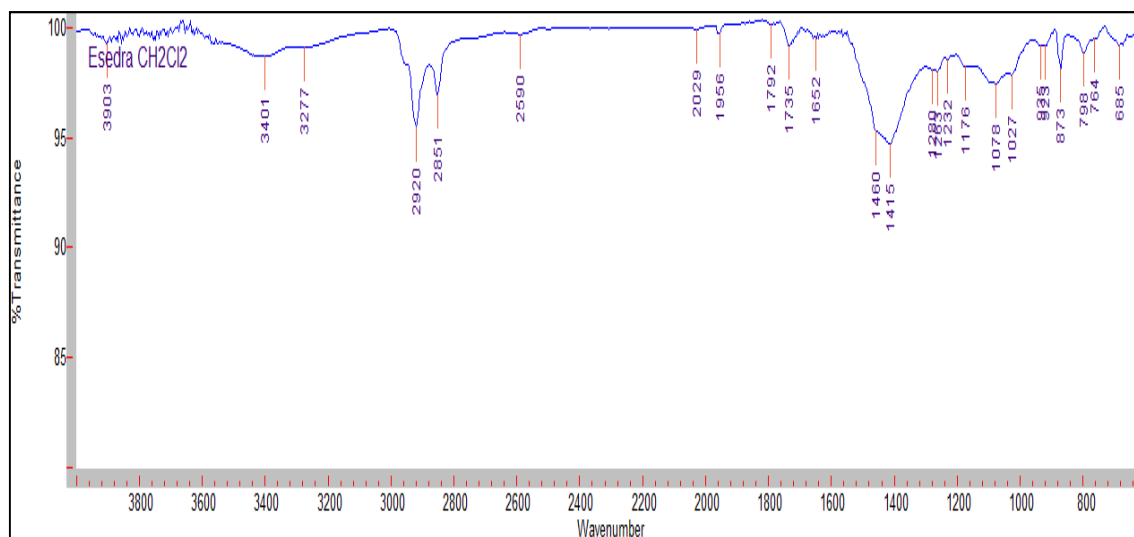


Figura 53 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Esedra con cloruro di metilene

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1792, 1415, 873 cm^{-1}

Quarzo: 1176, 1078, 798 cm^{-1}

Silicati: 1027 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2920, 2851, 2029, 1956, 1735, 1652, 1280, 1263, 764 cm^{-1}

Ulteriori risultati sono stati ottenuti estraendo i campioni in cloroformio. In Figura 54 è mostrato lo spettro del solvente, mentre in Figura 55 è riportato lo spettro di un campione, a titolo di esempio. Il resto degli spettri è raccolto in Appendice Laino.

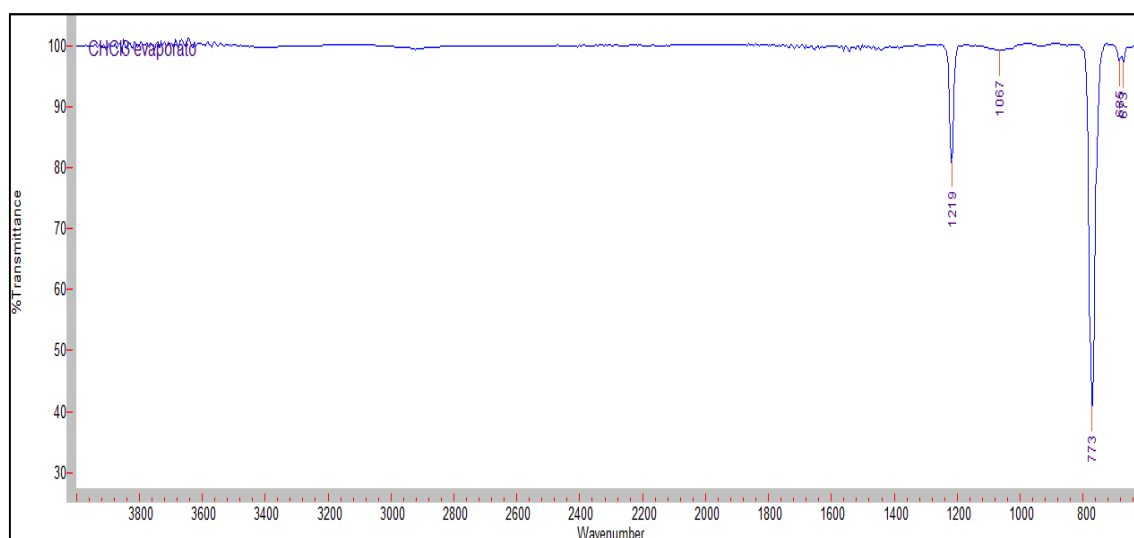


Figura 54 – Spettro FTIR in trasmissione del cloroformio

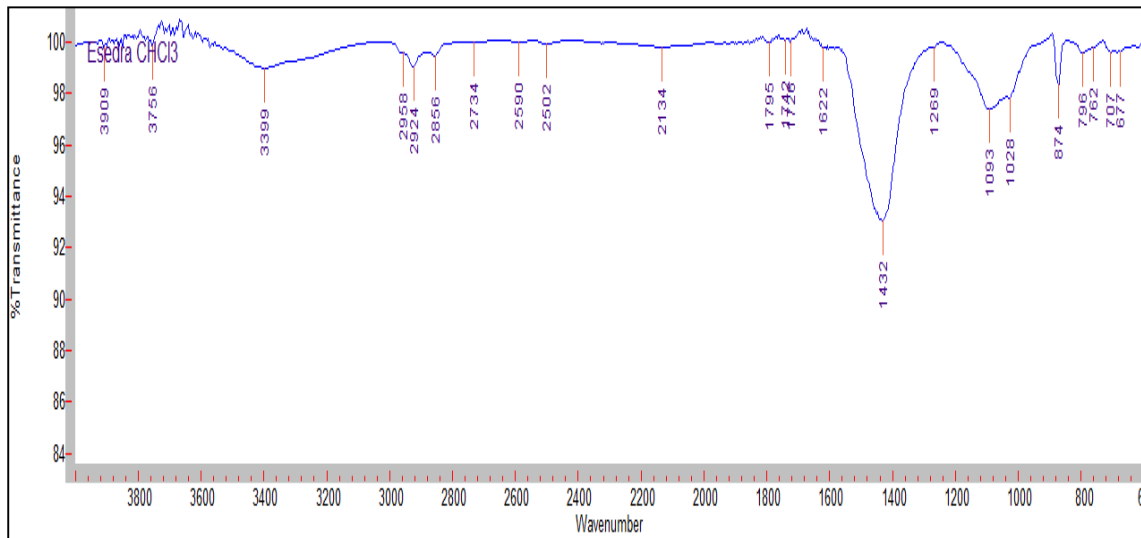


Figura 55 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Esedra con cloroformio

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1794, 1432, 874 cm^{-1}

Quarzo: 1093, 796 cm^{-1}

Silicati: 1028 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2965, 2924, 2857, 2502, 1734, 1616, 1269, 762, 707 cm^{-1}

Infine, i campioni sono stati estratti con una miscela 1:1 di cloroformio ed etanolo: anche in questo caso sono presenti dei picchi non riconducibili ai solventi utilizzati. In Figura 56 è visibile lo spettro della miscela di solventi, mentre in Figura 57 e Figura 58 sono riportati alcuni spettri dei campioni. Il resto degli spettri è raccolto Appendice Laino.

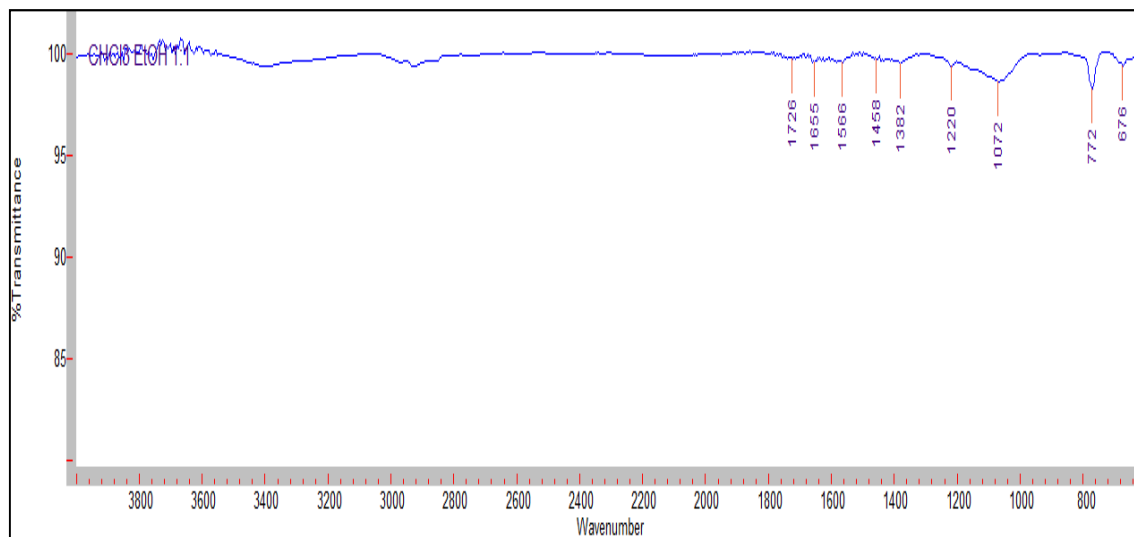


Figura 56 – Spettro FTIR in trasmissione della miscela cloroformio etanolo 1:1

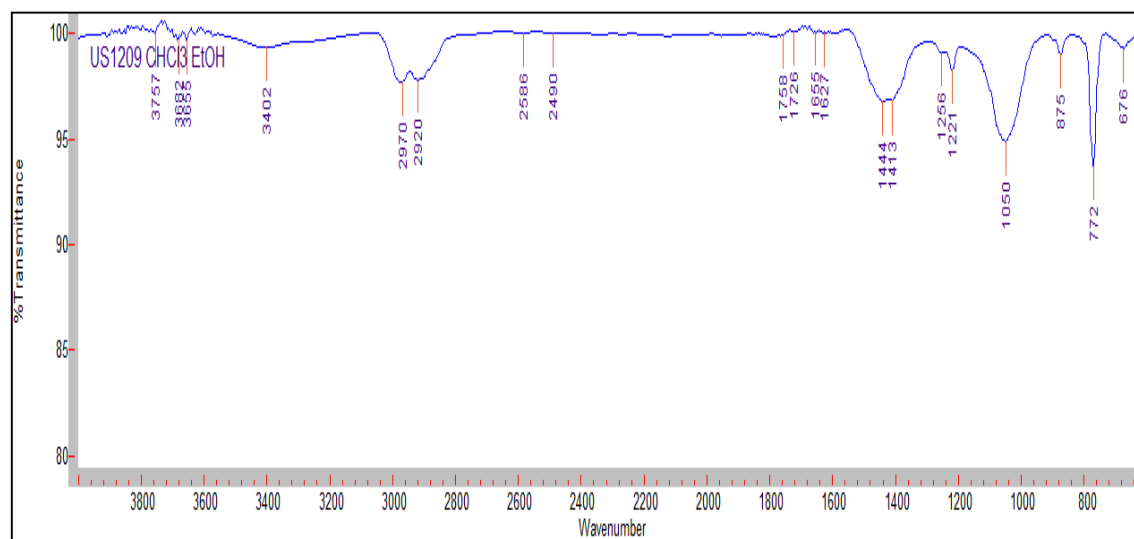


Figura 57 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione US1209 estratto con cloroformio etanolo 1:1

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1444, 876 cm^{-1}

Silicati: 1050 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2970, 2920, 1758, 1726, 1655, 1627, 1256, 1221 cm^{-1}

Il picco a 772 cm^{-1} è relativo al solvente

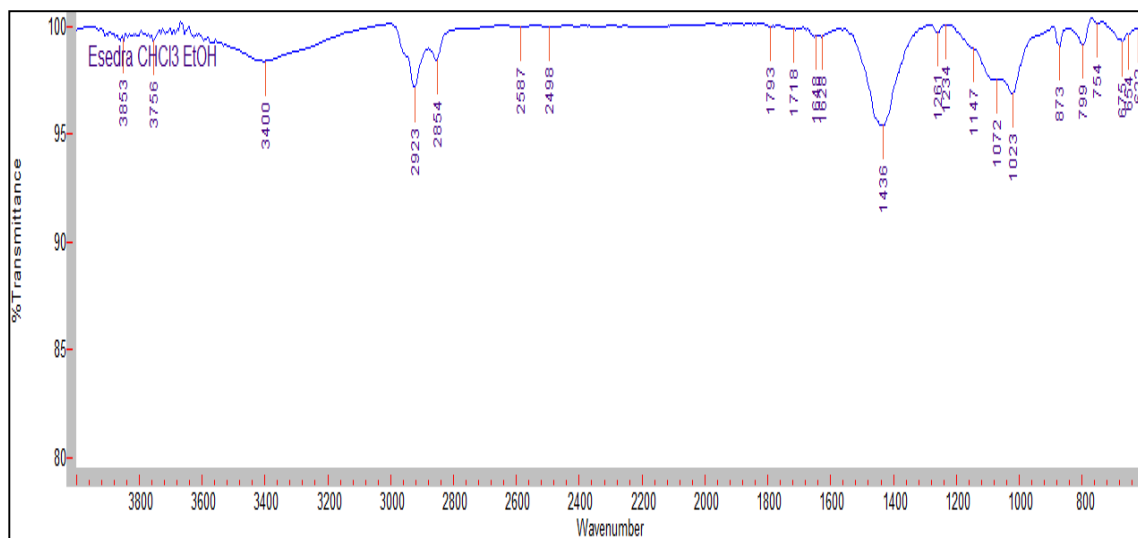


Figura 58 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Esedra con cloroformio etanolo 1:1

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1793, 1436, 873 cm^{-1}

Quarzo: 1147, 1072, 799 cm^{-1}

Silicati: 1023 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2923, 2854, 1648, 1628, 1261, 754 cm^{-1}

2.2.2.3.4 *Analisi termica*

La presenza di sostanze organiche in questi campioni è stata confermata anche dall'osservazione dei risultati di analisi termogravimetriche. Come visibile in Figura 59, dove è presentato il risultato dell'analisi del campione Terra US1210, i termogrammi ottenuti presentano un fenomeno di “deriva”, ovvero di lenta e costante perdita di peso al di sopra dei 200°C, che confermano la presenza di sostanze organiche.

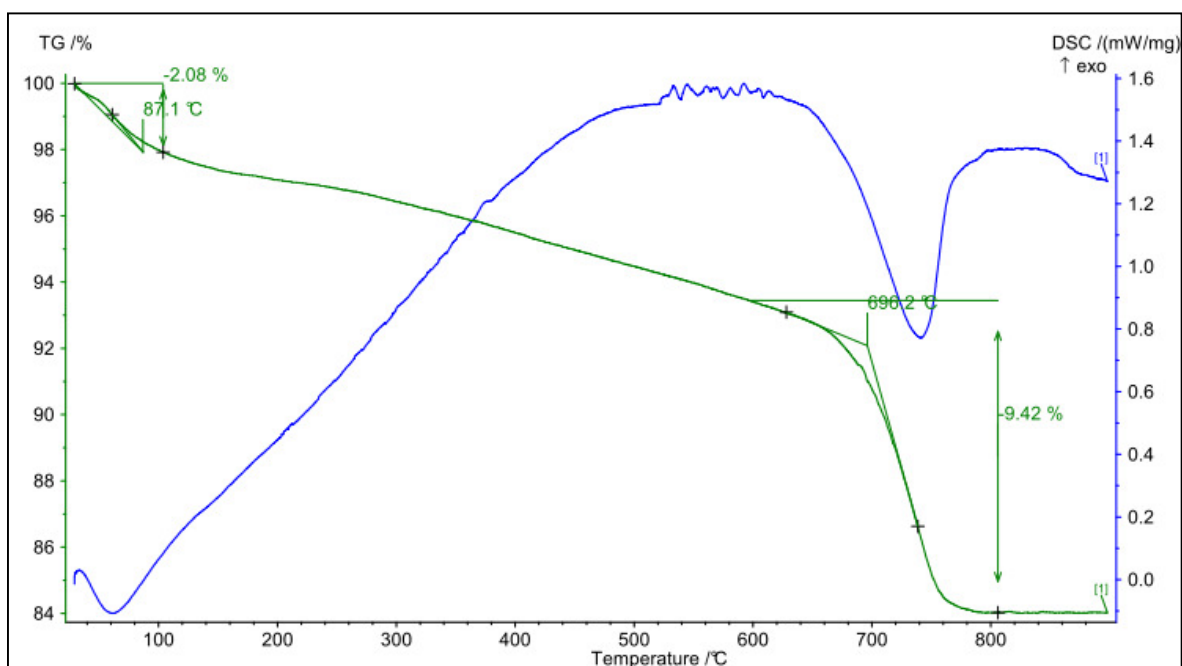


Figura 59 – Termogramma del campione Terra US1210.

87°C: perdita di peso dovuta all'evaporazione dell'acqua

696°C: perdita di peso dovuta alla decomposizione dei carbonati

Tra 200 e 600°C si osserva una lenta perdita di peso legata alla presenza di sostanza organica

Lo stesso andamento è visibile, per esempio, in Figura 60 dove è mostrato il termogramma del campione Esedra.

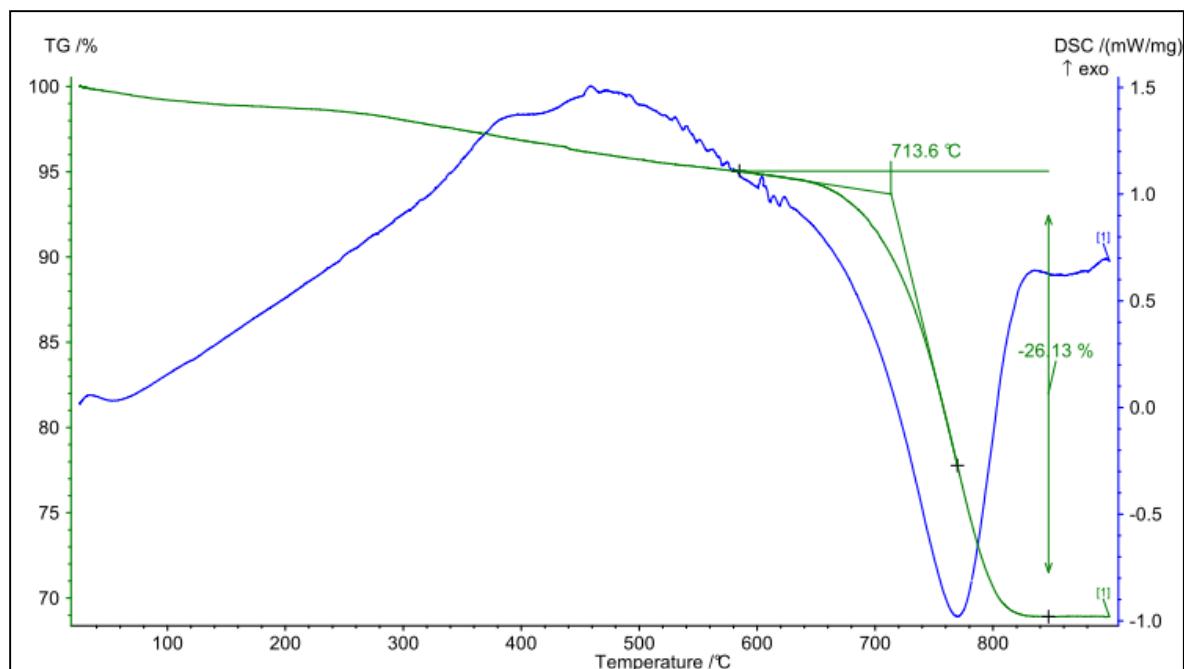


Figura 60 – Termogramma del campione Esdra

713°C: perdita di peso dovuta alla decomposizione dei carbonati

Tra 200 e 600°C si osserva una lenta perdita di peso legata alla presenza di sostanza organica

2.2.2.3.5 *Ipotesi sulla natura dell'additivo organico*

L'identificazione della classe di sostanze organiche presenti nei campioni di Laino è molto meno definita, rispetto ai campioni di Amalfi. La probabile estrema esiguità degli additivi organici aggiunti alle malte ha infatti portato ad avere spettri con segnali molto deboli, anche nei casi migliori. In base alla solubilità nei diversi solventi impiegati ed agli spettri ottenuti, è stato possibile formulare solamente un'ipotesi: sembrano infatti esserci corrispondenze tra i deboli segnali osservati e quelli tipici delle cere. Ovviamente questa ipotesi potrà trovare conferma solo con analisi più specifiche, quali la GC-MS.

Le cere sono costituite da vari materiali che non appartengono ad un gruppo omogeneo dal punto di vista chimico, ma che presentano caratteristiche quali un basso punto di fusione ed un aspetto traslucido e "ceroso" [Mills, et al., 2003].

In generale, comunque, le cere sono costituite da idrocarburi a catena lunga, acidi grassi, alcoli ed esteri; molte contengono anche steroli vegetali e triterpenoidi, ed i loro esteri [Mills, et al., 2003] [Gettens, et al., 1966]. Questi materiali vengono prodotti sia da animali, in particolare insetti, sia da piante, in quanto spesso ricoprono le superfici di foglie e frutti e sono, in generale, molto stabili all'invecchiamento [Derrick, et al., 1999]. C'è però da sottolineare come le cere vegetali fossero sconosciute, e quindi inutilizzate, in Europa fino al diciannovesimo secolo [Kuhn, 1960].

Le cere sono state usate fin dall'antichità: la più diffusa è sicuramente la cera d'api [Mills, et al., 2003]. Gli Egizi la impiegavano come adesivo e nei rivestimenti superficiali, i Greci ed i Romani la utilizzavano come impermeabilizzante e come trattamento per i muri dipinti. La cera d'api è sintetizzata dall'ape comune, *Apis mellifica*, e da altre specie affini. Essa non viene raccolta, ma è bensì la secrezione di organi situati sotto l'addome delle api lavoratrici, che la usano per costruire le celle dell'alveare (consumando dieci parti di miele per secernere una parte di cera!) [Gettens, et al., 1966]. La sua composizione è approssimativamente costante, a prescindere dalla specie delle api che l'hanno prodotta e dal luogo in cui hanno vissuto. Essa contiene idrocarburi (circa il 10%), acidi liberi ed esteri (monoesteri, di- e triesteri, idrossimonoesteri e idrossipoliesteri) [Mills, et al., 2003]. Dopo la saponificazione la cera d'api presenta, in aggiunta agli idrocarburi ed agli acidi liberi originali, ulteriori acidi liberi, monoalcoli, dioli e idrossiacidi. Gli idrocarburi che costituiscono questa cera contengono da 25 a 35 atomi di carbonio, con le catene C₂₇ più abbondanti e le catene con numero pari di C presenti solo in piccole quantità. Le catene C₃₁ sono in parte monoinsature, mentre le C₃₃ sono principalmente insature. Gli acidi

liberi contengono solo piccole quantità di acido palmitico e stearico, mentre gli acidi totali (liberi + esterificati) contengono grandi quantità di acido palmitico e di C₂₄. L'estere più abbondante nella cera d'api è il palmitato di miricile, con piccole quantità di altri alcoli ed acidi tra cui alcol cerilico e melissico, acidi palmitico, cerotico, melissico ed altri a catena più lunga [Gettens, et al., 1966]. Lo spettro infrarosso della cera d'api cambia poco con l'ossidazione, anche se a volte può avvenire una parziale idrolisi, ad esempio per contatto con acque naturali [Mills, et al., 2003].

Dall'analisi della letteratura, è emerso che le cere sono solubili in solventi clorurati quali cloruro di metilene e cloroformio [Kuhn, 1960] [Colombini, et al., 2003], che sono proprio i solventi che hanno mostrato i segnali più visibili, comunque deboli, negli spettri degli estratti. Inoltre, la cera d'api è indicata a volte come insolubile in esano, ma solubile in acetato di etile (anche se nel nostro caso non si è avuto questo riscontro) e cloroformio [Derrick, et al., 1999].

Nello spettro di una cera, i molti gruppi metilenici producono bande intense a 2926 e 2850 cm⁻¹ [Derrick, et al., 1999]. Le bande di conferma per la presenza di cere sono deboli doppietti a 1466/1462 cm⁻¹ (in questo caso però di difficile individuazione, vista la sovrapposizione con i picchi legati a residui di calcite) e 730/720 cm⁻¹: per quanto riguarda quest'ultimo, lo *splitting* delle bande intorno a 730 cm⁻¹ indica che ci sono almeno quattro gruppi metilenici nella catena e che la cera si presenta con una struttura semicristallina.

La maggior parte delle cere naturali contiene anche esteri di acidi grassi superiori e alcoli grassi e, per quanto riguarda in particolare la cera d'api, essa è composta per circa il 70% da esteri alifatici superiori, con il 13% di acidi liberi e solo il 12% di idrocarburi. I gruppi estere sono responsabili della debole banda di stretching a 1740 cm⁻¹ e della banda C-O a 1175 cm⁻¹ [Derrick, et al., 1999]. Eventuali picchi di assorbimento a 1750, 1610, 1550 e 1430 cm⁻¹ sono dovuti a carbonili ionizzati, ad esempio nel caso di cere parzialmente saponificate, mentre a 1709 cm⁻¹ è presente la banda del gruppo C=O di acidi organici liberi non ionizzati [Kuhn, 1960]. Nello spettro della cera solida sono visibili anche bande a 962, 918 e 890, 1333 e 1190 cm⁻¹, che tendono a sparire quando la cera viene fusa o disciolta in solventi.

In Tabella 12 sono riassunti i picchi caratteristici delle cere, con le rispettive assegnazioni [Colombini, et al., 2003].

ASSEGNAZIONE	RANGE (cm ⁻¹)	NOTE
ν (O-H)	3425-3359	
ν (C-H)	2951-2918, 2850	CH ₃ , CH ₂
ν (C=O)	1735	estere
δ (CH ₂)	1472	<i>scissoring</i> CH ₂
δ (CH ₃)	1463	asimmetrica CH ₃
δ (CH ₃)	1380	simmetrica CH ₃
δ (O-H)	1243	
ν (C-O)	1175	estere
δ (CH ₂) _n	730-720	

Tabella 12 – Picchi caratteristici delle cere e rispettive assegnazioni [Colombini, et al., 2003]

In Tabella 13 sono riassunte le frequenze dei picchi visibili negli spettri dei campioni estratti in solventi clorurati, suddivise nei diversi *range* di frequenze tipiche degli spettri delle cere.

CAMPIONE	3600-3200 cm ⁻¹ (stretching O-H)	3000-2800 cm ⁻¹ (stretching C-H)	1780-1700 cm ⁻¹ (stretching C=O)	1480- 1300 cm ⁻¹ (bending C-H)	1300-900 cm ⁻¹ (stretching C-O)	750-700 cm ⁻¹ (torsione C-H)
Esedra CH ₂ Cl ₂	3401, 3277	2958, 2920, 2851	1735	1415	1280, 1263, 1232, 935, 923	706
US1209 CH ₂ Cl ₂	3559, 3401, 3282	2961, 2922, 2855	1709	1391	1271, 1235, 945	758
US1210 CH ₂ Cl ₂	3410	2964, 2923, 2857	1729	1468, 1375	1270, 1225, 1187, 1156, 928	761
Terra US1210 CH ₂ Cl ₂	3430	2964, 2922, 2856	1729	1468, , 1384	1269, 1225, 927	765
Esedra CHCl ₃	3399	2958, 2924, 2856	1741, 1726		1269, 936	707
US1209 CHCl ₃	3402	2964, 2924, 2859	1715	1447, 1437,	1267	764
Esedra CHCl ₃ +EtOH	3400	2958, 2922, 2854	1718	1450, 1382	1261, 1234	754, 716
US1209 CHCl ₃ +EtOH	3402	2970, 2920	1758, 1726	1413	1256, 1221	

Tabella 13 – Bande di assorbimento presenti negli spettri FTIR dei campioni estratti in solventi clorurati

In quasi tutti i campioni sono presenti i segnali di assorbimento relativi ai gruppi metilenici intorno a 2926 e 2850 cm⁻¹. Si può inoltre notare come tutti gli spettri presentino picchi nella zona dello stretching dei carbonili, tra 1780 e 1700 cm⁻¹, tipici delle cere contenenti esteri, come

la cera d'api. La scarsa intensità di questi picchi è probabilmente dovuta alla bassissima concentrazione dell'additivo impiegato. L'identificazione è resa ancora più difficile dalla presenza ineliminabile in tutti gli spettri di picchi riconducibili a componenti inorganici del campione originale, che cadono negli stessi *range* di picchi informativi sulle cere.

Sebbene non si siano avuti riscontri dell'utilizzo di queste sostanze dalla ricerca bibliografica in ambito intelvese o lariano, se ne trova qualche accenno, seppur raro, nella letteratura scientifica, dalla quale emerge che le cere, impiegate da sole o con oli e resine, erano utilizzate, in particolare in età medievale e rinascimentale, come additivi con funzione essenzialmente impermeabilizzante [Arcolao, 1998] [Pecchioni, et al., 2008].

Ovviamente, ancor più che nel caso dell'Arsenale di Amalfi, questa è solamente un'ipotesi, da verificare con opportune indagini (ad esempio mediante GC-MS) che approfondiscano la natura degli additivi impiegati. Ancora una volta le analisi FTIR confermano la loro utilità come primo, veloce e semplice screening per formulare ipotesi sulla classe di appartenenza degli additivi organici impiegati, in modo da poter indirizzare nell'opportuna direzione i successivi e più complessi approfondimenti.

2.2.2.4 Conclusioni

Le analisi di questo gruppo di campioni provenienti dal Castrum di Laino hanno confermato la natura e la sostanziale omogeneità delle malte impiegate per la costruzione di tutti gli ambienti. Esse presentano un legante carbonatico, costituito da calcite, e un aggregato quarzoso-silicatico (anche se solo un'osservazione delle sezioni sottili al microscopio polarizzatore può escludere la presenza di un aggregato in parte carbonatico), con la probabile aggiunta di additivi organici per migliorare le caratteristiche del materiale. In pochi campioni si segnala la presenza di piccole quantità di aragonite e dolomite nel legante.

Considerando la posizione dell'insediamento, un'area di accesso disagiata in una valle montana, si può ipotizzare l'utilizzo di materie prime strettamente locali. Dall'esame delle fonti storiche si può ipotizzare l'utilizzo di tufo lombardo, o travertino, la cui presenza è segnalata "*a Laino e nelle sue vicinanze*" [Belloni, 2001]. I travertini, o tufi calcarei, sono rocce sedimentarie costituite da carbonato di calcio sotto forma sia di calcite, sia di aragonite, rinvenuta in piccole quantità in alcuni dei campioni analizzati. Per avere la conferma di questa ipotesi sarebbe interessante avere la possibilità di prelevare campioni dalle grotte di tufo menzionate, per confrontare la composizione delle malte con quella delle loro probabili materie prime.

Per quanto riguarda la presenza di materiale organico, l'identificazione dell'appartenenza alla classe delle cere costituisce per ora un'ipotesi basata sulla presenza di alcuni deboli picchi caratteristici negli spettri dei residui di campioni estratti con solventi che, secondo la letteratura, solubilizzano questa famiglia di additivi. Sarà necessario condurre ulteriori indagini con tecniche più specifiche, quali GC-MS, per confermare l'ipotesi formulata.

2.2.3 IL SITO DEL CASTELLO DEL BARADELLO

2.2.3.1 Introduzione

2.2.3.1.1 La storia

Il Castello Baradello, simbolo di Como, domina la città dal lato sud, in direzione Milano (Figura 61). La struttura prende il nome dall'omonimo colle su cui è adagiata, alto circa 430 m slm e collocato in posizione strategica per controllare l'ingresso a Como ed al lago, ma anche per la vista verso Milano, la Brianza e l'area prealpina. Proprio per queste sue caratteristiche peculiari, il colle fu costantemente sfruttato per scopi difensivi, segnalatori e daziari [Bousquet, 2007].



Figura 61 – Il Colle del Baradello e la Città di Como
Per gentile concessione di Maurizio Pucci

In epoca preistorica, il versante sud del colle Baradello fu abitato dalle popolazioni Liguri e della Cultura di Golasecca, che avevano nella piana sottostante una grande necropoli, nel sito della Ca' Morta. In base ai ritrovamenti, si ipotizza che la collina fu abitata stabilmente dal

IX/VII secolo a.C. fino alla conquista romana nel 196 a.C. Come riportato da Tito Livio, i Romani, guidati dal Console Marcello, conquistarono 28 castelli nei dintorni di *Comum Oppidum*, tra i quali molto probabilmente c'era anche quello del Baradello [Bianchi, et al., 2006].

Durante l'occupazione romana, il Baradello aveva funzione di difesa e di controllo di accesso alla città, anche quando questa fu rifondata da Giulio Cesare nel 59 a.C. con il nome di *Novum Comum*, come confermano alcuni reperti ritrovati [Bianchi, et al., 2006].

In epoca bizantina, il *Castron Baructelia* viene citato da Giorgio da Cipro nella *Descriptio orbis romani* (647 d.C.) fra le fortificazioni del *Limes Bizantinum*, ovvero il confine dell'impero e linea di difesa contro i Barbari del nord Europa [Bianchi, et al., 2006].

Per ritrovare le origini del Castello è necessario tornare alla fine della cosiddetta "Guerra Decennale" (1118-1127) tra le due città., conclusasi con la distruzione di Como ad opera dei Milanesi [Bianchi, et al., 2006]. Il massiccio torrione sorse nel 1158, insieme alle mura volute da Federico Barbarossa, alleatosi con Como contro Milano per aprirsi un varco nella sua marcia verso Roma, su fortificazioni preesistenti cinte da mura raccordate ad un altro punto difensivo che chiudeva l'accesso a valle, la sottostante Ca' Merlata che ha conservato ancora oggi questo toponimo. Durante lo stesso intervento di fortificazione furono edificate, oltre al Baradello, anche le torri di Porta Torre, Torre di San Vitale e Porta Nuova, o Torre Gattoni [Bousquet, 2007]. Un anonimo cronista, contemporaneo del Barbarossa, scrisse, riferendosi all'Imperatore: "*castrum construxit, muris et turribus munitum, quod Paratellum Teotonici vocant, ubi Mediolanensium declinare possit incursus et in praesidiis milites teutonicos collocavit*" [Amici del Baradello]. Nel 1160, Federico I si rifugiò nel Castello dopo la sconfitta nella battaglia di Carcano da parte della Lega Lombarda, e ancora nel 1176 dopo la nuova sconfitta di Legnano [Bianchi, et al., 2006]. Con un diploma datato 23 ottobre 1178, Federico Barbarossa dona alla Chiesa ed alla Comunità di Como, in premio della loro fedeltà, il Castello Baradello insieme alla Torre di Olonio.

Nel XII secolo, il Libero Comune di Como emanò una serie di disposizioni riguardanti specificatamente il Castello Baradello ed altre generiche relative ai castelli del distretto comasco [Amici del Baradello]. In particolare, esse riportavano i requisiti necessari per poter diventare custodi di un castello, tra cui:

- la cittadinanza comasca o almeno l'appartenenza alla sua giurisdizione;
- l'età oltre i 20 e inferiore ai 60 anni, i natali legittimi e la condizione d'uomo libero e incensurato;
- nessuno di Varenna poteva essere nominato guardia di un castello (la cittadina era stata alleata di Milano contro Como nella Guerra dei Dieci Anni);

-
- la nomina del comandante a guardie delle torri e dei castelli non doveva essere fatta dal podestà, ma da elettori tirati a sorte nella credenza o consiglio decurionale del Comune.
 - nessun comandante poteva concedere a più di due guardie il giorno licenza di uscire dal castello e questo, solo in caso di vera necessità, con l'obbligo di rientrare durante la giornata.

Per quanto riguarda in particolare la custodia del Baradello, nel 1216 fu emanata un'ordinanza secondo la quale *“12 buoni uomini legali e ricchi della città di Como, Di Vico e Coloniola, fossero eletti a guardia del Castello per sei mesi e che tra questi dodici, due tenessero per sei mesi il comando della guarnigione”*. Ognuno di loro doveva essere equipaggiato con una buona panciera di ferro e le altre armature convenienti. Durante la notte poi, tutti i dodici dovevano risiedere nel Castello e nella torre, mentre di giorno bastava ne restassero otto, con facoltà degli altri quattro di discendere dal castello, purché vi tornassero la sera. Ognuno di loro riceveva come stipendio trenta soldi di moneta nuova ogni mese; e non poteva essere eletto a far parte della medesima guarnigione, se non uno solo per parentela, salvo il caso di giusto impedimento.

Durante l'età comunale, Como fu una città ricca, votata al commercio, ma segnata dalle lotte interne tra famiglie. I Vitani di Como parteggiano per i Guelfi, rappresentati a Milano dai Della Torre, o Torriani, mentre la famiglia Rusca, o Rusconi, sostiene i Ghibellini, che a Milano sono guidati dai Visconti. In questo contesto, il Castello Baradello conosce una delle sue pagine più buie: il capo guelfo ed ex podestà di Como Napo Torriani, dopo essere stato sconfitto nella battaglia di Desio del gennaio 1277 dai ghibellini di Ottone Visconti, viene arrestato e rinchiuso nella torre insieme alla famiglia. I prigionieri, secondo la leggenda, rimasero esposti per 19 mesi in tre gabbie di legno appese all'esterno del torrione, ben visibili sia dalla città, sia dalla strada Regina, fino alla morte per inedia. I loro corpi furono sepolti nella Cappella di San Nicola, all'interno del Castello, o forse nella Chiesa paleocristiana di San Martino in Sylvis, l'attuale San Carpofo [Bianchi, et al., 2006].

Nel 1292 fu emanata una nuova disposizione relativa al Castello Baradello ed agli altri dei dintorni [Amici del Baradello]. In essa veniva ribadito che nessuno poteva essere nominato capitano dei castelli se non fosse stato comasco e non avesse almeno mille lire nuove in beni stabili e non prestasse la sicurezza di quattro mila lire a mezzo di quattro fideiussori nelle mani del comune di Como.

Nel 1294 Matteo Visconti, nominato Regio Vicario della Lombardia, sequestrò 25 rappresentanti di Como perché dubitava della fedeltà della città. In questa occasione si sparse la voce che intendesse impadronirsi anche del Castello Baradello e in città scoppiò un tumulto,

tanto che, come riporta Benedetto Giovio, la fortezza veniva sorvegliata da dodici cittadini che si scambiavano ogni settimana. [Amici del Baradello].

I Visconti conquistarono definitivamente Como nel 1335, con l'aiuto dei Rusca, e cominciarono a rafforzare le fortificazioni. Sotto i Visconti, tra il 1426 e il 1436, si ebbe l'innalzamento della mura e della torre, che acquista altri 8 metri di altezza e dei merli ghibellini [Bianchi, et al., 2006].

Negli anni successivi sono documentati piccoli interventi di sistemazione del complesso, senza grandi cambiamenti.

Il 26 febbraio 1450 Milano fu conquistata dalla famiglia Sforza e anche i comaschi decisero di sottomettersi a loro. Francesco Sforza continuò l'opera di ristrutturazione, affidandone la custodia a dei castellani e garantendo un cospicuo vettovagliamento [Notiziario Parco della Spina Verde, 2001]. I castellani erano generalmente ex militari esperti e ritenuti meritevoli; la carica durava fino alla loro morte, a meno di casi eccezionali di rimozione per volontà del Duca [Amici del Baradello]. Il primo castellano del Baradello, Giovanni de Ferraris, fu nominato il 19 aprile 1450; gli succedettero Giovanni e Antonio De Medici il 17 marzo 1467 e Giovanni e Lorenzo Longagnana il 3 gennaio 1480. Nel 1498, il castellano Pietro Paolo da Prato fu assassinato da un folle e gli succedettero i figli; il 3 luglio 1525 fu nominato Giovanni Pietro da Fontanella. Il 15 aprile 1527, per volere del Marchese del Vasto e di Antonio De Leyva, governatore spagnolo di Milano e luogotenente dell'Imperatore Carlo V, venne nominato l'ultimo Castellano, Ferdinando Carrera. Pochi mesi dopo, in agosto, gli spagnoli ordinarono però di smantellare la fortezza perché pensavano di non poterla difendere dalle armate nemiche francesi. Di tutto il complesso sopravvisse solamente la torre [Bousquet, 2007] [Bianchi, et al., 2006].

Dopo la distruzione del 1527, il castello, il colle e tutti le pertinenze, divennero proprietà privata, prima dei monaci eremitani di San Gerolamo, poi, nel 1773, della famiglia nobile milanese dei Venino, che nel 1825 fece aprire la carrozzabile dalla base fino alla sommità del colle e fece costruire la torretta esagonale neogotica. Nel 1873 le strutture furono acquistate dal Cav. Gabriele Castellini, che le lasciò in eredità alle nipoti Carolina e Teresa Rimoldi. L'ultima proprietaria, Teresa Rimoldi, a causa della mancanza di eredi designò come erede universale l'Ospedale Sant'Anna, che poi donò il Castello Baradello e le sue adiacenze al Comune di Como nel 1927 [Amici del Baradello].

Il Castello, ormai privato, rimase defilato nella storia lariana fino al marzo 1848, quando dopo le Cinque Giornate di Como venne issato su di essa il Tricolore d'Italia. Circa 100 anni

dopo, nell'estate del 1943, venne brevemente utilizzata come torre militare di avvistamento da un plotone del 3° Reggimento Bersaglieri di Milano [Bousquet, 2007].

La situazione del Castello alla fine dell'800 era di profondo degrado, come riporta un verbale dell'Ufficio Regionale per la Conservazione dei Monumenti di Lombardia: “[...] si può constatare il continuo deperimento non tanto di tutti i ruderi di mura circostanti, ma del massiccio della torre stessa alla sua sommità. Gli spigoli estremi superiori sono in parte caduti in parte stanno per cadere causa il disgregamento della muratura. Occorre quindi un provvedimento atto ad arrestare tale opera di deterioramento, la quale in poco volger di anni sarà bastante a cangiare l'aspetto attuale dello storico Castello” [Bianchi, et al., 2006].

La torre venne sottoposta ad un primo restauro documentato nel 1902, su autorizzazione dell'allora proprietaria Teresa Rimoldi e per attivazione di un Comitato cittadino appositamente costituito (“riconosciuta la necessità di riparare la torre dalle ingiurie del tempo e delle meteore che ne avevano minato l'esistenza, si costituì in seno alla cittadinanza un comitato il quale affidò la direzione artistica dei restauri all'ufficio regionale dei monumenti di Lombardia, nella persona dell'egregio Prof. Architetto Luigi Perrone e la tecnica all'ufficio Tecnico Municipale, nella persona del suo capo Ing. Vittorio Toccolini e dall'assistente Giuseppe Arrigoni”) [Amici del Baradello]. L'appello per salvaguardare la Torre divenne anche una petizione: “Lentamente, ma sicuramente, la storica torre si abbassa di continuo, fino al giorno, non lontano, in cui la già grave lesione inferiore, approfondendosi, provocherà uno squilibrio statico tale da determinarne la rovina quasi completa. E così dall'amenissimo paesaggio nostro scomparirà il caratteristico profilo della torre del Baradello, che ora, quale sentinella avanzata, deposta ogni idea guerresca, sembra amichevolmente additare da lungi al forestiero il luogo ove giace l'industria e colta regina del Lario. I gravi inconvenienti accennati si possono ovviare con opportune e soprattutto pronte opere di risarcimento. Non trattasi certo – sarebbe un'eresia il pensarlo – di restaurare il Castello Baradello, nel senso di una ricostruzione; ma sibbene di mettere i pochi avanzi che ne rimangono in condizioni tali da poter ancora lungamente sfidare le ingiurie del tempo. La somma occorrente per tali lavori, dai rilievi fatti da apposito delegato dell'Ufficio Regionale per la conservazione dei monumenti in Lombardia, ed in base a calcoli approssimativi, ma fatti col giusto criterio della località, importerebbe una spesa da otto a dieci mila lire. [...] Il Governo, la Provincia, il Comune, la Società Storica e quella degli Interessi di Como concorrono in parte nella spesa: ma è bene non si aspetti sempre tutto dalle Autorità e dagli Enti locali: la Cittadinanza Comasca, sempre generosa, deve concorrere alla salvezza e restituzione di un così insigne monumento” [Bianchi, et al., 2006].

Il finanziamento dei lavori, costati in totale 9.500 lire, fu coperto dal Regio Governo, dalla Provincia, dal Comune di Como dalla Società Storica Comense, dalla Società per gli Interessi di Como e da molti cittadini che aderirono a sottoscrizioni popolari ed acquistarono i biglietti per l'inaugurazione [Bousquet, 2007]. “Si procedette alla rimozione delle murature pericolanti e alla loro

ricostruzione, agli escavi sul fondo della torre, con trasporto dell'alto strato di materiale accumulatosi da secoli, alla formazione dei solai interni, della scala interna d'accesso, della copertura, dello spalto di coronamento, della scaletta d'accesso al medesimo e da ultimo alla posa dell'asta ad uso portabandiera e di parafulmine" [Amici del Baradello]. Durante i lavori, la Torre e la cisterna coperta a volta vennero svuotate dal materiale di crollo, fu creata la copertura superiore con la piattaforma panoramica, furono installati i piani e le scale interne e fu ripristinata la scala esterna che arriva fino alla porta d'ingresso, a circa un terzo dell'altezza totale sul lato ovest. La proposta del Capo dell'Ufficio Tecnico del Municipio di Como, ing. Vittorio Toccolini, di rialzare la cinta muraria per motivi di sicurezza, venne rifiutata per non alterare la struttura del complesso. Un anno dopo, il 31 maggio 1903, si tennero i solenni festeggiamenti per la riapertura della Torre simbolo della città, la cosiddetta "*Sentinella di Pietra*" [Bianchi, et al., 2006].

Nel 1914 si registrò poi un intervento conservativo della scala esterna; nel 1946 si lavorò ancora alla scala interna ed esterna e venne realizzato un nuovo impianto di illuminazione [Bianchi, et al., 2006].

Negli anni tra il 1971 e il 1978 e fino al 1982, ebbero luogo gli interventi di scavo e restauro conservativo della Torre, degli altri resti del Castello, delle cinte murarie e delle altre attinenze, su iniziativa del Sindaco Antonio Spallino e sotto la direzione degli architetti Luigi Mario Belloni e Giovanni Rizza. I sette anni di lavori portarono all'individuazione e alla messa in sicurezza di tutte le strutture fortificate allora ritrovate sul colle nella cosiddetta "zona A", l'area che dalla sommità scende fino alla curva di livello a 430 m slm. [Bianchi, et al., 2006].

Grazie a questo lungo intervento, si poterono aggiungere nuove informazioni alla storia del sito. Emerse, infatti, che la Torre era stata inserita solo in un secondo tempo in un preesistente recinto fortificato, che ancora oggi lo circonda con un impianto eccentrico rispetto all'asse longitudinale del recinto murario. Questa singolarità ha evidenziato come in origine non fosse presente un percorso di ronda fra torre e recinto, creato solo in un secondo momento rialzando il piano di calpestio e interrando le feritoie della cinta muraria [Bousquet, 2007].

Gli scavi si conclusero con la speranza, da parte di Belloni, di un futuro proseguimento poiché "*quanto è stato rivitalizzato e reso leggibile non è che un quinto di quanto il colle può e deve restituire come inalienabile Bene Culturale della città di Como nel quadro di una visione complessiva ambientale ed insediativa*" [Bianchi, et al., 2006].

L'ultimo intervento risale al 2008, quando è stato effettuato il restauro lapideo della torre ed il consolidamento, dove necessario.

2.2.3.1.2 *Il sito*

La Torre ha un'impostazione romanica, anche se l'alzato risale ad epoche diverse (Figura 62). La parte inferiore è costituita dalla porzione romanica medievale costruita sotto al Barbarossa all'interno di mura già preesistenti e poggia direttamente sulla roccia viva. La pianta è un quadrato di 8.20 x 8.35 metri, il muro ha uno spessore di 1.50 metri e salendo si rastrema di 20 cm. Partendo dalla base sulla roccia, fino al piano di imposta dei merli quadrati (Guelfi) originali, l'altezza era di 19.50 metri. Il materiale lapideo impiegato è costituito da conci squadri e bugnati di arenaria di origine locale, lavorati a quattro fili e lasciati grezzi sulla faccia anteriore, con dei grossi ciottoli a livello della base. All'epoca dei Visconti, tra il 1426 ed il 1436, vennero eseguiti interventi di sistemazione di tutto il complesso, con l'innalzamento della cinta muraria di 2 metri e della Torre di circa 8 metri. Ad entrambe le strutture vennero aggiunte delle finiture con merli ghibellini, fino ad arrivare ai 28.50 metri di altezza attuali [Bianchi, et al., 2006].



Figura 62 – Il Castello del Baradello e le strutture circostanti
Per gentile concessione di Maurizio Pucci

Le mura intorno alla Torre medievale costituiscono la parte più antica del complesso e sono costruttivamente simili alla cinta del Torrione di Castelseprio (VA) e alle mura romane di S. Maria Rezzonico, in Alto Lago. Queste strutture appartenevano, insieme al *Castron Leuci* (Lecco?), al *Castron Martirion* (Castel Marte?), e all'Isola Comacina (in centro Lario), al *Limes Bizantinum* del VI-VII secolo [Bousquet, 2007]. La cinta muraria ha un asse nordest-sudovest e

presenta un ingresso sul lato nordovest che poteva essere sprangato in caso di necessità. Il recinto ha una pianta trapezoidale con lati di 10.40 x 13.76 metri, con mura di spessore compreso tra 1.30 e 1.60 metri, altezza di 3.28 metri e 7 feritoie per avere visibilità in tutte le direzioni [Bianchi, et al., 2006]. I materiali utilizzati sono conci squadri e bugnati di arenaria locale, con pezzi di recupero di epoca romana, tra cui due coperchi di ossari in serizzo e un frammento di capitello in marmo di Musso. Sotto Federico Barbarossa e Azzone Visconti vennero sopraelevate due volte le murature e i merli guelfi (ancora visibili nella muratura) vennero sostituiti da quelli ghibellini, fino ad arrivare ad un'altezza di 8.38 metri. Il portale a sesto acuto che permette di accedere alla cerchia muraria risale al XVI secolo, probabilmente costruito insieme alla seconda sopraelevazione della torre e delle mura [Bousquet, 2007].

Intorno al castello vero e proprio si possono trovare altri resti: nelle immediate adiacenze sono presenti una cisterna utilizzata per la raccolta dell'acqua e come abbeveratoio per i cavalli, oltre ad una torretta di avvistamento risalente al XIV secolo [Bousquet, 2007]. Salendo alla Torre si trovano i resti (la parte orientale) di un'abitazione civile del XII secolo in cui, secondo la leggenda, alloggiò Federico Barbarossa nelle due visite a Como.

L'oratorio di San Nicolò (o San Rocco) era invece la cappella del Castello, portato alla luce solo negli anni Settanta. La chiesetta, a navata unica con abside, ha perso completamente l'alzato, mentre sono visibili le fondazioni. L'abside, con diametro di 2 metri, era orientata ad est ed era lievemente fuori asse rispetto alla piccola navata di 5.50 x 3.04 metri, poi accorciata per ricavarne un locale per la macina. In base alla planimetria, all'orientazione dell'abside e della navata ed alla tipologia muraria, si può datare la chiesa all'epoca bizantina (VI-VII secolo) [Bousquet, 2007]. Adiacente alla chiesa, e contemporaneo, si trova una casa-torre con volte, muri sottili e pavimento di pozzolana, forse la residenza del castellano.

Sullo spigolo nord della cerchia muraria più antica si trova invece una cisterna profonda 4 metri con copertura a volta a botte a tutto sesto, interamente scavata nella roccia. L'interno è intonacato con un conglomerato rosa pozzolanico ed è accessibile da un passaggio nella volta, chiuso da una lastra di ferro ribaltabile con un complicato meccanismo di chiusura che è possibile far risalire al XVI secolo. Si è ipotizzato che questa cisterna sia addirittura precedente alla Torre, tanto che questa dovette essere edificata completamente a sud, quasi a ridosso delle mura, a causa dell'ingombro della cisterna stessa.

Altri ambienti, adibiti ad ampia cucina e locale per la panificazione, risalgono all'epoca viscontea ed al XV secolo. Nel locale per la macina, costruito rubando spazio ad altri ambienti preesistenti, fu ritrovata una macina in pietra con due elementi rotanti. L'accesso al forno era

costituito da un arco a tutto sesto con conci regolari di arenaria, stilisticamente non compatibile con l'epoca viscontea: probabilmente esistevano già locali con funzioni analoghe e ne vennero riutilizzati i materiali [Bousquet, 2007]. Sul lato ovest del complesso si trovano due locali rettangolari, mentre proprio di fronte è presente una struttura in pietra con la funzione di servizio igienico, analoga ad un'altra nella parte viscontea della Torre [Bousquet, 2007].

Contemporaneamente ai lavori del 2008, sono partite campagne di scavo a cadenza periodica intorno alla Torre, ancora in corso. Durante queste campagne archeologiche sono stati ritrovati diversi reperti, tra cui punte di frecce, chiodi per ferri di cavallo, frammenti di vasi di ceramica, ossa animali, ma soprattutto sono state portate alla luce varie strutture murarie [La Provincia, 2008].

Particolare interesse ha destato il ritrovamento di un muraglione massiccio, lungo 300 metri, alto 2.5 metri e spesso oltre 1 metro, costruito in pietra e tegoloni romani legati da una malta molto tenace [Corriere di Como, 2009]. Il muro si sviluppa partendo da uno strapiombo in direzione Nord Ovest – Sud Est e si raccorda poi con la cinta che circonda il piazzale del casino di caccia, sotto al torrione; nel suo percorso comprende almeno una torre. Questa struttura appartiene alla fase edilizia più antica del Castello, attribuita al V-VI secolo d.C., alla quale, secondo gli archeologi è seguita una fase intermedia ancora da datare ed una più recente del XII secolo [La Provincia, 2008].

Nel corso di queste indagini è emerso anche, sotto alla Torre, uno dei punti di attacco del muraglione che, secondo le testimonianze scritte, scendeva fra la località “Ginocc” (San Martino in Sylvis) e San Carpofo, per poi proseguire verso la piana della convalle e raccordarsi con la fortezza situata nell'area circostante l'ex Ospedale Psichiatrico di San Martino. In Figura 63 è possibile vedere la mappa delle strutture finora portate alla luce nel sito del Colle del Baradello.

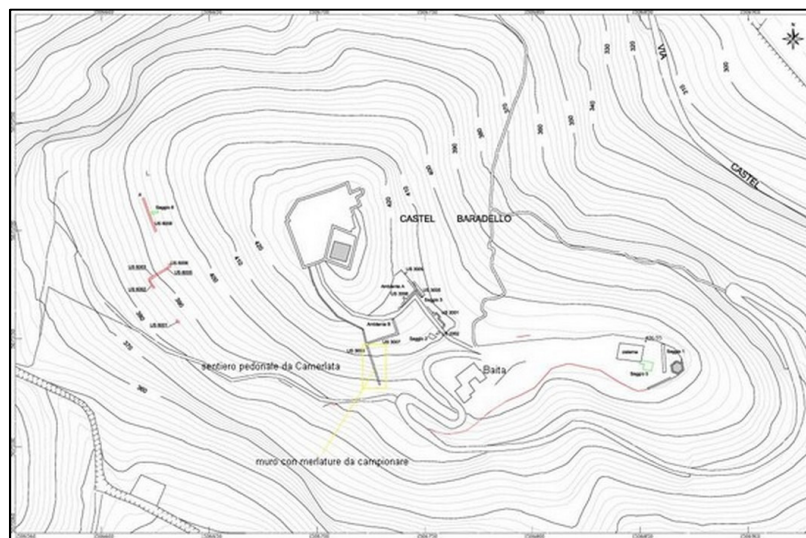


Figura 63 – Mappa delle strutture rinvenute sul Colle del Baradello
Per gentile concessione dei Musei Civici di Como

2.2.3.2 Materiali e metodi

2.2.3.2.1 Campionamento

I campioni provenienti dalla Torre sono stati prelevati in occasione dell'ultimo intervento conservativo, nell'estate 2008. Grazie alla presenza del ponteggio è stato possibile campionare sulle pareti esterne della struttura, lungo tutta l'altezza della Torre, su tutti i quattro lati. Sono stati prelevati campioni riconducibili, secondo le fonti storiche, alle diverse fasi di edificazione. A questi sono stati aggiunti due campioni di malte non originali, risalenti probabilmente al restauro di inizio '900. Dove possibile, sono state campionate porzioni di malta già parzialmente distaccate, seguendo il principio della minima invasività possibile.

I lati della Torre sono stati nominati come da Figura 64.



Figura 64 – Torre del Baradello con indicazione dei lati
Per gentile concessione di Maurizio Pucci

Nella Tabella 14 sono riportate l'ubicazione e la descrizione dei campioni prelevati.

CAMPIONE	LATO	PIANO	FASE COSTRUTTIVA	ORIGINALE o RESTAURO
B1	B	2° dall'alto	seconda	Originale
B2	C	2° dall'alto	seconda	Originale
B3	D	2° dall'alto	seconda	Originale
B4	A	2° dall'alto	seconda	Originale
B5	A	2° dall'alto	seconda	Restauro
B6	A	3° sopra ingresso	prima	Originale
B7	D	3° sopra ingresso	prima	Originale
B8	C	3° sopra ingresso	prima	Originale
B9	B	3° sopra ingresso	prima	Originale
B10	C	2° sopra ingresso	prima	Originale
B11	D	2° sopra ingresso	prima	Originale
B12	A	2° sopra ingresso	prima	Restauro

Tabella 14 – Caratteristiche dei campioni prelevati

In Figura 65, Figura 66 e Figura 67 sono mostrati alcuni dei punti di campionamento sulla Torre.



Figura 65 – Punto di prelievo del campione B1



Figura 66 – Punto di prelievo del campione B5



Figura 67 – Punto di prelievo del campione B10

I campioni provenienti dagli scavi archeologici sono stati prelevati nella primavera 2010, in occasione di una campagna di indagine condotta dai Musei Civici di Como ed alla presenza degli archeologi. Nella Tabella 15 sono riportati i campioni prelevati dalle strutture finora rinvenute. È stato possibile campionare presso la cisterna per l'acqua e presso altre 5 strutture murarie, solo parzialmente datate dagli archeologi in base alle caratteristiche costruttive ed alle fonti storiche.

CAMPIONE	AMBIENTE	UNITÀ STRATIGRAFICA	DESCRIZIONE	EPOCA
C1	cisterna	US5016	malta cocchiopesto	
C2	cisterna	US5016	malta cocchiopesto	
C3	cisterna	US5031	malta cocchiopesto	
C4	cisterna	US5032	malta cocchiopesto	
C5	prima cinta muraria	US6000	malta con aggregato grossolano	VI-VII sec.
C6	prima cinta muraria	US6000	malta molto friabile più compatta all'esterno	VI-VII sec.
C7	prima cinta muraria	US6000	malta senza aggregato	VI-VII sec.
C8	mura con crepa	US6002		VI-VII sec.
C9	mura con crepa	US6002		VI-VII sec.
C10	mura con crepa	US6002		VI-VII sec.
C11	mura con crepa	US6002		VI-VII sec.
C12	mura ad angolo	US6003		VI-VII sec.
C13	mura ad angolo	US6003		VI-VII sec.
C14	mura ad angolo	US6003	malta fine con poco aggregato	VI-VII sec.
C15	nuovo muro	US6006		VI-VII sec.
C16	nuovo muro	US6006		VI-VII sec.
C17	nuovo muro	US6006		VI-VII sec.
C18	scavi in corso	US6008 - monte		
C19	scavi in corso	US6008 -monte		
C20	scavi in corso	US6008 (nicchia US6011) - valle		
C21	scavi in corso	US6008 - valle		
C22	scavi in corso	US6008 (nicchia US6010) - valle		
C23	scavi in corso	US6008 (nicchia US6009) - valle		
C24	scavi in corso	US6008 - valle		
C25	scavi in corso	US6008 - valle		

Tabella 15 – Campioni prelevati presso gli scavi del colle Baradello

In Figura 68, Figura 69, Figura 70, Figura 71, Figura 72 e Figura 73 sono mostrate alcune delle strutture su cui sono stati eseguiti i campionamenti ed alcuni punti di prelievo.



Figura 68 – Cisterna (campioni C1, C2, C3, C4)



Figura 69 – Punto di prelievo del campione C2



Figura 70 – US6002 (campioni C8, C9, C10, C11)



Figura 71 – Punto di prelievo del campione C14



Figura 72 – US6006 (campioni C15, C16, C17)



Figura 73 – US6008 monte (campioni C18, C19)

Tutti i campioni sono stati catalogati e conservati in contenitori o sacchetti di plastica fino al momento dell'analisi.

2.2.3.2.2 Pretrattamento dei campioni

I campioni di malta sono stati macinati finemente con mortaio e pestello d'agata, in modo da ottenere una polvere più fine ed omogenea possibile, eliminando ogni grumo residuo. Il mortaio, i contenitori, le spatole e tutti gli strumenti utilizzati per il trasferimento di materiale sono stati accuratamente puliti con acetone o etanolo prima dell'uso e prima che entrassero in contatto con un nuovo campione, al fine di evitare contaminazioni.

2.2.3.2.3 Analisi in Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier

I campioni di malta polverizzata sono stati miscelati in mortaio d'agata con KBr anidro (Sigma-Aldrich FTIR Grade). La miscela, posta in pastigliatrice, è stata sottoposta a una pressione di 6 ton/cm² per 1 minuto. Tutto il materiale per la preparazione della pastiglia è stato pulito con acetone per evitare contaminazioni tra un campione e l'altro.

Gli spettri sono stati ottenuti con uno strumento BioRad Excalibur Series FTS 3000 con detector DTGS, nell'intervallo 4000-400 cm⁻¹ con risoluzione di 4 cm⁻¹. Periodicamente è stata eseguita un'analisi del *background* il cui spettro è stato automaticamente sottratto a quelli relativi ai campioni. L'interpretazione degli spettri FTIR è avvenuta tramite confronto con database informatici e cartacei.

2.2.3.2.4 Analisi in Diffrazione di Raggi X

I campioni polverizzati sono stati posizionati su portacampione di alluminio, in modo da formare uno strato compatto e uniforme, di spessore pari a circa 700 µm.

Le analisi sono state effettuate con un diffrattometro Bruker AXS D8 AVANCE, 40 mA, fenditure DS 1.0, AS 1.0, RS 0.2 mm, R=217.5 mm; radiazione Cu-K α , $\lambda=1.5418$ Å, monocromatore grafite pirolitica sul raggio diffratto. Geometria $\theta:\theta$; 2 θ -range 5-55°; Soller Slits 2.3°; Step Scan $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, t = 1s.

L'interpretazione dei diffrattogrammi ottenuti è avvenuta tramite confronto con database multimediali e cartacei, relativi alle fasi mineralogiche più frequentemente riscontrate in questa tipologia di campioni.

2.2.3.2.5 Analisi Termica

I campioni macinati sono stati pesati in un crogiolo di allumina tarato, su bilancia analitica Gibertini E50S.

Per l'analisi termica è stato utilizzato uno strumento NETZSCH STA 409 PC, impiegando come gas N₂ puro con flussi a 20 ml/min e 40 ml/min. Il programma di temperatura è stato impostato con una velocità di riscaldamento di 10 K/min, partendo da temperatura ambiente sino a raggiungere i 900°C.

I tracciati termogravimetrici e di calorimetria a scansione differenziale sono stati poi corretti con un file di calibrazione precedentemente registrato.

2.2.3.3 Risultati

2.2.3.3.1 Diffrazione di Raggi X

I campioni provenienti dalla Torre sono stati tutti sottoposti ad analisi XRD.

In Figura 74 e Figura 75 sono mostrati, a titolo di esempio, alcuni dei diffrattogrammi ottenuti, mentre l'intera raccolta è presente in Appendice Baradello.

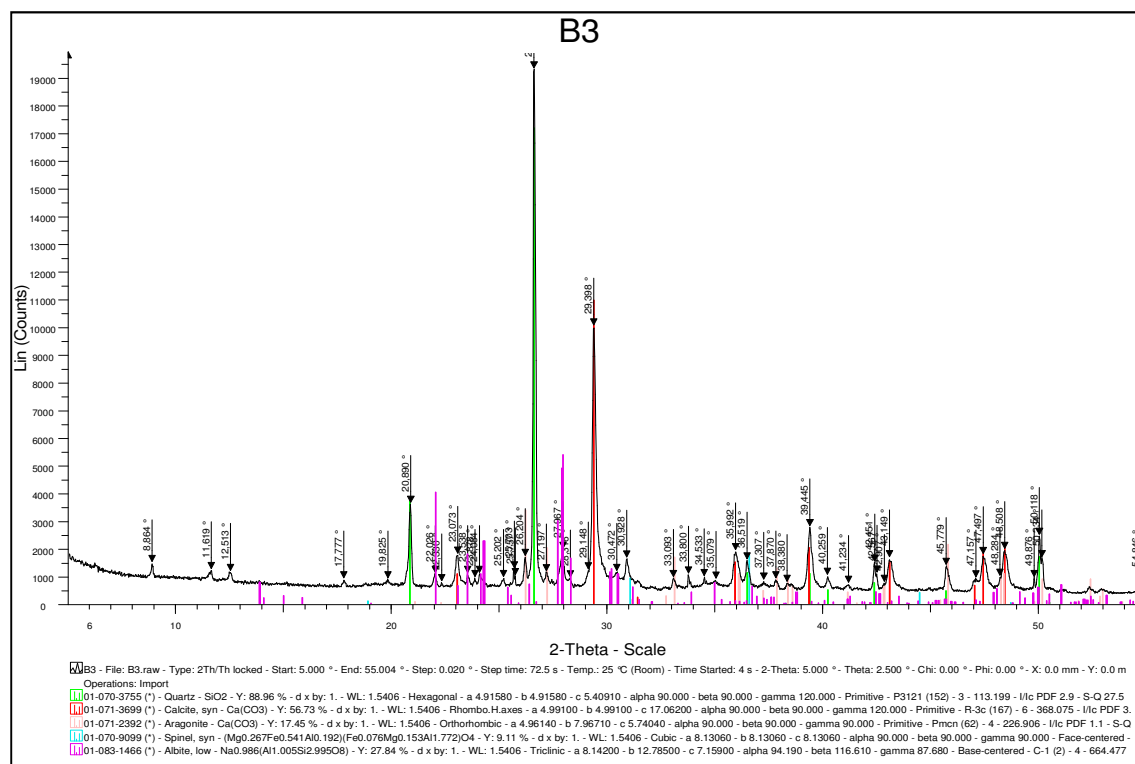


Figura 74 – Diffrattogramma del campione B3

Quarzo: 20.890°, 26.625°, 36.519°, 40.259°, 42.451°, 49.876°, 50.118°, 54.846°

Calcite: 23.073°, 29.398°, 35.992°, 39.445°, 43.157°, 47.497°, 48.508°

Aragonite: 26.204°, 27.197°, 33.093°, 37.307°, 37.870°, 30.380°, 41.234°, 48.284°

Spinello: 30.928°

Albite: 22.026°, 22.330°, 23.538°, 24.084°, 27.967°, 28.316°, 29.148°, 30.472°, 33.800°, 35.079°, 42.567°, 42.907°, 50.234°

Muscovite: 8.864°, 17.777°, 19.825°, 34.533°

Serpentino: 12.513°

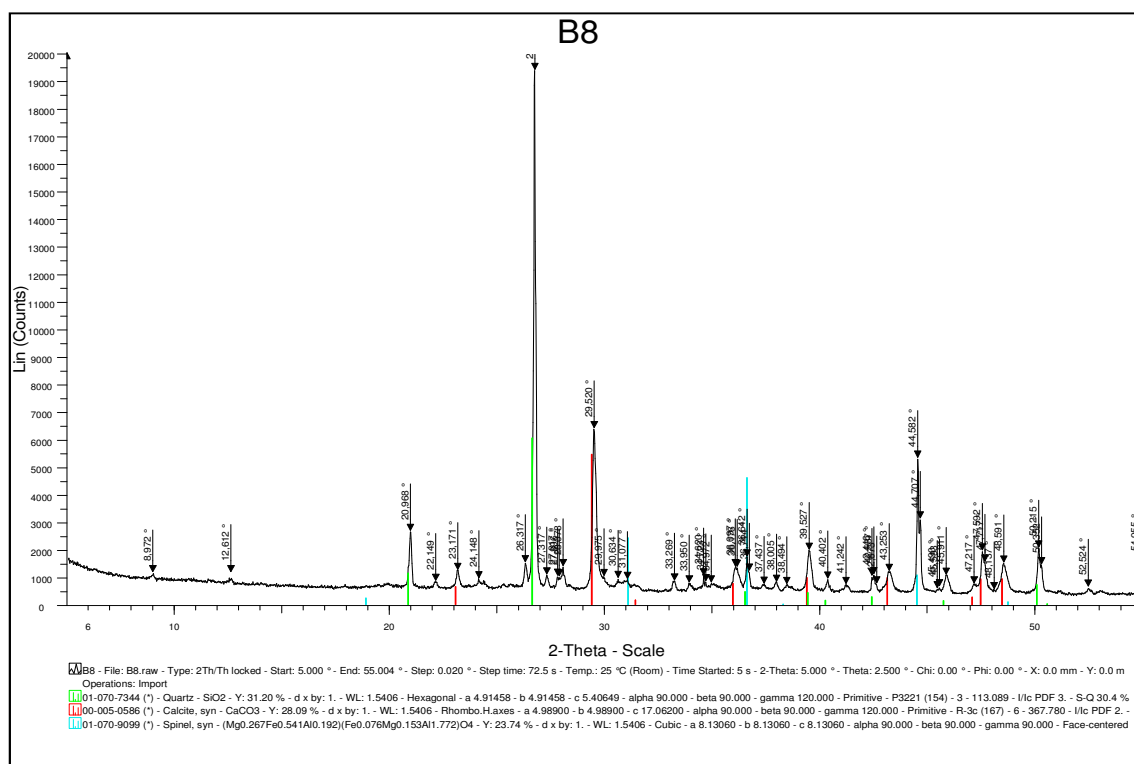


Figura 75 – Diffattogramma del campione B8

Quarzo: 20.968°, 26.760°, 40.402°, 42.446°, 42.537°, 45.911°, 50.215°, 54.955°

Calcite: 23.171°, 29.520°, 36.097°, 39.527°, 43.253°, 47.217°, 47.592°, 48.591°

Spinello: 31.077°, 36.642°, 44.582°

Albite: 22.149°, 24.148°, 26.317°, 27.817°, 27.896°, 20.078, 29.975°, 30.634°, 33.950°, 34.972°, 36.176°, 36.744°, 37.437°, 38.005°, 41.242°, 42.673°, 45.911°, 48.137°, 50.352°, 50.524°

In Tabella 16 sono riassunti i risultati qualitativi dell'analisi XRD, mentre in Tabella 17 sono riportati i risultati dell'analisi semiquantitativa, relativa ai principali minerali presenti nei campioni. Le intensità sono state normalizzate rispetto al picco più intenso rilevato durante l'analisi.

CAMPIONE	COMPOSIZIONE
B1	quarzo, calcite, albite, spinello, muscovite*, serpentino*
B2	quarzo, calcite, albite, spinello, muscovite*
B3	quarzo, calcite, albite, aragonite, spinello, muscovite*, serpentino*
B4	quarzo, calcite, albite, muscovite*
B5	quarzo, albite, calcite, muscovite*
B6	quarzo, calcite, spinello, muscovite, albite
B7	quarzo, calcite, albite, spinello, boromuscovite
B8	quarzo, calcite, spinello, albite
B9	quarzo, calcite, albite, spinello, halloysite
B10	quarzo, calcite, spinello, albite, boromuscovite
B11	quarzo, calcite, spinello, albite, muscovite
B12	quarzo, calcite, albite, spinello, muscovite*

Tabella 16 – Risultati dell'analisi XRD: composizione qualitativa dei campioni

*da confermare con altre analisi

	quarzo	calcite	albite	serpentino	muscovite	spinello	boromuscovite	aragonite
B1	+++	+++	+	+*	+*	+		
B2	+++	+++	+		+*	+		
B3	+++	++	+	+*	+*	+		+
B4	+++	++	+		+*			
B5	+++	++	++		+*			
B6	+++	+++	+		+	+		
B7	+++	++	+			+	+	
B8	+++	++	+			++		
B9	++	++	+			+		
B10	+++	++	+			+	+	
B11	++	++	+		+	++		
B12	++	++	+		+*	+		

Tabella 17 – Abbondanze relative dei principali minerali presenti nei campioni

Legenda: +++ molto abbondante (>40%); ++ abbondante (15-40%); + presente (3-15%); +/- scarso (<3%)

**da confermare con altre analisi*

Tutti i campioni provenienti dalla Torre del Baradello hanno mostrato una particolarità rispetto alle malte provenienti da altri siti finora analizzate: il minerale più abbondante risulta essere il quarzo, e non la calcite come generalmente accade per campioni di malte a legante carbonatico. In tutti i campioni è presente albite, particolarmente abbondante nel campione di restauro B5; in quasi tutti è contenuto spinello, anche in quantità abbondanti, soprattutto nei campioni B8 e B11, entrambi originali ed entrambi riconducibili alla fase di costruzione più antica. Da segnalare, inoltre, la presenza di aragonite in quantità rilevabili dall'analisi XRD, nel solo campione B3. La presenza di muscovite e serpentino in alcuni campioni necessita di essere confermata tramite altre analisi, quali l'osservazione delle sezioni sottili.

2.2.3.3.2 Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier

Sono stati sottoposti ad analisi FTIR tutti i campioni provenienti dalla Torre e una selezione di campioni degli scavi, scelti in base al sito di provenienza ed alle caratteristiche emerse da un'analisi visiva.

In Figura 76, Figura 77, Figura 78, Figura 79 e sono riportati, a titolo di esempio, alcuni degli spettri FTIR ottenuti. La raccolta completa è in Appendice Baradello.

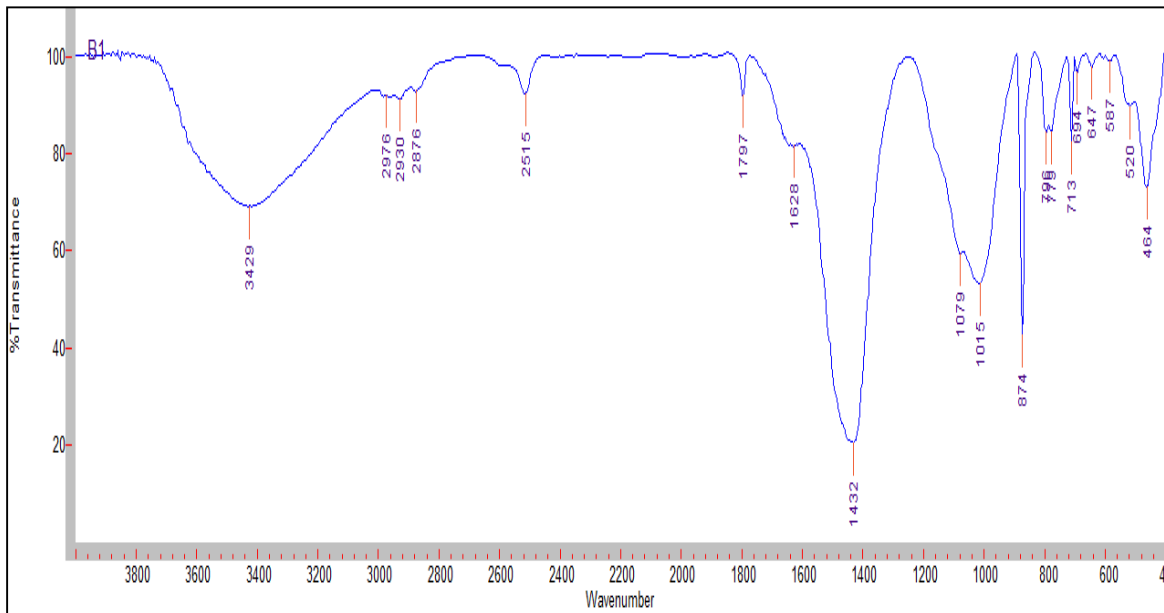


Figura 76 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B1

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1797, 1432, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1079, 796, 778, 694, 520, 464 cm^{-1}

silicati: 1015, 647, 587 cm^{-1}

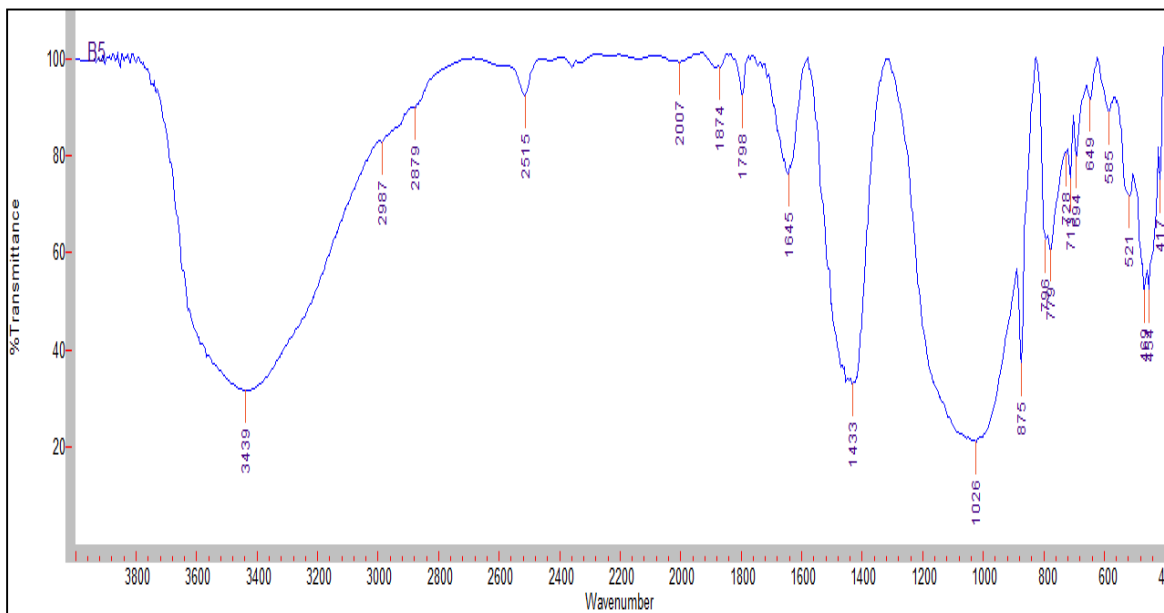


Figura 77 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B5

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1798, 1433, 875, 713 cm^{-1}

quarzo: 1026, 796, 779, 694, 521, 469 cm^{-1}

silicati: 1026, 649, 585 cm^{-1}

sostanza organica: 2987, 2879, 1645 cm^{-1}

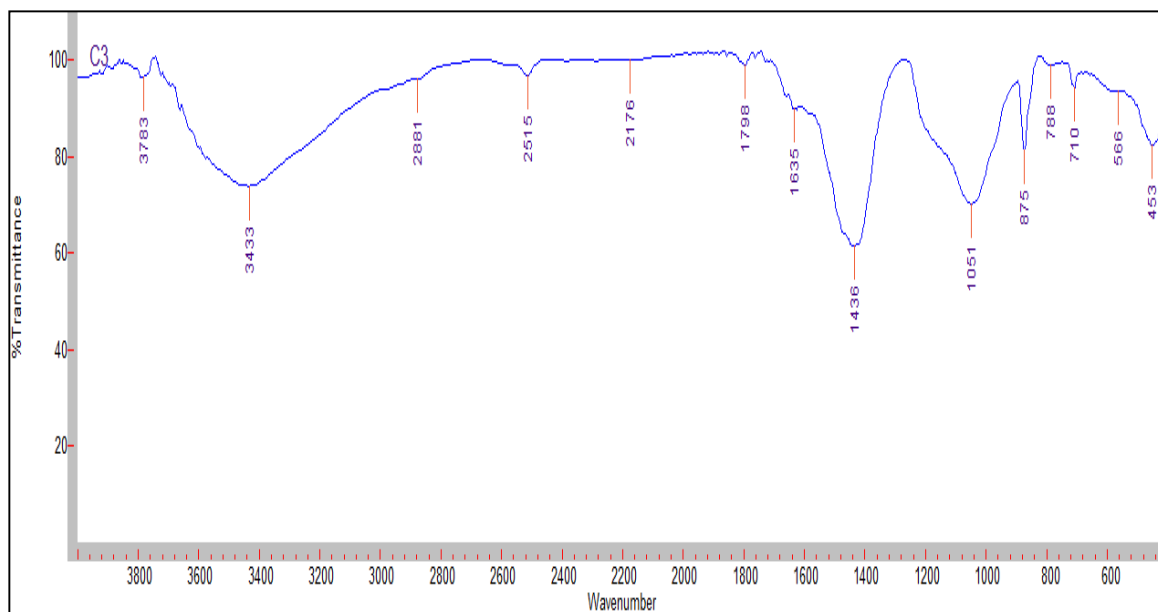


Figura 78 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C3

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1798, 1436, 875, 710 cm^{-1}

silicati: 3783, 1051, 768, 566, 453 cm^{-1}

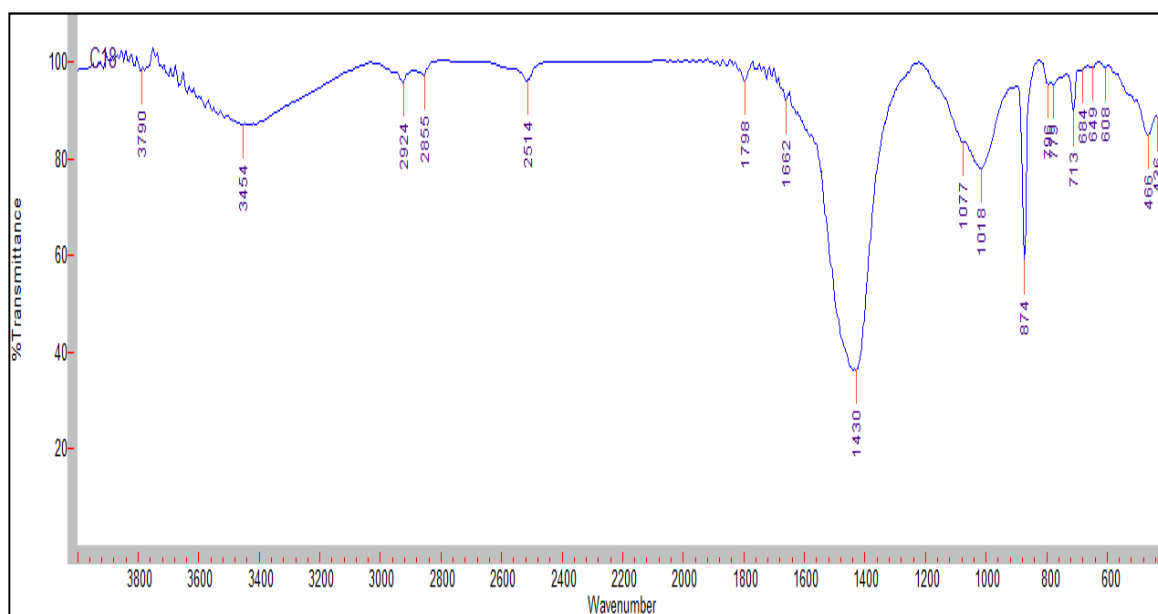


Figura 79 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C18

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1798, 1430, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1077, 796, 778, 466 cm^{-1}

silicati: 3790, 1018, 436 cm^{-1}

In Tabella 18 sono riportati i risultati dell'analisi FTIR:

CAMPIONE	COMPOSIZIONE
B1	calcite, quarzo, silicati
B2	calcite, quarzo, silicati
B3	calcite, aragonite*, quarzo, silicati
B4	calcite, quarzo, silicati
B5	calcite, quarzo, silicati, materiale organico*
B6	calcite, quarzo, silicati
B7	calcite, quarzo, materiale organico*
B8	calcite, quarzo
B9	calcite, quarzo, silicati
B10	calcite, quarzo, silicati
B11	calcite, quarzo, silicati
B12	calcite, quarzo, silicati
C2	calcite, silicati
C3	calcite, silicati
C7	calcite, silicati, quarzo
C8	calcite, silicati
C10	calcite, silicati
C14	calcite, silicati
C15	calcite, silicati
C16	calcite, silicati
C18	calcite, quarzo, silicati
C20	calcite, silicati
C21	calcite, quarzo
C23	calcite, silicati

Tabella 18 – Composizione dei campioni sottoposti ad analisi FTIR

**da confermare con ulteriori analisi*

Per quanto riguarda i campioni provenienti dalla Torre (indicati con la sigla “B”), l’analisi FTIR conferma la forte presenza di silicati già emersa dall’analisi XRD. Il campione B3, che presentava molto chiaramente nel diffrattogramma i segnali dell’aragonite, mostra anche nello spettro FTIR un picco a 858 cm^{-1} che potrebbe essere legato alla presenza di questa forma cristallina di carbonato di calcio. La presenza del forte segnale della calcite rende però difficile individuare i picchi caratteristici dell’aragonite, quindi in questo caso l’analisi FTIR non è in

grado di confermare con certezza il risultato XRD. I campioni originali provenienti dai piani più alti della Torre, ovvero della fase di innalzamento Viscontea, mostrano una sostanziale omogeneità negli spettri, con l'eccezione del già citato campione B3. Tra i campioni della fase costruttiva più antica non emergono grosse differenze, così come tra campioni di epoche diverse. Due campioni, B5 e B8, mostrano dei picchi isolati a 1640 cm^{-1} che possono portare a ipotizzare la presenza di sostanze organiche, ma l'assenza di altri picchi caratteristici non permette, per ora, di formulare ipotesi sulla sua natura.

I campioni C2 e C3, provenienti dalla cisterna adiacente alla Torre, sono costituiti da malte con cocciopesto: questa caratteristica è emersa dall'analisi visiva e compatibile con la necessità di avere basse permeabilità all'acqua, vista la funzione svolta. Dai loro spettri FTIR emerge la ricchezza in silicati, anche se non è possibile identificarne la natura.

Il campione C7, che alla vista appariva come privo di aggregato, conferma la sua natura dallo spettro FTIR, dove il segnale relativo ai silicati è quasi assente. I campioni C8 e C10, provenienti dalla stessa porzione di mura, mostrano caratteristiche omogenee; la stessa cosa vale per i campioni C15 e C16, che presentano spettri FTIR identici, ricchi di calcite e poveri di silicati. I campioni C18 e C21, prelevati nello stesso punto ma, rispettivamente sul lato a monte e sul lato a valle della muratura, mostrano spettri identici, ma il campione a monte risulta essere più ricco di calcite. I tre campioni prelevati sul lato a valle di questo muro presentano invece le stesse proporzioni tra calcite e silicati.

2.2.3.3 Analisi Termica

L'analisi termica è stata eseguita su 9 campioni provenienti dagli scavi archeologici.

In Figura 80, Figura 81 e Figura 82 sono mostrati, a titolo di esempio, alcuni dei termogrammi ottenuti. La raccolta completa è presente in Appendice Baradello.

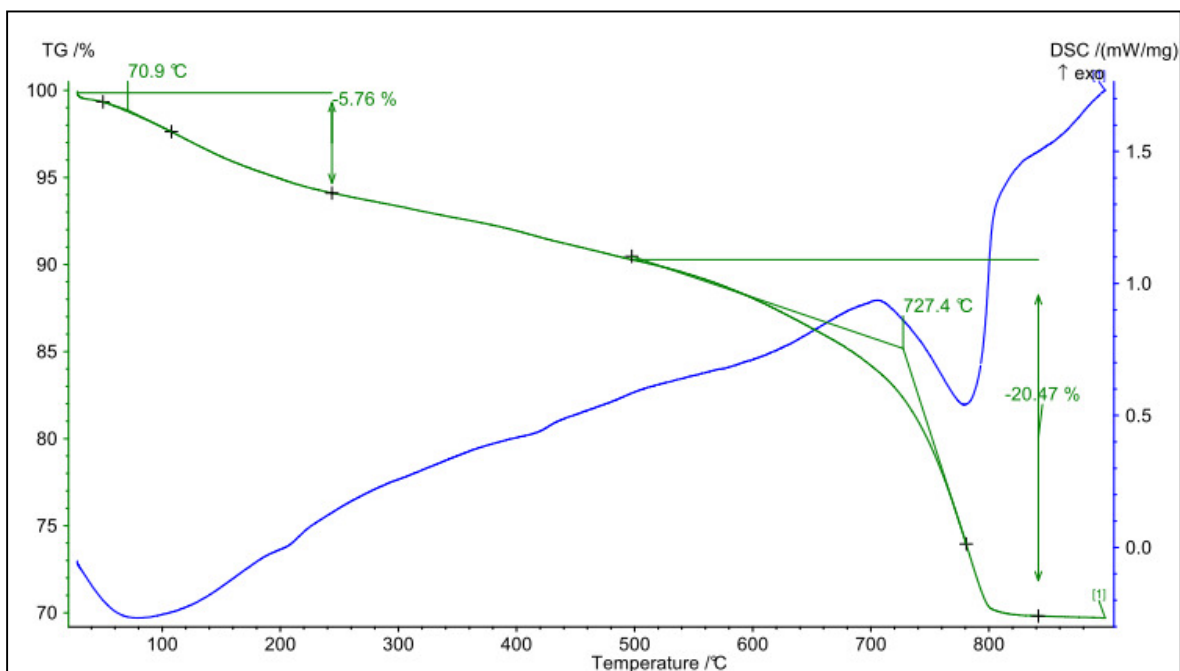


Figura 80 – Termogramma del campione C3

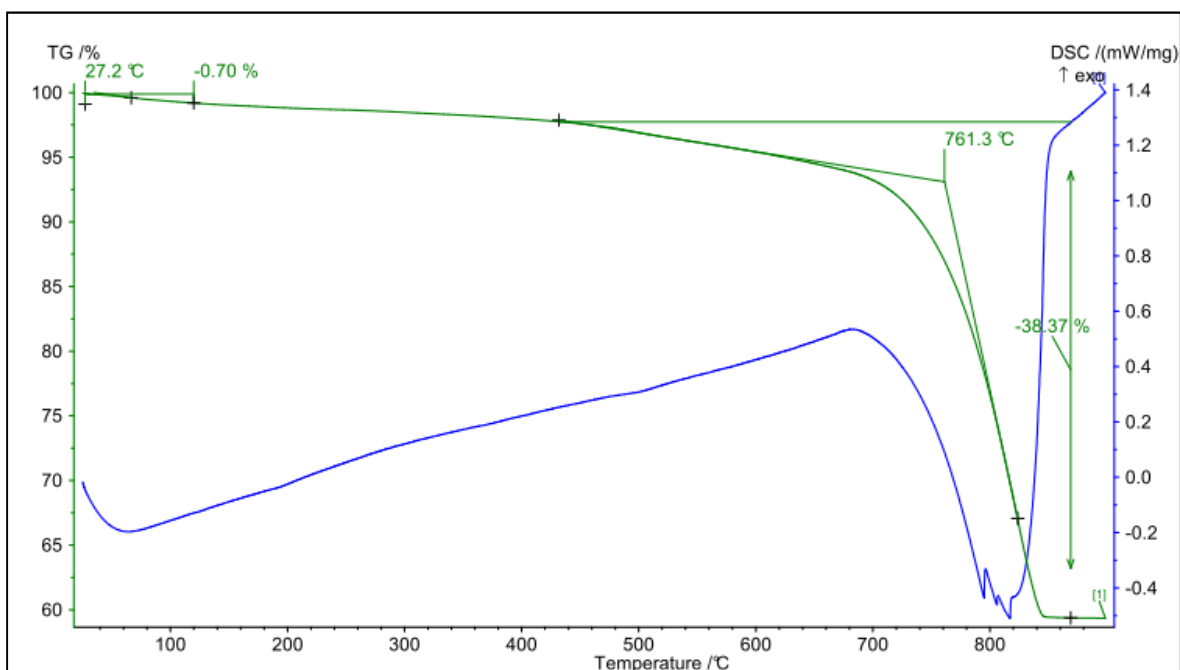


Figura 81 – Termogramma del campione C7

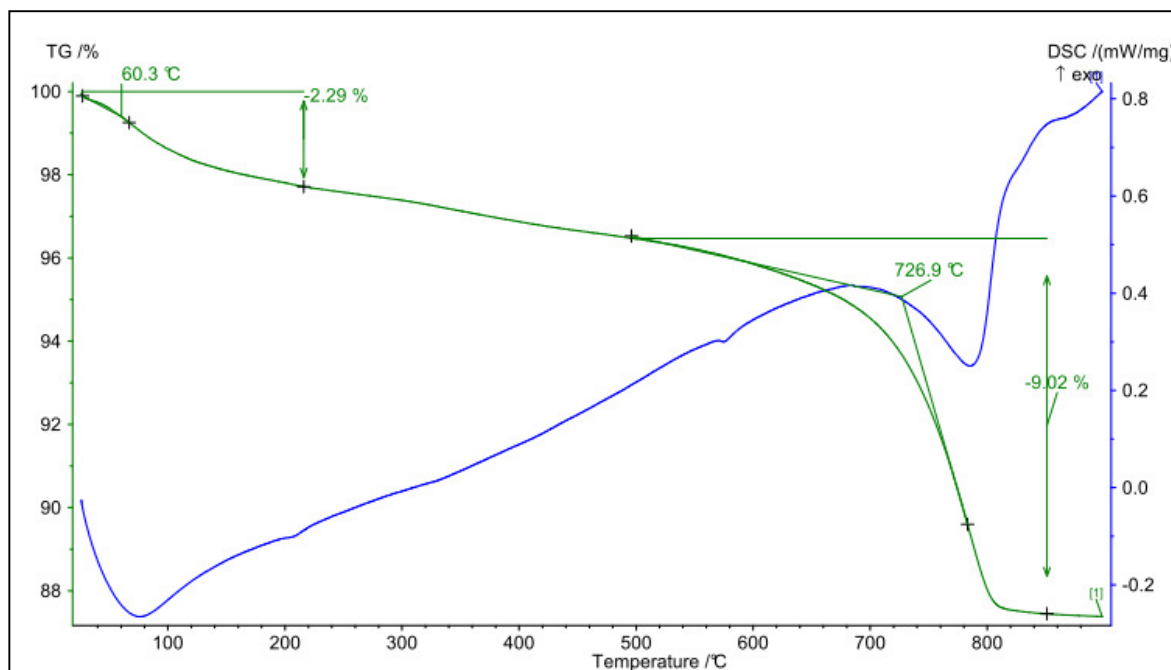


Figura 82 – Termogramma del campione C20

In Tabella 19 sono invece riportati i rapporti legante/aggregato calcolati a partire dalla diminuzione di peso % associata alla perdita di CO_2 da parte della calcite.

campione	rapporto legante/aggregato
C2	1.17
C3	0.87
C7	6.85
C8	0.67
C14	0.51
C16	3.30
C18	0.46
C20	0.26
C23	0.61

Tabella 19 – Rapporti legante/aggregato calcolati mediante analisi termogravimetrica

Il campione C7, visivamente privo di aggregato, conferma questa sua caratteristica anche nei risultati della termogravimetria, che riportano un valore L/A insolitamente alto. La stessa considerazione vale per il campione C16, che aveva già fatto registrare una ricchezza di legante già in analisi FTIR. Infine, il campione C2, appartenente alla cisterna in cocciopesto presenta anch'esso un rapporto legante/aggregato più elevato rispetto ai campioni provenienti dalle murature.

2.2.3.4 Conclusioni

Le analisi effettuate sui campioni provenienti dalla Torre del Castello del Baradello hanno evidenziato la particolarità di essere più ricche di silicati che si calcite, come invece generalmente accade per campioni di malte a legante carbonatico. I campioni provenienti da piani corrispondenti ad epoche costruttive differenti non mostrano grosse differenze: si può quindi ipotizzare l'utilizzo delle medesime materie prime.

Per quanto riguarda l'analisi dei campioni relativi agli scavi archeologici, appare confermata la presenza di malta con cocchiopesto nei materiali prelevati dalla cisterna adiacente alla Torre.

Alcuni campioni prelevati da murature si mostrano visivamente privi o poveri di aggregato: questa caratteristica risulta confermata dall'analisi FTIR e dal calcolo del rapporto L/A ottenuto mediante i risultati dell'analisi termogravimetrica. I campioni provenienti dalle stesse strutture murarie mostrano in generale caratteristiche omogenee.

*2.3 IL PROTOCOLLO
DI ANALISI DI MALTE
STORICHE*

Il lavoro svolto in occasione dei casi studio presentati ha permesso, da una parte, di fornire risposte concrete agli archeologi ed ai conservatori coinvolti, dall'altra di accumulare esperienza nella caratterizzazione delle malte storiche. Questo materiale è particolarmente interessante in quanto è estremamente diffuso fin dall'antichità e, grazie alle sue caratteristiche, spesso è arrivato fino ai giorni nostri in buono stato di conservazione. Nonostante l'impiego così vasto, molto spesso non sono pervenute informazioni sulla provenienza delle materie prima o sulla tecnica di produzione, e proprio queste sono spesso le domande per le quali figure come archeologi o storici chiedono aiuto a chimici o geologi, i quali si trovano quindi a dover caratterizzare un materiale apparentemente semplice, ma in realtà molto complesso.

L'analisi delle malte serve quindi per chiarire le tecniche costruttive passate, per determinare la provenienza delle materie prime, ma anche per verificarne lo stato di conservazione del materiale e per pianificare interventi di restauro compatibili con i materiali originali. Generalmente, questi studi richiedono l'impiego di più tecniche analitiche complementari per una caratterizzazione completa del materiale in esame.

Sulla base del lavoro sperimentale, ci si è resi conto di quali e quante siano le criticità presenti nell'analisi di questo tipo di materiale. Ad esempio, data la particolare composizione delle malte, è più volte emersa la difficoltà nel preparare aliquote per l'analisi veramente rappresentative di tutto il campione o nell'ottenere risultati riproducibili, non influenzati, tra le altre cose, dalla modalità di macinazione manuale che, necessariamente, è diversa per ogni operatore. A questo va aggiunta anche la complessa identificazione visuale delle fasi legante ed aggregato, spesso impossibili da distinguere senza un'osservazione in sezione sottile, non sempre effettuabili in tempi rapidi. Il problema di impostare una metodologia di analisi adatta per campioni di malte di epoche e provenienze, e quindi anche caratteristiche, ha ovviamente poi creato difficoltà anche nell'analisi dei risultati ottenuti.

La consultazione della bibliografia e la partecipazione a congressi (Associazione Italiana Archeometria, *Historic Mortars Conference*,...) hanno poi chiarito quanto poco siano ancora standardizzate le metodiche di analisi (l'unico riferimento a tale proposito sono le Norme UNI, cfr 2.1.5), con la conseguente produzione di risultati difficilmente confrontabili tra gruppi di lavoro. A testimonianza dell'importanza di questa problematica, si è costituito nel 2007 il Forum Italiano Calce, punto di incontro per tutti coloro che studiano, producono e utilizzando questo materiale e che ha tra i suoi obiettivi proprio la promozione di scambi, confronti, incontri e l'incoraggiamento della ricerca scientifica attraverso studi, sperimentazioni, monitoraggi e analisi. La partecipazione al Convegno annuale dell'Associazione ha poi rafforzato la convinzione della necessità di lavorare su questo tema.

In seguito a queste considerazioni, e riconoscendo il ruolo fondamentale delle malte storiche nell'edilizia storica, è stato steso un progetto con il fine di mettere a punto un protocollo di indagini chimico-mineralogiche e osservazioni microscopiche, che permetta di caratterizzare in maniera completa la natura del legante e dell'aggregato, il loro rapporto e la loro morfologia. Il protocollo, steso in collaborazione con l'Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali (ICVBC) CNR di Milano, si pone l'obiettivo di definire ed ottimizzare tutti i passaggi necessari per applicare le tecniche comunemente impiegate nell'analisi delle malte, ed assume carattere interdisciplinare coinvolgendo soggetti con competenze differenti (chimici, geologi). A questo obiettivo primario, si affianca anche quello di individuare le tecniche che forniscono informazioni ridondanti, in modo da selezionare quelle veramente informative ed evitare così lo spreco di campione, spesso disponibile in quantità limitate quando si lavora sui beni culturali.

2.3.1 Materiali

La prima fase del progetto mira alla caratterizzazione di campioni provenienti da provini di malta aerea a composizione e rapporto L/A noti,

Sono stati realizzati 9 provini di malta:

- A1, A2, A3, composti da calce e sabbia non carbonatica;
- B1, B2, B3, composti da calce e polvere di marmo;
- C1, C2, C3, composti da calce e una miscela di sabbia e marmo.

Tutti i provini sono stati preparati con rapporto legante:aggregato 1:3 e rapporto acqua:legante pari a 0.8.

Da ogni miscela iniziale sono stati realizzati 3 provini identici, suddivisi poi in 4 campioni lungo l'altezza. Ognuno di questi 4 campioni è stato infine diviso ulteriormente in 2 parti, per un totale di 8 campioni per ogni provino.

I campioni così ottenuti sono stati sottoposti a carbonatazione accelerata in atmosfera arricchita di CO₂ e umidità. L'efficacia della carbonatazione è stata verificata sia con il test colorimetrico della fenoltaleina, sia con la Diffrazione di Raggi X per la determinazione della scomparsa della portlandite (Ca(OH)₂, che con la carbonatazione si trasforma in calcite).

2.3.2 *Campionamento e macinazione*

Per ogni provino saranno analizzati campioni ottenuti sia dagli strati centrali sia da quelli esterni, per verificare se la composizione sia omogenea in tutto il blocco.

La macinazione del campione costituisce una delle maggiori criticità evidenziate nell'analisi delle malte. Trattandosi di campioni di dimensioni limitate e generalmente friabili, spesso la macinazione viene effettuata a mano, in mortaio d'agata: in questo modo però risulta chiaramente poco riproducibile. Definire dei parametri standard, quali il tempo di macinazione o il movimento del mortaio risulta difficile, poiché questa operazione rimane comunque fortemente dipendente dall'operatore che la esegue.

La macinazione verrà dunque condotta non in mortaio, ma in un mulino a palle di agata. Sarà necessario definire la quantità ottimale di campione da trattare, il tempo di macinazione, la potenza ed il metodo di pulizia da seguire per evitare possibili contaminazioni tra campioni.

Dalle polveri macinate verrà poi estratta una quantità di campione sufficiente per tutte le indagini. Dalla ricerca bibliografica è emerso come il metodo della quartatura, pur non essendo il più accurato estrarre dei sottocampioni, presenta comunque prestazioni migliori rispetto al prelievo casuale, eseguito ad esempio agitando il campione per omogeneizzarlo e prelevandone un'aliquota con una spatola [Gerlach, et al., 2002].

Altri metodi di riduzione della dimensionalità mostrano precisioni superiori, ma richiedono attrezzature o procedure più laboriose, con una maggiore manipolazione del campione. È stato quindi deciso che le aliquote di materiale per l'analisi verranno preparate seguendo questo metodo, riducendo la dimensionalità del campione macinato fino ad arrivare alla quantità necessaria per eseguire tutte le analisi programmate.

La procedura prevede di disporre il campione a cono, di appiattire il vertice e dividerlo in quattro quadranti utilizzando un cartoncino. A questo punto, il primo ed il terzo quarto, partendo da in alto a destra e contando in senso orario, vengono ricombinati in un nuovo cono, mentre i rimanenti vengono scartati. L'operazione viene ripetuta fino a quando non si raggiunge la quantità di campione desiderata.

2.3.3 Diffrazione di Raggi X

L'analisi XRD non è distruttiva, quindi può essere eseguita per prima, in modo da recuperare il campione e riutilizzarlo per altre analisi, risparmiando così sulla quantità di campione totale da utilizzare.

La presenza dello strumento sia presso l'Università dell'Insubria, sia presso l'ICVBC, permetterà di analizzare lo stesso campione in doppio, e di confrontare poi i risultati ottenuti. Idealmente, l'analisi sarà condotta distribuendo la polvere nel portacampione una sola volta per entrambe le determinazioni. Per i campioni provenienti dagli strati esterni dei provini verranno analizzate separatamente polveri provenienti dalla superficie e dalla zona interna per verificare eventuali differenze dovute al contatto con la struttura in cui sono stati preparati i provini stessi.

Le criticità evidenziate, che dovranno essere corrette con lo scopo di rendere più riproducibile l'analisi, coinvolgono sia la fase di preparazione (quantità di campione, metodo di stesura sulle lastre portacampioni) sia l'analisi vera e propria (influenza della velocità di scansione, espressione dell'intensità, valutazione della linea di base, riduzione del rumore strumentale).

2.3.4 Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier

I campioni saranno sottoposti ad analisi in trasmissione mediante preparazione di una pastiglia con KBr, dopo miscelazione con mulino a palle.

Anche in questo caso sarà necessaria la verifica della riproducibilità delle fasi di preparazione del campione (quantità di campione e di KBr, miscelazione, preparazione pastiglia) e dell'analisi (numero scansioni, qualità spettro, linea di base).

In alternativa, potrà essere utilizzata per l'analisi la cella di diamante: in questo caso sarà necessario ottimizzare la quantità di campione, la deposizione sulla finestra e la messa a fuoco delle lenti focalizzatrici.

2.3.5 *Sezioni lucide e sezioni sottili*

Dai campioni verranno preparate sezioni lucide trasversali, inglobando frammenti di provini in matrici polimeriche successivamente lucidate a specchio. Dalle sezioni lucide verranno poi ricavate le sezioni sottili per essere sottoposte ad analisi mineralogica mediante microscopio ottico a luce polarizzata per il riconoscimento delle specie minerali presenti nel campione. Dall'identificazione delle specie carbonatiche e silicatiche e dalla rispettiva morfologia, potrà inoltre essere determinato il rapporto L/A, sfruttando la possibilità di applicare l'analisi di immagini. A tale proposito, verranno confrontati i risultati ottenuti con diversi *software* commerciali e con un *software home-made*. I risultati verranno confrontati con quelli ottenuti per via chimica mediante dissoluzione acida del solo legante e mediante termogravimetria.

Le sezioni lucide verranno invece analizzate mediante micro-FTIR. L'analisi in riflessione della SLT permetterà lo studio della sola frazione legante individuabile tramite microscopio.

Da alcuni campioni sono già state preparate delle sezioni sottili, sottoposte a delle prime osservazioni al microscopio polarizzatore. In Figura 83 e Figura 84 sono mostrate alcune delle immagini ottenute.

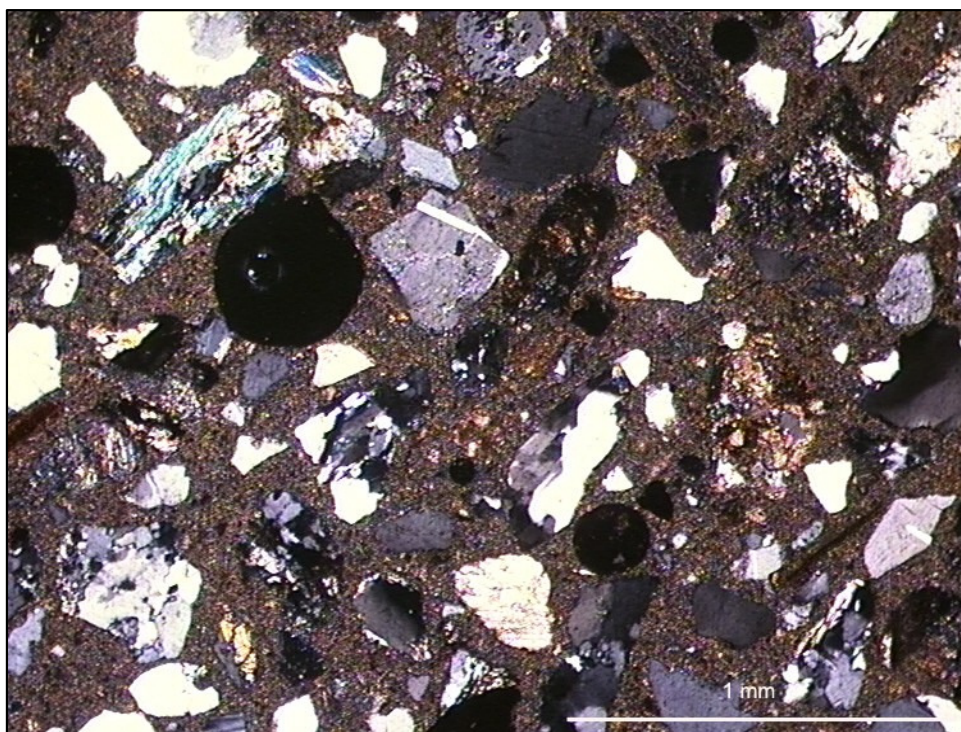


Figura 83 – Immagine al microscopio polarizzatore del campione A2B2

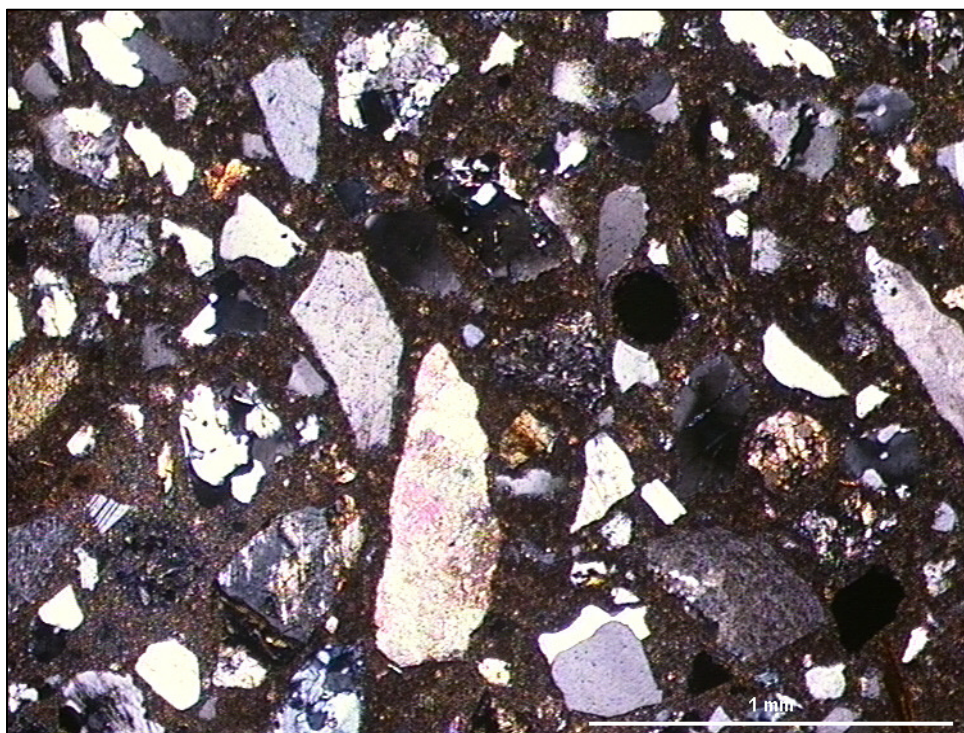


Figura 84 – Immagine al microscopio polarizzatore del campione A2D1

2.3.6 Analisi termica

L'analisi termogravimetrica permetterà di calcolare il rapporto legante/aggregato mediante determinazione della quantità di carbonati presenti nel legante. Come già detto, i risultati ottenuti verranno confrontati con quelli ricavati dall'osservazione delle sezioni sottili e dalla dissoluzione acida della frazione carbonatica.

Sarà necessario verificare la riproducibilità delle fasi di preparazione del campione e dell'analisi: in particolare verrà valutata l'influenza della granulometria (fine o grossolana) sui risultati. Infine, verranno eseguite analisi su campioni di sola calcite e di marmo polverizzato, per verificare la dipendenza della temperatura di decomposizione di CaCO_3 dalla forma mineralogica.

2.3.7 Microscopia elettronica a scansione

I campioni verranno osservati al SEM, in associazione all'analisi elementare mediante microsonda. In questo modo si otterranno informazioni non solo sulla morfologia del campione, ma anche sulla mappatura qualitativa e semiquantitativa degli elementi, utile ancora

una volta per determinare le specie mineralogiche presenti e la loro distribuzione. Si valuterà se i campioni rivestiti di grafite possano essere poi recuperati per altre analisi, al fine di utilizzare meno campione possibile.

2.3.8 Digestione acida

La digestione acida, eventualmente assistita da microonde, verrà eseguita per portare in soluzione selettivamente il legante carbonatico, lasciando invece inalterato l'aggregato sabbioso. In questo modo sarà possibile determinare il rapporto legante/aggregato, da confrontare con i risultati ottenuti mediante osservazione delle sezioni sottili e termogravimetria.

La metodica di digestione verrà ottimizzata nella scelta e nella quantità dei reagenti utilizzati, nei tempi e nelle modalità; in secondo luogo verrà valutata la riproducibilità della procedura sia nell'ambito di un attacco, sia tra attacchi condotti in tempi diversi.

Le soluzioni ottenute dalla digestione dovranno essere filtrate per determinare la quantità di residuo non carbonatico: sarà necessario determinare quali filtri danno il risultato migliore per questo scopo.

2.3.9 Spettrometria di massa con sorgente al plasma ad accoppiamento induttivo

L'analisi mediante ICP-MS verrà condotta sulle soluzioni dei campioni dissolti mediante attacco acido. Sarà necessario scegliere quali elementi analizzare, considerare le interferenze, l'effetto matrice, il metodo di calibrazione, l'utilizzo di standard interni, la stabilità del segnale e la riproducibilità dell'analisi. Si dovrà, inoltre, ottimizzare la metodica per ridurre il pericolo di contaminazione dei campioni e valutare l'attuale procedura di lavaggio dei barattoli per conservare le soluzioni e dei *vesse* per la digestione acida.

In caso di elementi particolarmente interferiti all'ICP-MS, questa tecnica verrà affiancata dall'analisi mediante assorbimento atomico con fornello di grafite.

I risultati ottenuti dalle diverse tecniche di analisi elementare verranno poi confrontati per valutare eventuali criticità e punti di forza di ognuna di esse.

2.3.10 Cromatografia ionica

L'analisi mediante cromatografia ionica verrà effettuata sugli estratti acquosi dei campioni, per verificare la presenza di sali solubili (anche se, nel caso dei provini artificiali, si tratta di campioni non degradati). Dovrà essere valutata la modalità di preparazione del campione, da ottimizzare nelle quantità di campione e di acqua e nei tempi di estrazione, così come le specifiche dell'analisi, della quale dovrà essere verificata la riproducibilità.

2.3.11 Trattamento dei dati

I risultati qualitativi e quantitativi saranno razionalizzati mediante il trattamento statistico dei dati, per un'ulteriore verifica della riproducibilità delle analisi.

3. LE OSSA

3.1 IL MATERIALE

3.1.1 *La composizione*

Le ossa sono una parte anatomica solida dei vertebrati, il cui insieme costituisce lo scheletro. Esse sono un tessuto ben organizzato e, nonostante siano in parte composte da minerali, sono un organo a tutti gli effetti, con diverse funzioni, tra le quali la protezione degli organi interni, il supporto meccanico dell'individuo, e l'immagazzinamento di minerali necessari all'organismo.

La composizione *in vivo* è variabile a seconda dell'età del soggetto e del tipo di osso preso in considerazione, ma può essere indicata generalmente come 70-80% inorganico, 20-30% organico e una proporzione variabile di acqua, intorno al 10% massimo [Klepinger, 1984]. La matrice organica è costituita da una proteina fibrosa insolubile in acqua, il collagene, da altre proteine e da lipidi. La fase inorganica è, invece, costituita essenzialmente da fosfato di calcio, in forma sia cristallina (idrossiapatite), sia amorfa [Klepinger, 1984]. L'idrossiapatite può essere rappresentata con la formula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, con impurezze che comprendono carbonati, citrati ed elementi come Na, Mg, Zn, Sr, Ba e Pb [Carvalho, et al., 2008] [Klepinger, 1984]. Sono proprio queste "impurezze" che rendono possibile studi come quelli relativi alla paleodieta.

La componente inorganica dell'osso viene costantemente rinnovata, in quanto si può affermare che esso sia in un costante stato dinamico con l'ambiente circostante, determinato da scambi ionici che in vita costituiscono flussi regolati dal fabbisogno fisiologico, mentre *post mortem* sono essenzialmente di tipo diagenetico con il terreno di giacitura. Il ricambio annuale del tessuto osseo in vivo varia in funzione del tipo in esame (il *turnover* nell'osso trabecolare è da 3 a 10 volte più veloce rispetto all'osso compatto) e dell'età del soggetto (più veloce nei bambini che negli adulti) [Klepinger, 1984]. Nonostante le variazioni, si stima che il ricambio annuale nelle ossa trabecolari sia intorno al 10% e nelle ossa compatte intorno al 2.5% [Klepinger, 1984]. Le prime riescono quindi a fornire informazioni solamente sugli ultimi anni di vita, mentre le seconde rispecchiano la situazione durante tutta l'esistenza dell'individuo [Klepinger, 1984] [Price, et al., 2000] [Vuorinen, et al., 1996].

Dal punto di vista morfologico, esistono ossa lunghe, tipiche degli arti, ossa corte, ad esempio le vertebre, ed ossa piatte, come quelle del cranio.

3.1.2 La paleodieta e gli elementi in traccia nelle ossa

Nel corso della propria storia l'uomo ha variato la propria alimentazione in corrispondenza delle fasi cruciali della sua evoluzione e in funzione della disponibilità di fonti di sostentamento. L'avvicinarsi delle fasi evolutive ha fatto sì che non si dipendesse da una singola dieta, e questa flessibilità alimentare ha determinato delle variazioni nel rapporto fra nutrimento animale e vegetale nel corso della storia.

L'analisi di ossa archeologiche permette, attraverso il dosaggio degli elementi corrispondenti a particolari alimenti, di determinare se la dieta è di tipo prevalentemente vegetariano, carnivoro o misto. Studiare la paleodieta di una particolare comunità permette di ricavare informazioni in merito a svariate caratteristiche degli individui che la compongono, in particolare su età, sesso, stato di salute e relative patologie, fonti di sostentamento, organizzazione economica, possibili suddivisioni in classi sociali [Sillen, 1981] [Price, et al., 1985] [Schoeninger, 1979]. È possibile, per esempio, scoprire se una popolazione si dedicasse all'agricoltura, alla pastorizia, alla pesca, se avesse contatti con gruppi di culture differenti, etc. In casi particolari, come quello della Necropoli di Collegno (VI-VII sec. a.C.) è stato possibile notare cambiamenti nel tipo di nutrizione degli individui, in corrispondenza della progressiva sedentarizzazione del gruppo, e anche differenze alimentari tra individui di diverse classi sociali [Bartoli, et al., 1997].

Come già accennato, le ossa possono essere considerate come dei veri e propri "bioarchivi", poiché la loro composizione include, oltre ad idrossiapatite, collagene ed acqua, elementi come sodio, magnesio, zinco, stronzio, bario e piombo, che sono le chiavi per lo studio della paleodieta [Carvalho, et al., 2008] [Klepinger, 1984].

Le ossa, infatti, agiscono come una riserva di ioni essenziali per la vita e sono in equilibrio dinamico con l'esterno, quindi possono accumulare metalli anche per via alimentare [Zlateva, et al., 2003]. I metalli generalmente si scambiano con gli ioni Ca^{2+} nella matrice di apatite e, se non prendono parte ai processi metabolici, rimangono fissati nella struttura cristallina [De Muynck, et al., 2009] [Szostek, et al., 2009] [Klepinger, 1984].

In generale, si può considerare un elemento come utile ai fini dello studio della paleodieta se ha una riconosciuta relazione con una categoria di alimenti, se entra nell'organismo solo per via alimentare, se si fissa nell'osso in quantità compatibili con l'analisi chimica e se non è soggetto a fenomeni di contaminazione *post mortem*.

Gli elementi presenti nelle ossa sono classificati in relazione alla loro abbondanza. Gli elementi maggioritari svolgono una gran quantità di funzioni essenziali ed includono idrogeno, calcio, fosforo, ossigeno, potassio, sodio e magnesio. Gli elementi in traccia sono invece quelli meno abbondanti, e vengono classificati come essenziali per la dieta (Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, ecc.), poco essenziali (Li, V, ecc.) e non essenziali o nocivi (As, Hg, Pb, Sr, Ag, Au, ecc.).

Tra tutti gli elementi in traccia presenti nell'osso, lo stronzio è quello che per primo ha ricevuto attenzione, a partire dalla metà del secolo scorso, quando sono iniziati gli studi sull'assorbimento di ^{90}Sr in seguito ai test nucleari [Klepinger, 1984]. Le osservazioni del movimento di questo isotopo dall'atmosfera al suolo e da qui alle acque, alle piante ed ai consumatori animali, erbivori e carnivori, mostravano un decremento della concentrazione ad ogni passaggio attraverso i livelli trofici. Questo esito suggerì l'idea di impiegare i risultati del dosaggio dello stronzio sui fossili animali allo scopo di ricostruire le abitudini alimentari. Il primo studio fu condotto da Toots e Voorhies [Toots, et al., 1965] e questo lavoro, a sua volta, dette l'impulso agli studi sui resti umani [Brown, 1974]. Questo fornì un nuovo approccio agli studi sulla dieta, che tradizionalmente venivano fatti attraverso l'identificazione di resti animali o vegetali e che a partire dagli anni '70, invece, si concentrarono sull'analisi chimica delle ossa [Lambert, et al., 1984].

Lo stronzio presenta caratteristiche chimiche molto vicine a quelle del calcio ed è in grado di sostituirlo in alcuni processi metabolici. In particolare, i vegetali lo assorbono dal terreno, ma non sono poi in grado di discriminare tra calcio e stronzio, quindi la proporzione dei due elementi nelle piante riflette la loro proporzione nell'ambiente in cui vivono [Klepinger, 1984] [Lambert, et al., 1984]. Al contrario, l'intestino dei mammiferi discrimina le due specie a favore del calcio ed i loro reni tendono ad eliminare lo stronzio circa 3 volte di più [Klepinger, 1984]. A causa di questi processi, i tessuti dei mammiferi presentano rapporti Sr/Ca più bassi rispetto a quelli presenti nel cibo di cui si sono nutriti. Gli erbivori hanno rapporti Sr/Ca inferiori rispetto ai vegetali di cui si sono cibati (trattengono solamente il 20-25% dello stronzio ingerito), mentre i carnivori hanno rapporti ancora più bassi. Gli onnivori, tra cui rientrano anche gli umani, mostrano valori intermedi tra erbivori e carnivori, che variano a seconda delle proporzioni di carne e piante assunte con la dieta. Ad un maggior consumo di vegetali corrisponde un più alto valore di Sr/Ca, ad un maggiore consumo di carne un più basso valore di Sr/Ca [Klepinger, 1984]. È stato quindi determinato come la concentrazione di stronzio diminuisca dagli erbivori (400-500 mg/kg), agli onnivori (150-400 mg/kg), fino ai carnivori (100-300 mg/kg) [Lambert, et al., 1984]. Ne consegue che ossa

provenienti da individui con differenti quantità di alimenti di origine vegetale nella dieta possano essere distinti dal contenuto di stronzio, a patto che provengano dallo stesso luogo [Scattarella, et al., 2002] [Vuorinen, et al., 1996] [Schoeninger, et al., Effects of mollusc eating on human bone strontium levels, 1981] [Toots, et al., 1965] [Schutkowski, et al., 1999] [Edward, et al., 1984] [Carvalho, et al., 2004]. In conclusione, lo stronzio è quindi un ottimo indicatore legato alla posizione dell'organismo nella catena trofica [Boaz, et al., 1978] [Szostek, et al., 2009] [Farnum, et al., 1995] [Scarabino, et al., 2006] [Toots, et al., 1965] [Harritt, et al., 1992] [González-Reimers, et al., 2001] [Nelson, et al., 1984].

Il 99% dello stronzio presente nel corpo umano è conservato nello scheletro, quindi l'analisi delle ossa può dare informazioni sulle abitudini alimentari, a patto che l'abbondanza ambientale dello stronzio sia mantenuta costante e non ci siano troppi processi di contaminazione *post mortem* [Klepinger, 1984]. L'analisi dello stronzio nelle ossa è stata utilizzata per studiare diversi aspetti, tra cui la proporzione di carne e vegetali assunti nella dieta, ad esempio confrontando ossa umane e animali dello stesso sito; le proporzioni carne-vegetali tra siti diversi; la valutazione dei cambiamenti alimentari nel tempo; la presenza di differenze alimentari legate al ceto sociale di provenienza; lo studio di correlazioni tra la dieta e cambiamenti morfologici [Klepinger, 1984]. Le concentrazioni di stronzio aumentano durante l'infanzia e l'adolescenza, mentre le fluttuazioni con l'età sono molto ridotte tra gli adulti, a parte il caso particolare delle donne durante la gravidanza e l'allattamento [Beck, 1985]. Una variabile da tenere in considerazione è la possibilità di approvvigionamento di cibi di origine marina o acquatica in generale, che può influenzare pesantemente il contenuto di stronzio nello scheletro [Klepinger, 1984] [Toots, et al., 1965] [Lambert, et al., 1984]. Molluschi e pesci (nello scheletro) accumulano stronzio dall'acqua in cui vivono, ed esso viene poi fissato nelle ossa del consumatore. Elevate concentrazioni di stronzio possono quindi essere legate anche ad un significativo consumo di animali acquatici [Schoeninger, et al., Effects of mollusc eating on human bone strontium levels, 1981] [Harritt, et al., 1992] [González-Reimers, et al., 2001].

Nonostante un dibattito ancora in parte aperto, lo stronzio è generalmente ritenuto non soggetto a cambiamenti *post mortem*, quindi riflette i valori fisiologici originali [Carvalho, et al., 2008] [Lambert, et al., 1984] [Scattarella, et al., 2002] [Klepinger, 1984]. Come evidenziato da studi mediante microscopia elettronica, lo stronzio è presente all'interno dei cristalli di idrossiapatite, piuttosto che nelle cavità che si formano dopo la morte, quindi le concentrazioni misurate riflettono la concentrazione *ante mortem* [Lambert, et al., 1984]. Inoltre, il contenuto di calcio nelle ossa fossili varia solo leggermente, quindi non influenza

molto il rapporto Sr/Ca [Toots, et al., 1965]. Di conseguenza, la sola concentrazione dello stronzio è sufficiente per ricavare informazioni.

Infine, i rapporti isotopici dello stronzio possono inoltre essere utilizzati per tracciare percorsi di migrazione durante la vita di un individuo, in quanto strettamente legati ai rapporti isotopici nel cibo e nell'acqua ingeriti durante la vita, a loro volta dipendenti dalla geologia del sito di insediamento [Knudson, et al., 2007].

Lo zinco è, insieme allo stronzio, l'elemento maggiormente studiato nell'ambito della determinazione della paleodieta. Il primo studio che suggerì l'utilizzo di questo metallo per la ricostruzione delle abitudini alimentari fu quello di Gilbert, nel 1975 [Gilbert, 1975]. Lo zinco proviene da cibi di origine animale come carne, uova e prodotti caseari, ma anche da legumi [Klepinger, 1984] [Busetto, et al., 2008] [Dobrovolskaya, 2005] [Scarabino, et al., 2006] [Harritt, et al., 1992] [Carvalho, et al., 2004] [Edward, et al., 1984].

Esso può essere utilizzato come marker di una dieta ricca di proteine, anche se il suo metabolismo nel corpo umano è più complesso di altri metalli e non ancora del tutto chiarito. Esistono infatti inibitori e stimolatori dell'assorbimento di zinco [Farnum, et al., 1995] [Vuorinen, et al., 1996] [Dolphin, et al., 2009] [Klepinger, 1984] [Schutkowski, et al., 1999] [Edward, et al., 1984]. Ad esempio, l'assunzione di fitati diminuisce la disponibilità di zinco e questo effetto viene amplificato dal calcio [Klepinger, 1984]: le popolazioni che assumono cereali possono quindi avere livelli di zinco più bassi del previsto. Questo effetto però sparisce con la macinazione dei chicchi e con l'uso di agenti lievitanti, che hanno l'effetto di distruggere i fitati e quindi di ripristinare l'assorbimento dello zinco [Edward, et al., 1984]. Lo zinco aumenta dagli erbivori (90-150 mg/kg), agli onnivori (120-220 mg/kg) fino ai carnivori (175-250 mg/kg) [Lambert, et al., 1984] e non presenta generalmente problemi di diagenesi, perlomeno per quanto riguarda sepolture in suoli non acidi per alcune migliaia di anni [Lambert, et al., 1984] [Carvalho, et al., 2008] [Scattarella, et al., 2002]. In generale, stronzio e zinco hanno il massimo delle rispettive abbondanze in componenti differenti della dieta, quindi i loro livelli nelle ossa variano in maniera indipendente. L'unica eccezione a questo andamento è che entrambi presentano alte concentrazioni in alcuni tipi di frutta secca e di molluschi [Beck, 1985].

Stronzio e zinco sono gli elementi in traccia più utili e più utilizzati nello studio della paleodieta, tanto che semplici grafici bidimensionali Sr vs Zn possono fornire velocemente delle prime informazioni sull'alimentazione della popolazione in esame [Beck, 1985]. Per utilizzare questo approccio, è necessario formulare tre ipotesi:

-
- tutti i membri di una società agricola dovrebbero avere come componente maggioritario della propria dieta i vegetali, integrati da quantità variabili di frutti spontanei e tessuti animali. Si dovrebbe, quindi, osservare una distribuzione di valori continua lungo l'asse dello stronzio, con un intervallo di variazione più limitato per lo zinco;
 - le società di cacciatori-raccoglitori dovrebbero soddisfare una proporzione più grande del loro fabbisogno alimentare consumando proteine animali, invece che piante. La situazione dovrebbe essere quindi invertita, con una distribuzione allargata di valori lungo l'asse dello zinco e un *range* più ristretto per lo stronzio;
 - se le due ipotesi sono corrette, allora dovrebbe essere possibile tracciare un profilo per una società di transizione. Questa società dovrebbe inizialmente mostrare una distorsione della distribuzione lungo l'asse dello zinco, in direzione di quello dello stronzio. All'aumentare della dipendenza dall'agricoltura, il *trend* verso lo stronzio dovrebbe divenire più evidente.

L'utilizzo di altri elementi oltre a questi due può comunque servire per aggiungere informazioni rilevanti riguardo alla paleodieta, ed è quindi opportuno presentarli.

Circa il 93% del bario nell'organismo è localizzato nelle ossa e nei tessuti connettivi [Klepinger, 1984]. L'intestino discrimina contro l'assorbimento del bario in maniera ancora maggiore rispetto allo stronzio, quindi è anch'esso utilizzabile per determinare la posizione dell'organismo nella catena trofica. Il bario sembra inoltre essere utile per distinguere tra organismi marini e terrestri [Klepinger, 1984]. Esistono però alcune prove che sia un elemento diagenetico [Lambert, et al., 1984]: esso tende ad essere presente in concentrazioni maggiori nelle costole (che hanno un tessuto spugnoso) e sulla superficie delle ossa, proprio come altri elementi soggetti a contaminazione. Il bario è quindi un elemento altamente discriminante per quanto riguarda la paleodieta ma, purtroppo soggetto ad effetti diagenetici.

Il magnesio, così come lo stronzio e il manganese, si ritrova generalmente in concentrazioni più alte nei vegetali che nella carne [Klepinger, 1984]. Il 60-65% del magnesio presente nel corpo umano si fissa nello scheletro [Klepinger, 1984], dove va a sostituire il calcio proprio come succede per lo stronzio. È stato associato ad effetti diagenetici [Lambert, et al., 1984] [Beck, 1985].

Il manganese nell'organismo ha come sito di accumulo privilegiato la componente inorganica dello scheletro, ma rimane comunque sempre in basse concentrazioni [Klepinger, 1984]. In generale, i vegetali ne sono più ricchi rispetto alla carne, ma non ha dato grandi risultati negli studi sulla paleodieta [Klepinger, 1984] Sembra, inoltre, soffrire il fenomeno della diagenesi [Beck, 1985].

Il rame proviene da cibi di origine animale, parte di esso risulta essere legato alla componente organica dell'osso; la vitamina C ne diminuisce la disponibilità, mentre alcuni amminoacidi la aumentano [Klepinger, 1984]. Il rame è stato associato ad effetti diagenetici [Lambert, et al., 1984] [Beck, 1985].

Per quanto riguarda il ferro, diversi studi hanno mostrato come la maggior parte del metallo concentrata nello scheletro sia legata alla fase organica, in particolare al collagene [Klepinger, 1984]. Il ferro è assimilato sia mediante il consumo di vegetali (ferro non-eme), sia mediante l'introduzione di carne (ferro eme da emoglobina e mioglobina). Questo metallo presenta maggiori problemi di contaminazione *post mortem* in quanto presente in elevate concentrazioni nel terreno di giacitura [Klepinger, 1984] [Beck, 1985].

Infine, tra gli elementi in traccia presenti nell'osso, è necessario menzionare anche il piombo, il quale proviene generalmente da fonti non alimentari [Lambert, et al., 1984]. Il piombo presente nelle ossa può provenire da diagenesi oppure, per esempio, dall'utilizzo di condutture per l'acqua piombate o di utensili da cucina contenenti piombo, o ancora da conservanti a base di sali di piombo [Carvalho, et al., 2008] [Wittmers, et al., 2002]. In particolare, questo metallo tende ad accumularsi nelle ossa spugnose come costole e clavicole [Fleming, et al., 2007].

Finora si è posta l'attenzione sulle ossa: per quanto riguarda i denti, essi costituiscono un caso a parte perché sono costituiti da un tessuto molto più compatto e sono sottoposti a rimodellamento molto più lento [Lambert, et al., 1984]. Le concentrazioni degli elementi nei denti tendono quindi a rimanere fissi sulle abitudini alimentari al momento della formazione, in età giovanile [Lambert, et al., 1984] [Price, et al., 2000]. Al contrario, l'analisi di tibia e femore di solito è molto efficace perché questi due tipi di ossa fissano i metalli durante tutta la vita degli individui e forniscono quindi un'informazione a lungo termine [Pate, et al., 1989].

Nell'ambito degli studi sulla paleodieta è utile ricordare come siano diffusi anche quelli riguardanti gli isotopi stabili del carbonio, utili per identificare il tipo di piante consumate, in quanto gruppi differenti di vegetali utilizzano differenti cammini fotosintetici che discriminano in maniera differente tra gli isotopi [Klepinger, 1984]. Ad esempio, il rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ permette di distinguere fra diete a base di alimenti di origine marina o di origine terrestre perché le alghe assimilano bicarbonati marini con un contenuto di ^{13}C maggiore rispetto alle piante terrestri [Price, et al., 1985].

Considerazioni simili possono essere ricavate dallo studio degli isotopi stabili dell'azoto, soprattutto per determinare il consumo relativo di legumi e non legumi e di risorse terrestri e

marine [Klepinger, 1984]. È possibile, infatti, distinguere tra i vegetali che assimilano l'azoto atmosferico e quelli che lo ricavano solamente dai nitrati del suolo.

Nella Tabella 20 sono riassunte le informazioni sui principali elementi in traccia presenti nell'osso umano ed utilizzati negli studi sulla paleodieta.

ELEMENTO	FONTI ALIMENTARI	NOTE
Sr	Piante, verdure, cereali, pesce, molluschi.	Utile per stabilire una dieta vegetale; utilizzato per determinare le differenze socio-economiche; poco suscettibile alla diagenesi; contenuto alto negli erbivori
Zn	Carni rosse, latticini, noci, legumi (lenticchie, fave, ceci), crostacei (granchi, gamberi), pesce, semi di zucca, semi di girasole, fagioli, tuorlo d'uovo, avena, orzo.	Indicatore di una dieta carnivora; è il più abbondante metallo in traccia essenziale; poco suscettibile alla diagenesi; contenuto alto nei carnivori.
Mg	Verdure, cereali, pesce, frutta secca, latte, riso, farina, soia	Correlato a Sr per confermare una dieta cerealicola; piuttosto diagenetico; contenuto alto negli erbivori.
Cu	Carni rosse, latticini, pesce, legumi, frattaglie (cervello, fegato), tuorlo d'uovo, molluschi, frutta secca, legumi.	Indicatore di una dieta carnivora; piuttosto diagenetico; contenuto alto nei carnivori.
Mn	Vegetali, cereali, carne, pesce	Indicatore diagenetico; contenuto alto negli erbivori.
Fe	Carne, pesce, fagioli, ceci, uova, legumi, latte, cereali.	Un apporto eccessivo è tossico; contenuto in utensili da cucina; molto diagenetico; contenuto alto nei carnivori
Ba	Vegetali, noci, cereali, verdure	Ottimo indicatore accanto a Sr; piuttosto diagenetico; contenuto alto negli erbivori
Pb	Non ha origine alimentare	Tossico; utile per rilevare intossicazioni; contenuto in utensili da cucina; utilizzato per determinare le differenze socio-economiche

Tabella 20 – Elementi in traccia nelle ossa

3.1.3 *La diagenesi*

L'indagine relativa agli elementi in traccia viene resa più difficile a causa di una problematica che può alterarne l'attendibilità nello studio, ad esempio, della paleodieta. Questo fenomeno è noto come diagenesi, ovvero l'insieme delle alterazioni che un osso può subire *post mortem*.

Tra i fattori esterni che possono alterare le concentrazioni di metalli fissati nelle ossa, il più importante è sicuramente la lunga giacitura nel terreno. Il contatto continuo con il suolo, infatti, mette a contatto l'osso con diverse fonti di minerali, che possono far aumentare o diminuire le concentrazioni di particolari elementi, o sostituirsi ad essi andando a "nascondere" o a confondersi con le tracce lasciate dalla paleodieta [Lambert, et al., 1991]. Durante i processi di diagenesi, le ossa possono perdere parte del loro contenuto organico e possono essere soggette alla sostituzione del fosfato con gruppi carbonato e degli ossidrili con il fluoro [Quarta, et al., 2008]. Le ossa possono essere contaminate nel terreno di sepoltura attraverso l'inclusione di minerali nei pori, la sostituzione di idrossiapatite biogenica con apatite geologica, la sostituzione degli ioni originali con altri provenienti dal suolo [Farnum, et al., 1995]. Si può assistere a fenomeni di dissoluzione, erosione, idrolisi, ripolimerizzazione [Reiche, et al., 1999]; [Carvalho, et al., 2004]. La diagenesi è influenzata sia da fattori intrinseci delle ossa, come la densità, la porosità, la cristallinità, l'istologia e la biochimica, sia da fattori esterni, quali la composizione del suolo e dell'acqua, il pH, la temperatura, l'umidità, il potenziale redox, la presenza di microrganismi e la pressione meccanica sui reperti [Safont, et al., 1998] [Scattarella, et al., 2002] [Mays, 2003] [Harritt, et al., 1992] [Reiche, et al., 2003] [Nelson, et al., 1984]. L'interazione tra ossa e suolo può far aumentare le concentrazioni nell'osso soprattutto di elementi quali ferro, alluminio e manganese, abbondantemente presenti nel terreno.

Le ossa compatte, come tibia e femore, vengono solitamente usate negli studi sulla paleodieta perché, come già detto, sono soggette a lunghi tempi di ricambio e quindi danno informazioni su tutto il corso della vita degli individui. Dal punto di vista della diagenesi, esse sono utili perché meno soggette alla contaminazione *post mortem* [Zapata, et al., 2006] [Lambert, et al., 1984] [Klepinger, 1984] [Harritt, et al., 1992] [Oakberg, et al., 2000] [Price, et al., 2000]. Al contrario, le ossa spugnose, ad esempio le costole, a causa delle loro caratteristiche strutturali sono più facilmente alterate dalla giacitura [Vuorinen, et al., 1996] [Mays, 2003] [Edward, et al., 1984] e possono quindi essere impiegate per valutare eventuali

fenomeni diagenetici [Carvalho, et al., 2008] [Zapata, et al., 2006] [Fleming, et al., 2007]. In maniera simile, la diagenesi colpisce più marcatamente le ossa dei bambini: i loro scheletri presentano uno scarso grado di mineralizzazione, e di conseguenza, una debolezza strutturale dovuta alla maturazione incompleta delle ossa, che li rende particolarmente vulnerabili alla diagenesi.

Per determinare se un reperto analizzato è stato alterato da fenomeni diagenetici, sarebbe opportuno poter disporre di campioni di controllo, idealmente animali a dieta nota rinvenuti nello stesso sito di sepoltura. Se la concentrazione di un determinato elemento in un erbivoro è diversa da quella in un carnivoro, allora si può escludere una pesante alterazione dovuta alla diagenesi. Ovviamente, questo tipo di controllo è scarsamente attuabile perché è difficile rinvenire resti animali con questi requisiti. È stato quindi ideato un metodo di correzione tramite il confronto con il terreno di giacitura: secondo il gradiente di concentrazione, se l'elemento passa dall'osso al terreno vuol dire che la concentrazione di quell'elemento nell'osso è inferiore a quella presente nel terreno. Viceversa se la concentrazione è maggiore nell'osso è probabile che non sia avvenuta diagenesi oppure sia avvenuto un passaggio dell'elemento dal terreno verso l'osso. Altri approcci per determinare l'eventuale diagenesi, sono il confronto tra diversi distretti scheletrici o in funzione della distanza dalla superficie ossea [Lambert, et al., 1984].

Le acque, in particolare quelle sotterranee, sono eccellenti agenti di diagenesi: la loro azione è erosiva, oppure per dissoluzione della componente minerale. L'acqua inoltre provoca variazioni cromatiche: spesso acque sotterranee trasportano grandi concentrazioni di minerali o di sali che si depositano sull'osso, colorandone più o meno estesamente la superficie.

Altre fonti di alterazione sono le radici delle piante presenti nel suolo sovrastante un sito di giacitura, che possono essere causa di modificazioni meccaniche, per stritolamento o perforazione, e chimiche, per secrezione di acidi che macchiano o erodono l'osso.

L'osso può inoltre essere solubilizzato a causa dell'azione di funghi o dalla secrezione di acidi da parte dei batteri. L'azione di microrganismi si rivela nelle ossa con variazioni cromatiche, con un indebolimento strutturale rilevabile con una maggiore friabilità alle sollecitazioni meccaniche, con una marcata perdita in peso e con la presenza di cavità superficiali.

3.2 IL CASO STUDIO

3.2.1 *Introduzione*

Il Mantovano è uno dei territori del Nord Italia più fertili dal punto di vista archeologico.

La Necropoli di San Giorgio di Mantova, in località Valdaro, è stata portata alla luce inaspettatamente nel febbraio 2007, in un'area a ridosso dell'Autostrada del Brennero e a pochi chilometri dal centro città.

Pur essendo noto che il territorio mantovano è ricco di testimonianze preistoriche, non ci si aspettava di rinvenire in quel sito una Necropoli con sepolture risalenti fino al Neolitico (VII-IV millennio a.C.). Soprattutto, non era prevista una scoperta di tale portata mentre erano in corso i lavori di bonifica archeologica della soprastante villa romana del I secolo d.C.

Nonostante il mantovano sia noto soprattutto come centro etrusco e romano, nella zona c'era già stata una serie di ritrovamenti di reperti preistorici, dai quali era emersa la presenza di villaggi sorti nel Neolitico in corrispondenza con il passaggio dal nomadismo ad un'agricoltura di tipo più sedentario.

La scoperta della Necropoli conferma che questa zona paludosa era abitata fin dall'epoca preistorica e che proprio la presenza della palude favoriva gli insediamenti, consentendo alle popolazioni presenti di affiancare alle prime forme di agricoltura anche le attività di caccia e pesca [Corriere della Sera, 2007] e di spostarsi lungo le vie d'acqua mettendosi in contatto con popolazioni più lontane. Gli stessi reperti lapidei ritrovati nella Necropoli sembrano provenire dai Monti Lessini, a nord di Verona, a testimonianza di attivi scambi commerciali.

Il sito di Valdaro presenta quindi, sotto ad una villa rustica romana del I secolo, una Necropoli preistorica e, ancora al di sotto di questa, i segni di un abitato precedente.

Nel sito della Necropoli sono state rinvenute 21 sepolture, per un totale di 22 individui, distribuiti in almeno 3 differenti epoche, tra Neolitico, Eneolitico ed Età del Bronzo.

Caratteristica che ha reso famosa questa Necropoli in tutto il mondo è la presenza di una sepoltura doppia, risalente al periodo più antico. I due individui, un maschio ed una femmina di giovane età, subito ribattezzati gli "*Amanti di Valdaro*", sono stati sepolti contemporaneamente e con braccia e gambe incrociate, ad evocare un abbraccio senza fine. Il ritrovamento è considerato eccezionale perché le sepolture doppie si presentano generalmente come scheletri allineati e paralleli e sono spesso riferite a coppie madri-bambini.

Altro punto di interesse è l'ottimo stato di conservazione degli scheletri, grazie al terreno argilloso che li ha protetti per millenni da radici e attività agricole. In base allo studio antropometrico è stato possibile determinare che gli individui ritrovati coprono tutte le fasce di età, dai neonati agli adulti, sia maschi sia femmine. La posizione di giacitura, rannicchiata o distesa, ha costituito uno degli elementi (insieme all'analisi del corredo) che ha permesso di suddividere le sepolture nelle differenti epoche.

Dalla pianta di scavo, di cui un esempio è riportato in Figura 85, si può notare che, all'interno della Necropoli, le tombe sono generalmente localizzate in piccoli gruppi.

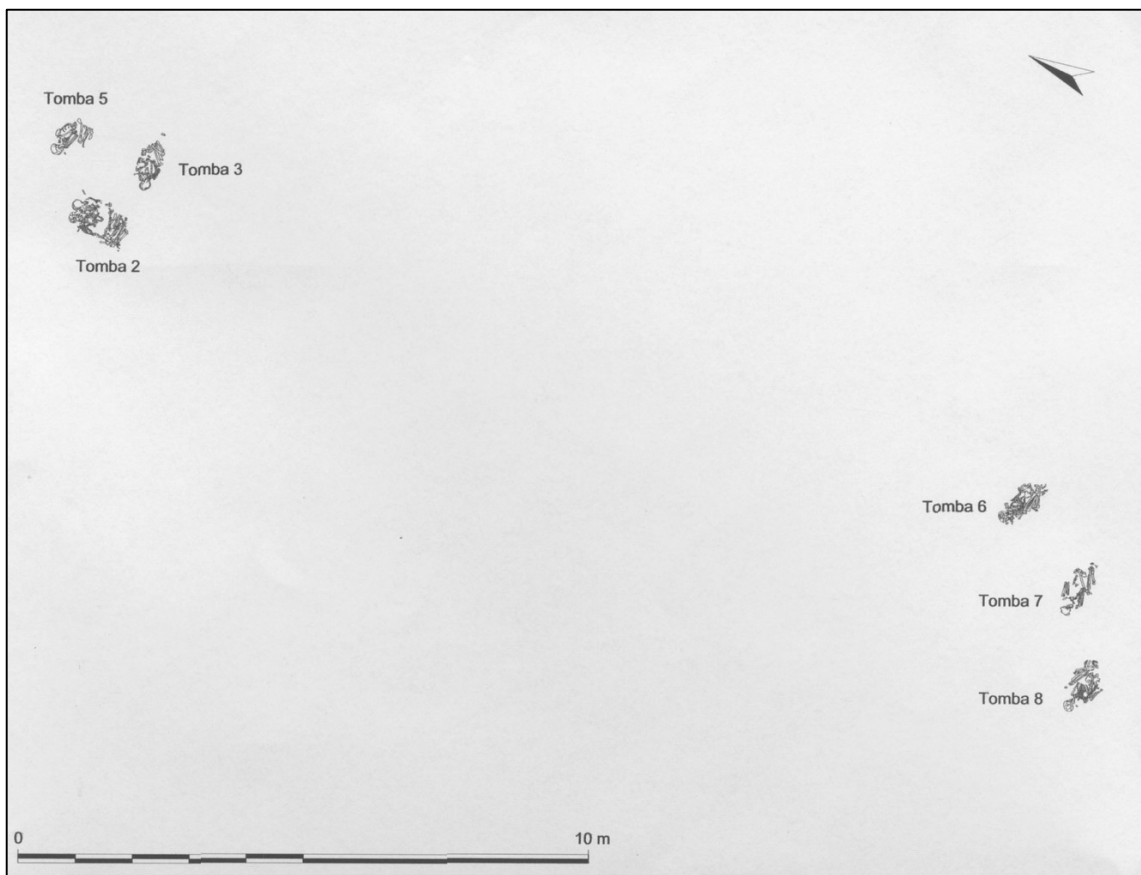


Figura 85 – Particolare della pianta delle sepolture rinvenute
Per gentile concessione dei Musei Civici di Como

In Figura 86e Figura 87 sono visibili gli Amanti di Valdaro; in Figura 88, Figura 89 e Figura 90 alcune delle altre sepolture rinvenute.

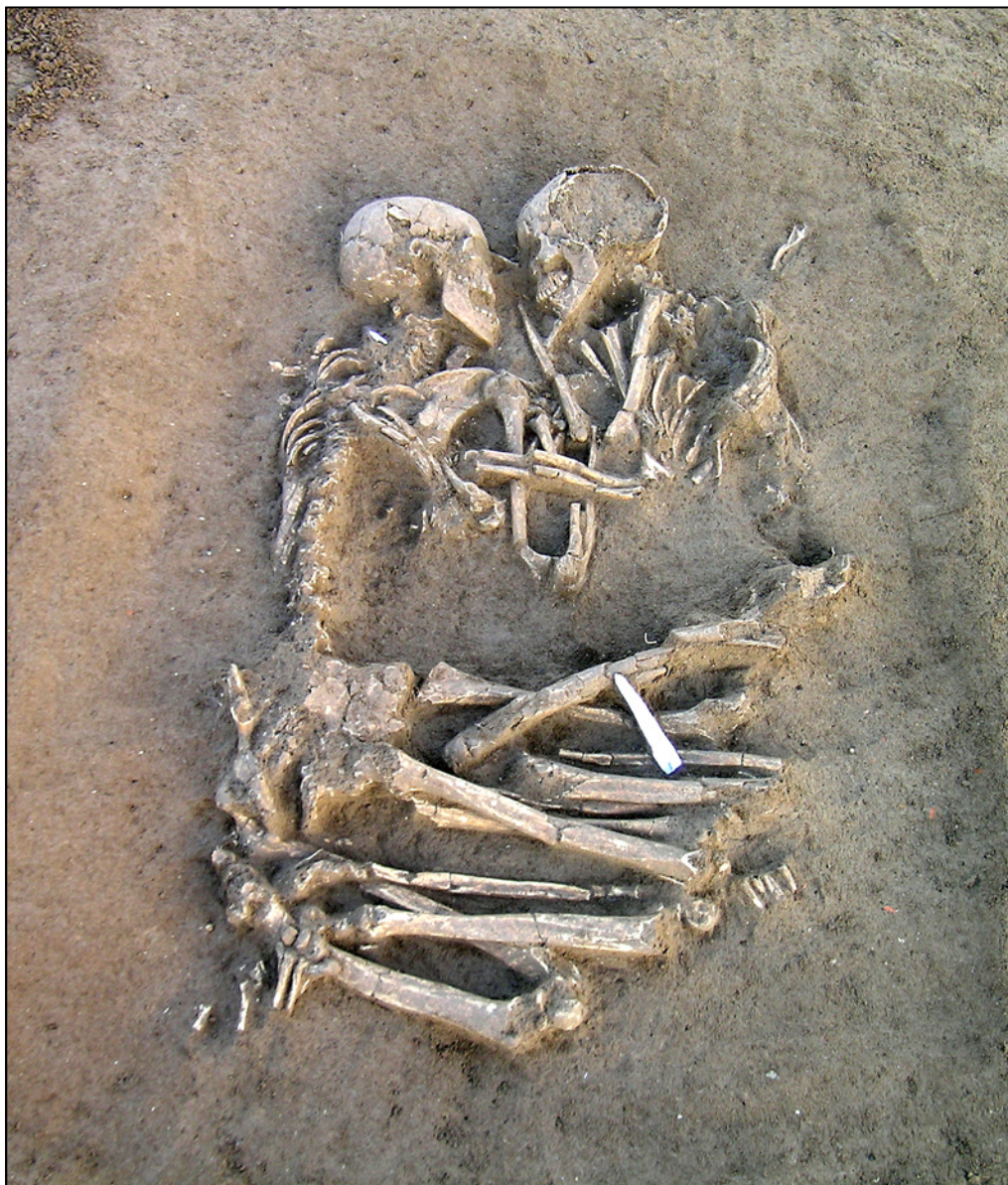


Figura 86 – Gli “Amanti di Valdaro”
Per gentile concessione dei Musei Civici di Como



Figura 87 – Particolare degli “Amanti di Valdaro”
Per gentile concessione dei Musei Civici di Como



Figura 88 – Individuo T5
Per gentile concessione dei Musei Civici di Como



Figura 89 – Individuo T8
Per gentile concessione dei Musei Civici di Como



Figura 90 – Individuo T12
Per gentile concessione dei Musei Civici di Como

Per quanto riguarda gli Amanti di Valdaro, l'analisi ^{14}C effettuata presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università degli Studi di Milano – Bicocca, ha permesso di datare gli scheletri al 2500 a.C., circa. Nella sepoltura sono stati rinvenuti anche oggetti in pietra lavorata: lo scheletro di sinistra presenta una punta di freccia in selce all'altezza delle vertebre cervicali, mentre quello di destra ha una lama di selce sopra la coscia e altre due lame più in profondità, sempre sulla gamba. Tutti questi oggetti costituiscono probabilmente il corredo rituale per accompagnare i defunti nell'aldilà.

Tutti gli scheletri sono stati scavati senza rimuovere la terra circostante e trasferiti per le analisi antropologiche presso il Laboratorio di Archeobiologia del Museo Archeologico di Como, che ci ha poi fornito i campioni per l'analisi chimica, con lo scopo di indagare le abitudini alimentari degli individui ritrovati nella Necropoli.

In Tabella 21 sono riportate le caratteristiche degli individui rinvenuti, con l'indicazione dell'epoca di provenienza, ipotizzata dagli archeologi in base alle caratteristiche delle sepolture, l'orientamento e la posizione del corpo, le età ed il sesso stimati mediante i rilievi antropometrici sugli scheletri.

INDIVIDUO	EPOCA	ORIENTAMENTO e POSIZIONE	ETÀ	DECUBITO	SESSO
T2 ind A	Neolitico	N-S, rannicchiata	adulto (16-20)	lat sx	F
T2 ind B	Neolitico	N-S, rannicchiata	adulto (18-22)	lat dx	probabile M
T3	Neolitico	NE-SO, rannicchiata	adulto (25-30)	lat dx	probabile M
T5	Neolitico	E-O, rannicchiata	adulto (28-34)	lat dx	M
T6	Neolitico	E-O, rannicchiata	adulto (20-24)	lat dx/p	probabile M
T7	Neolitico	E-O, rannicchiata	adulto (25-35)	lat dx/p	possibile M
T8	Neolitico	E-O, rannicchiata	adulto (40-45)	lat sx/d	possibile F
T11	Neolitico	rannicchiata	subadulto (7-8)	lat dx	non possibile (subadulto)
T12	Bronzo	E-O, distesa	subadulto (3-4)	dors	non possibile (subadulto)
T13	Bronzo	E-O, distesa	subadulto (1-3)	dors	non possibile (subadulto)
T14	Bronzo	E-O, distesa	subadulto (0-2 m)	dors	non possibile (subadulto)
T15	Bronzo	NE-SO	adulto (25-35)	nd	non determinabile
T16	Bronzo	E-O, distesa	adulto (18-20)	dors	probabile F
T17	Eneolitico Bronzo	E-O, rannicchiata	subadulto (8-10)	lat sx	non possibile (subadulto)
T18	Eneolitico Bronzo	NE-SO, rannicchiata	adulto	lat sx	non determinabile
T19	Eneolitico Bronzo	E-O, rannicchiata	adulto	lat dx	possibile M
T20	Eneolitico Bronzo	E-O, rannicchiata	adulto (11-14)	lat dx	non determinabile
T21	Bronzo	E-O, distesa	subadulto (7-9)	dors	non possibile (subadulto)
T22	Eneolitico Bronzo	NE-SO, rannicchiata	subadulto (7-9)	lat dx	non possibile (subadulto)
T23	Eneolitico Bronzo	NE-SO, rannicchiata	adulto (35-45)	lat dx	M
T24	Bronzo	NE-SO, distesa	adulto (21-24)	dors	M
T25	Eneolitico Bronzo	NE-SO, rannicchiata	subadulto (1-2)	lat dx	non possibile (subadulto)

Tabella 21 – Caratteristiche degli individui rinvenuti nella Necropoli

Per i subadulti non è mai possibile determinare il sesso dai reperti scheletrici.

Per alcuni adulti, la determinazione del sesso può non essere possibile o non essere certa.

3.2.2 *Materiali e metodi*

3.2.2.1 *Campionamento*

Il campionamento è stato condotto presso il Laboratorio di Archeobiologia dei Musei Civici di Como, sotto la guida dell'antropologa incaricata di seguire il caso studio.

Come già riportato, dalla letteratura è emerso che ossa lunghe e compatte, come tibia e femore, hanno un tempo di ricambio del tessuto molto lungo e fissano quindi informazioni sulla dieta durante tutta la vita dell'individuo. Al contrario, ossa come le costole hanno un tempo di rinnovo molto più breve e tengono traccia solamente degli ultimi anni di vita. A causa della particolare conformazione spugnosa del tessuto di cui sono costituite, inoltre, sono maggiormente soggette a contaminazione *post mortem*. È stato dunque deciso di prelevare per ogni individuo frammenti di femore, tibia e costole, con lo scopo di effettuare confronti tra diversi distretti scheletrici.

È stato possibile campionare su 21 dei 22 individui della Necropoli e, quando possibile, sono stati prelevati frammenti d'osso già distaccati; in altri casi, invece, è stato necessario utilizzare un bisturi o un seghetto (Figura 91). Sono stati anche raccolti campioni di terra, a distanze diverse dagli scheletri, per poter eventualmente valutare la diagenesi.

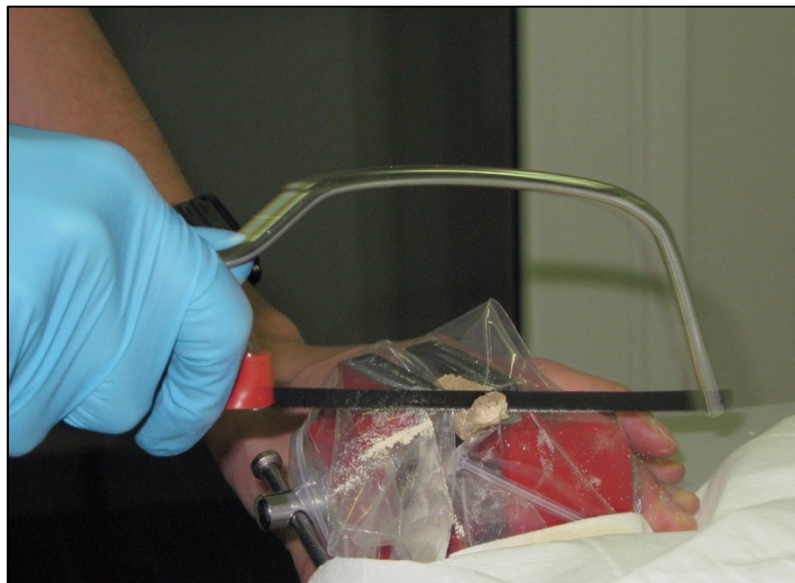


Figura 91 – Fase del campionamento

Tutti i campioni sono stati catalogati, fotografati ed infine conservati in contenitori di LDPE o sacchetti. In Figura 92, Figura 93 e Figura 94 sono visibili alcuni dei campioni prelevati.



Figura 92 – Campione di tibia dell'individuo T2a



Figura 93 – Campione di femore dell'individuo T5



Figura 94 – Campione di costola dell'individuo T24

3.2.2.2 Pretrattamento dei campioni e dello standard

Prima di poter analizzare i campioni, è stato necessario mettere a punto un laborioso protocollo di pulizia.

I frammenti di osso sono stati inizialmente puliti delicatamente con l'aiuto di un comune spazzolino da denti a setole morbide per rimuovere il terriccio ancora presente. Quando necessario, è stato utilizzato anche un bisturi, facendo molta attenzione a non danneggiare la parte spugnosa dell'osso. La terra eliminata dai campioni è stata raccolta in barattoli di LDPE, in vista di successive analisi per lo studio della diagenesi.

A questo punto è stato possibile passare ad un'altra fase di pulizia dei campioni, questa volta bagnando le superfici con acqua MilliQ (Millipore gradient A10 (resistivity 18.2 M Ω x cm, TOC 4 μ g/L-1) e pulendole con lo spazzolino da denti.

Per togliere la terra ancora presente, sia sulla corteccia sia nella parte spugnosa interna, si è proceduto con un lavaggio in bagno ad ultrasuoni. Ogni campione è stato immerso in un becher, lavato con acqua MilliQ e acido nitrico concentrato prima di ogni cambio di campione, contenente 250 ml di acqua MilliQ; a sua volta, il becher è stato immerso nel bagno ad ultrasuoni per un quarto d'ora (Figura 95). Alla fine di questo primo ciclo, il campione è stato tolto dall'acqua, generalmente intorbiditasi, e nuovamente spazzolato o pulito con il bisturi. Nuovi cicli di lavaggio sono stati ripetuti, sostituendo ogni volta l'acqua

MilliQ, ognuno della durata di cinque minuti e intervallati dalla pulitura con spazzolino e bisturi, fino a quando non si è più osservata più la perdita di terriccio.



Figura 95 – Lavaggio dei campioni di osso in acqua MilliQ e bagno ad ultrasuoni

Successivamente, i campioni sono stati sottoposti ad un'ultima fase di pulizia. Essi sono stati immersi in una soluzione al 5% di acido acetico glaciale Merck, Suprapur *grade* in acqua MilliQ e sottoposti a lavaggio in bagno ad ultrasuoni per 15 minuti. Quando necessario, in caso di evidente intorbidimento della soluzione di lavaggio, il ciclo di pulizia è stato ripetuto più volte. A questo punto, i campioni sono stati lasciati in acido acetico 5% per un'intera notte ed essiccati in stufa a 60°C fino a peso costante. Il lavaggio con acido acetico diluito consente di solubilizzare e rimuovere i carbonati formati in seguito a diagenesi e gli strati superficiali dei campioni ossei, ovvero quelli potenzialmente più contaminati dal suolo e dal contatto con strumenti metallici, senza però andare ad intaccarne il *bulk* [Busetto, et al., 2008] [Price, et al., 2000] [Bentley, et al., 2003] [Slovak, et al., 2009] [Simonetti, et al., 2008].



Figura 96 – Lavaggio dei campioni di osso in acido acetico e bagno ad ultrasuoni

I campioni puliti ed essiccati sono infine stati macinati in mortaio d'agata, avendo cura di lavorare esclusivamente sotto cappa a flusso laminare Classe 100 e senza utilizzare strumenti metallici, per evitare possibili contaminazioni.

Durante le fasi di validazione del metodo è stato utilizzato lo standard NIST 1486 *Bone Meal*, costituito da osso bovino. Questo, insieme allo standard NIST 1400 *Bone Ash*, è l'unico in commercio adatto per valutare metodi analitici per la determinazione di elementi maggioritari, minoritari ed in traccia in ossa e materiali con matrici simili. I valori di concentrazione per gli elementi certificati sono riportati in Tabella 22.

Elemento	Concentrazione w/w %
calcio	26.58±0.24
magnesio	0.466±0.017
fosforo	12.30±0.19
	Concentrazione µg/g
ferro	99±8
piombo	1.335±0.014
potassio	412±4
stronzio	264±7
zinco	147±16

Tabella 22 – Valori di concentrazione per gli elementi certificati nello standard NIST 1486 *Bone Meal*

In Tabella 23 sono invece riportati i valori di concentrazione degli altri elementi determinati, ma non certificati.

Elemento	Concentrazione w/w %
silicio	<0.02
sodio	0.5
carbonio totale	18.6
	Concentrazione µg/g
alluminio	<1
arsenico	0.006
cadmio	0.003
rame	0.8
fluoro	800
manganese	1
selenio	0.13

Tabella 23 – Valori di concentrazione per gli elementi determinati, ma non certificati, nello standard NIST 1486 *Bone Meal*

Questo standard viene venduto sotto forma di polvere omogenea e non necessita quindi di nessun pretrattamento, tranne l'essiccazione.

3.2.2.3 Solubilizzazione dei campioni e dello standard

Da ogni campione lavato è stata prelevata un'aliquota da circa 50 mg ed essiccata in stufa fino a peso costante. Lo stesso trattamento è stato applicato a 150 mg di standard NIST 1486 *Bone Meal*. I campioni essiccati sono stati pesati esattamente e trasferiti in *vessel* di PTFE per la dissoluzione; sono poi stati aggiunti 2 ml di HNO₃ (67.4%) ultrapuro, preparato mediante purificazione *sub-boiling* mediante un sistema di distillazione MLS-Milestone Duopur impostato a 204 W (Zn<10.6 ng/l, Sr<0.60 ng/l, Pb<0.57 ng/l, valori di concentrazione determinati tramite analisi ICP-MS).

La digestione acida è stata condotta in un digestore a microonde MLS-1200 MEGA Milestone, seguendo un programma ottimizzato nei tempi e nelle potenze, schematizzato in Tabella 24:

TEMPO	POTENZA
2 min.	250 W
1 min.	0W
3 min.	400W
1 min.	0W
10 min.	600W
20 min	ventilazione

Tabella 24 – Programma per la digestione acida dei campioni

Il carosello del microonde permette di utilizzare al massimo 10 *vessel* contemporaneamente. Per ogni set di campioni sottoposti a digestione è stato inserito un bianco di attacco costituito solamente da 2 ml di HNO₃.

Dopo l'attacco, i *vessel* sono stati fatti raffreddare per consentire la ricondensazione dei vapori acidi ed evitare così di perdere analita per fuoriuscita durante l'apertura. Le soluzioni ottenute sono state diluite 1:7.5 con acqua MilliQ in barattoli di LDPE lavati secondo il protocollo di pulizia schematizzato in Tabella 25.

FASI	RIPETIZIONI
lavaggio in bagno di acqua demineralizzata e detergente Nalgene L900 (4 ml per litro di acqua)	3 giorni
lavaggio con acqua demineralizzata	3 volte
lavaggio con acqua ultrapura	3 volte
riempimento con soluzione di HNO ₃ 2% in acqua ultrapura	3 giorni
lavaggio con acqua ultrapura	3 volte
riempimento con soluzione di HNO ₃ 2% in acqua ultrapura	3 giorni

Tabella 25 – Fasi di lavaggio dei barattoli

Le soluzioni così ottenute sono state conservate in frigorifero a 4°C e nuovamente diluite 1:300 con una soluzione di HNO₃ 2% in acqua MilliQ immediatamente prima dell'analisi.

Prima di ogni utilizzo, i *vessel* di PTFE sono stati lavati con HNO₃ ultrapuro, utilizzando lo stesso programma impiegato per il trattamento dei campioni (Tabella 24).

3.2.2.4 Analisi mediante ICP-QMS

I campioni sono stati analizzati mediante Spettrometria di Massa con Sorgente al Plasma ad Accoppiamento Induttivo, con analizzatore quadrupolare (ICP-QMS). Lo strumento ICP-QMS (Thermo Elemental X-Series II) è equipaggiato con autocampionatore Cetac ASX-260 e nebulizzatore concentrico. La gestione dello strumento e dei dati è affidata al *software* PlasmaLab 2.5.

La metodica di analisi quantitativa ottimizzata prevede l'utilizzo di un metodo di calibrazione esterna. Sono stati selezionati i seguenti isotopi: ²⁴Mg, ⁵⁵Mn, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ⁸⁸Sr e ²⁰⁸Pb. Ad ogni soluzione sono stati aggiunti circa 5 µg/l di indio (a partire dalla soluzione standard commerciale CertiPUR Indium ICP Standard 1000 mg/l), il cui isotopo 115 è stato scelto come standard interno.

La configurazione strumentale è stata monitorata all'inizio di ogni giornata di analisi mediante la procedura di performance report su una soluzione a 1 µg/l di Analytika Tune Solution A. In Tabella 26 sono riportati i principali parametri strumentali ottimizzati.

CONDIZIONI DI MISURA	
Argon plasma gas flow (l/min)	13
Auxiliary gas flow (l/min)	1
Nebulizer gas flow (l/min)	0.96-0.97
ICP-RF power (W)	1400
Dwell time (ms)	10
Acquisition mode	peak jumping
Sample uptake rate (ml/min)	0.4
Sweeps per reading	100
Sampling depth (arbitrary units)	365-380
Ripetizioni strumentali (runs)	5

Tabella 26 – Condizioni di misura ICP-QMS ottimizzate

Ogni dieci campioni è stato inserito un blocco di calibrazione, in modo da poter correggere l'eventuale *drift* strumentale nel tempo. Durante ogni giornata di analisi sono state preparate per la calibrazione esterna soluzioni fresche a 0.1, 0.5, 1, 5 e 10 µg/l, a partire dalla soluzione standard commerciale Merck Certipur ICP multi-element standard solution XXI 10 mg/l.

3.2.3 Risultati

3.2.3.1 Essiccazione

I campioni puliti e macinati sono stati conservati in contenitori di LDPE pre-lavati secondo la metodica precedentemente descritta. Immediatamente prima dell'analisi, sono stati sottoposti ad essiccazione in stufa a 60°C, fino a peso costante, ovvero fino a quando non si osservava più perdita di umidità. La stessa procedura è stata applicata anche allo standard NIST 1486 *Bone Meal*.

In Tabella 27 sono riportate le perdite % di peso per alcuni dei campioni analizzati e per tre aliquote di standard NIST.

Si può notare come, per i campioni considerati, la percentuale di peso perso durante l'essiccazione sia compresa all'incirca tra il 3 ed il 15%, con una media del 7% circa.

CAMPIONE	% PESO PERSO
NIST 1486	4.58
NIST 1486	4.88
NIST 1486	5.05
T3 costole	8.25
T3 femore	7.49
T3 tibia	7.80
T5 costole	9.68
T5 femore	6.07
T5 tibia	4.71
T6 costole	7.93
T6 femore	7.70
T6 tibia	10.94
T7 costole	9.97
T7 femore	10.54
T7 tibia	10.72
T8 costole	11.40
T8 femore	8.20
T8 tibia	7.78
T11 costole	6.68
T11 femore	4.14
T11 tibia	12.87
T12 costole	5.64
T12 femore	3.79
T12 tibia	5.63
T13 costole	6.08
T13 femore	6.85
T13 tibia	6.28
T14 costole	7.19
T14 femore	4.62
T14 tibia	15.05
T17 costole	4.07
T17 femore	5.73
T17 tibia	4.09
T20 costole	4.07
T20 femore	2.88
T20 tibia	4.04

Tabella 27 – % peso perso per essiccazione dei campioni

3.2.3.2 Stabilità del segnale

L'ICP-MS esprime i risultati come valori medi di ripetizioni (*run*), ognuna ottenuta dall'accumulo di un determinato numero di scansioni di massa (*sweep*): le impostazioni iniziali prevedevano, come prassi comune di questo laboratorio, 5 ripetizioni, ognuna da 100 scansioni.

Fin dalle prime analisi è però emerso che il segnale era inaspettatamente instabile durante le 5 *run*, mostrando un andamento crescente invece di oscillare intorno ad un valore medio. A titolo di esempio, in Figura 97 e Figura 98 sono mostrati gli andamenti del segnale di un campione di standard NIST 1486 *Bone Meal* sugli isotopi ^{66}Zn e ^{88}Sr .

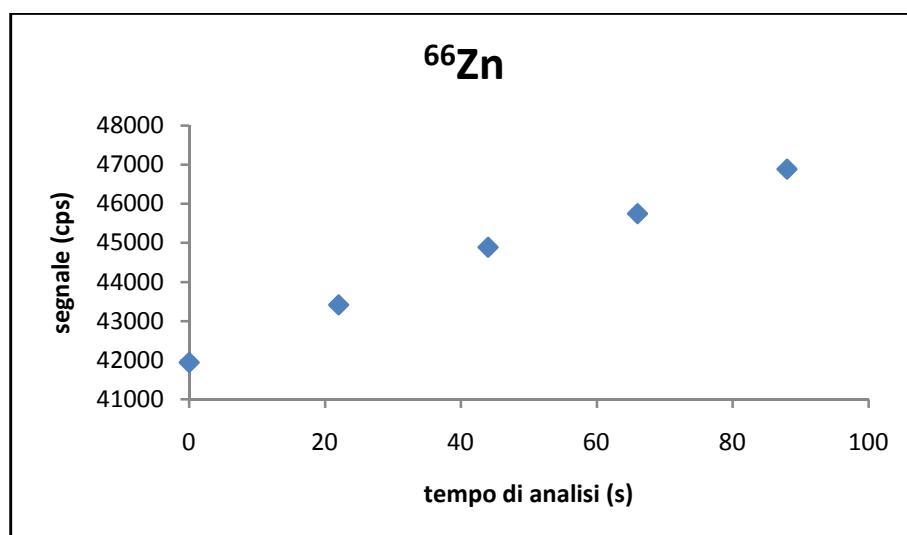


Figura 97 – Segnale dell'isotopo ^{66}Zn , relativo ad un campione di STD NIST 1486

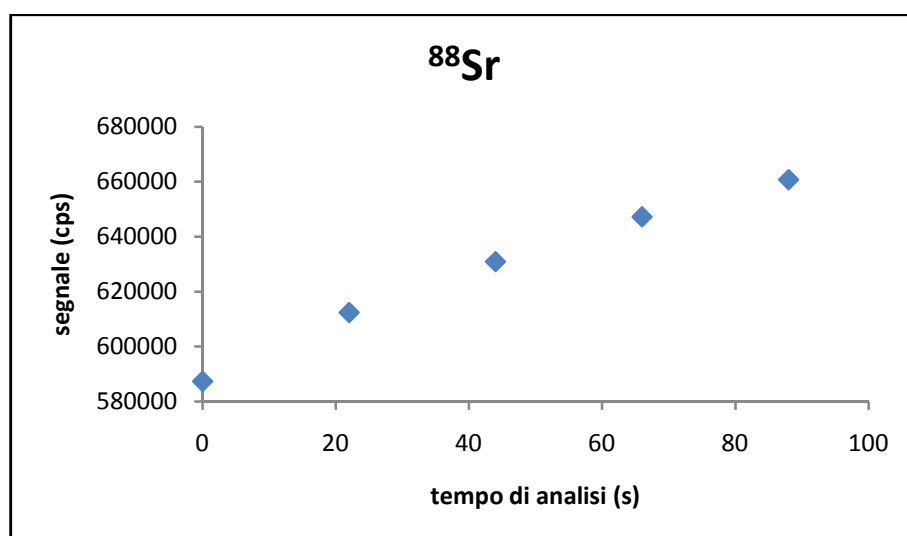


Figura 98 – Segnale dell'isotopo ^{88}Sr , relativo ad un campione di STD NIST 1486

Aumentando il numero delle ripetizioni, si osservava come il segnale crescesse fino alla 15^a-20^a *run* (corrispondente a circa 7-10 minuti di analisi) e poi andasse a stabilità. Questo *trend* era visibile su tutti gli analiti, sia sullo STD NIST 1486 *Bone Meal*, sia su campioni archeologici.

In Figura 99, Figura 100 e Figura 101 sono riportati i grafici relativi all'analisi di un campione di STD NIST 1486, per quanto riguarda gli isotopi ^{66}Zn , ^{88}Sr e ^{208}Pb .

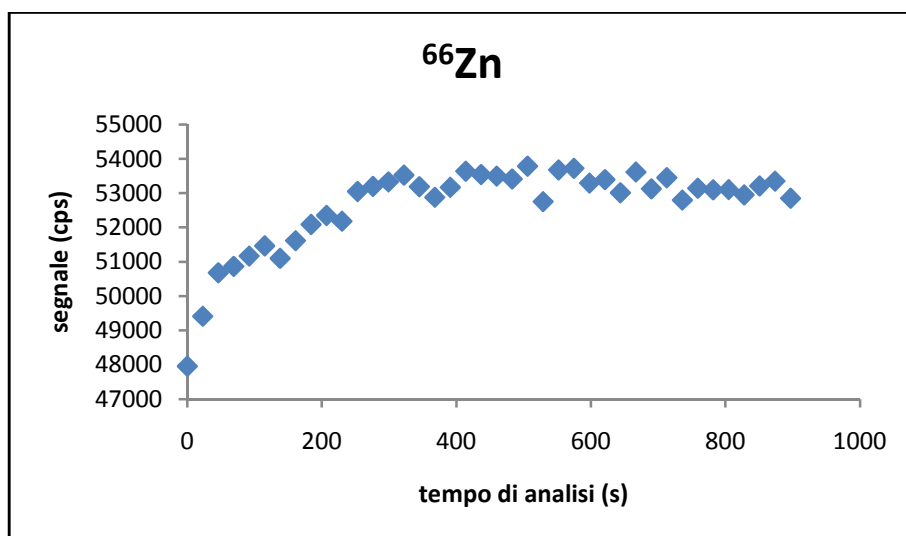


Figura 99 – Segnale dell'isotopo ^{66}Zn , relativo ad un campione di STD NIST 1486

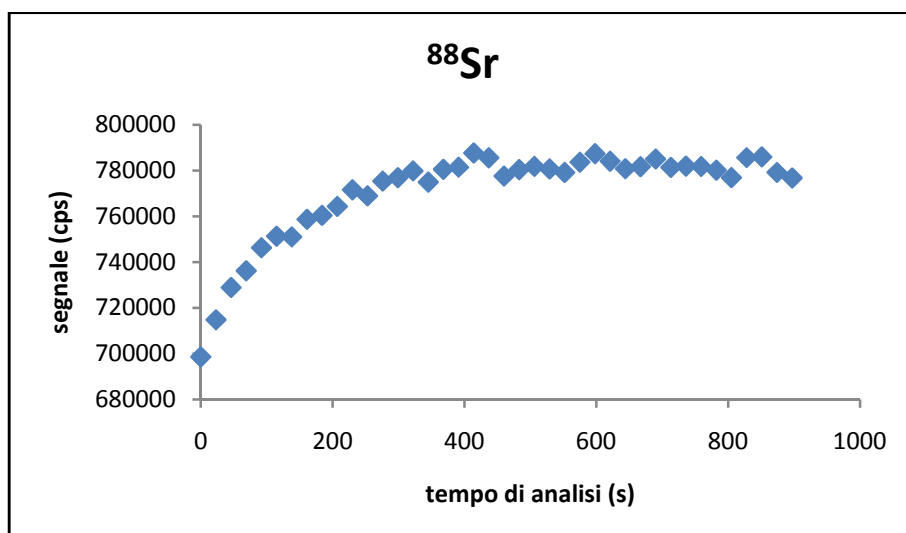


Figura 100 – Segnale dell'isotopo ^{88}Sr , relativo ad un campione di STD NIST 1486

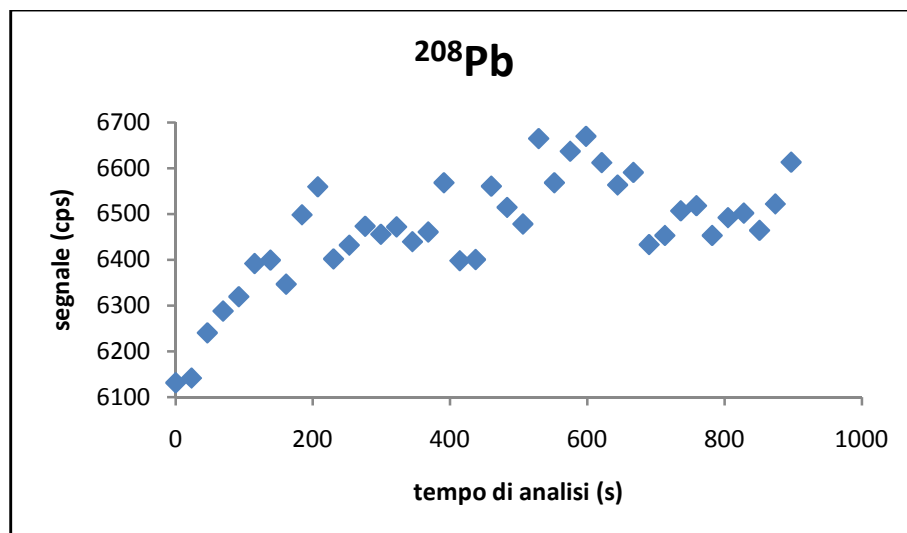


Figura 101 – Segnale dell'isotopo ^{208}Pb , relativo ad un campione di STD NIST 1486

In Figura 102 è invece riportato l'andamento del segnale dell'isotopo ^{66}Zn per un campione di osso archeologico: si può notare anche in questo caso come l'andamento sia il medesimo.

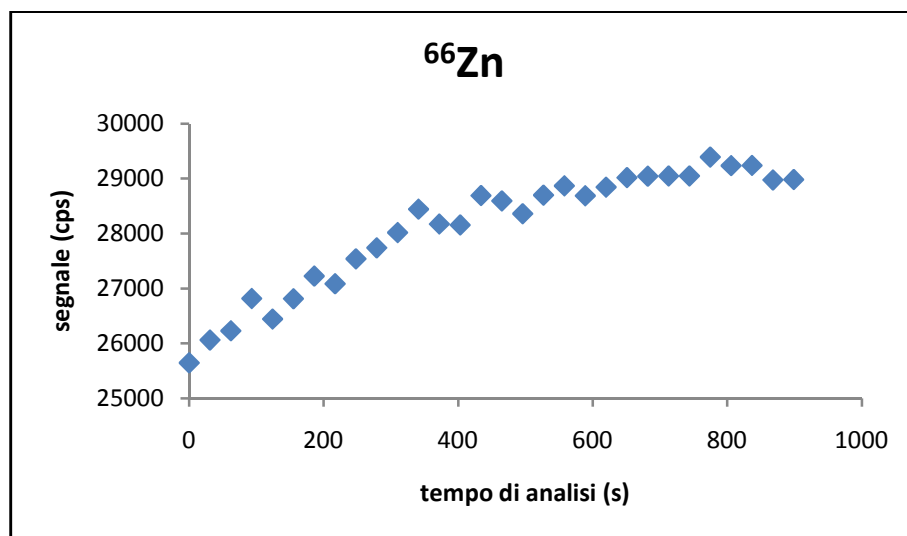


Figura 102 – Segnale dell'isotopo ^{66}Zn , relativo ad un campione di osso archeologico

Calcolando come “segnale stabile” la media delle ultime 5 ripetizioni (dalla 36^a alla 40^a), utilizzando solamente le prime 5 *run* si osserva una sottostima del valore di concentrazione corrispondente a circa il 10-15% per tutti i metalli, come si può vedere in Figura 103, Figura 104 e Figura 105.

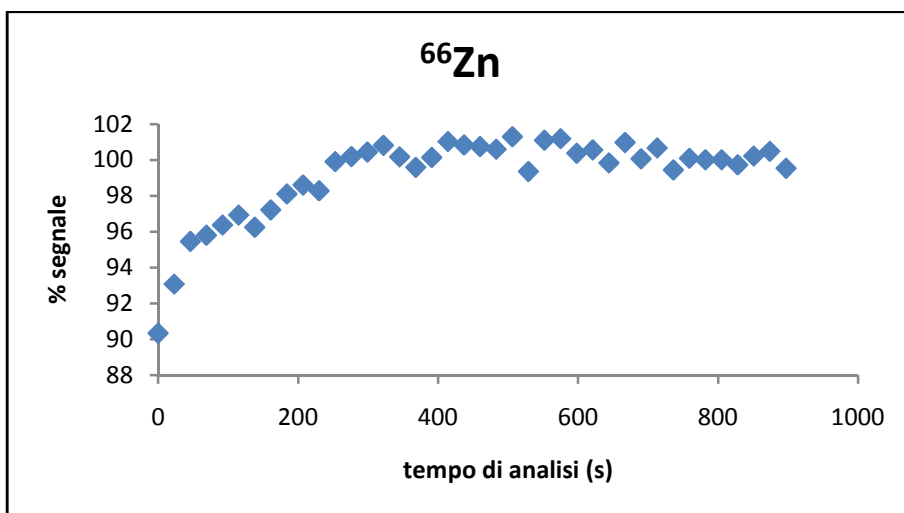


Figura 103 – Segnale dell'isotopo ^{66}Zn , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo ad un campione di STD NIST

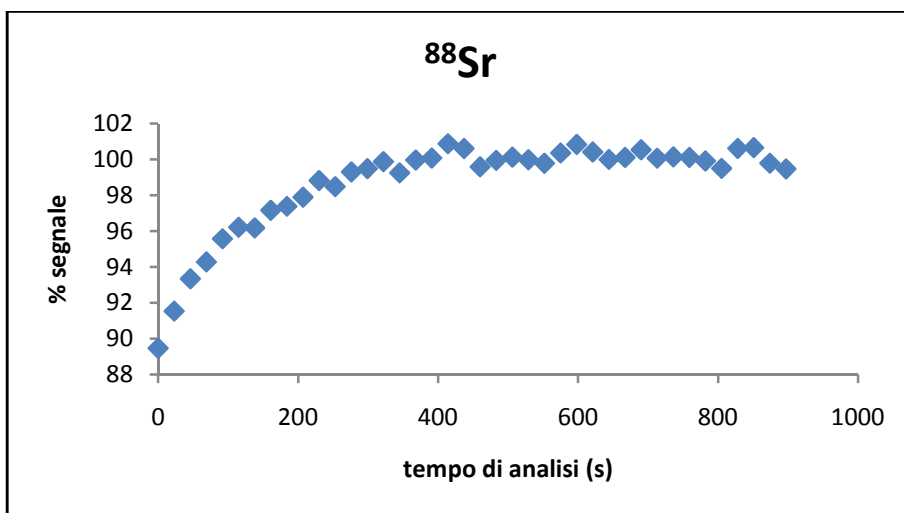


Figura 104 – Segnale dell'isotopo ^{88}Sr , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo ad un campione di STD NIST

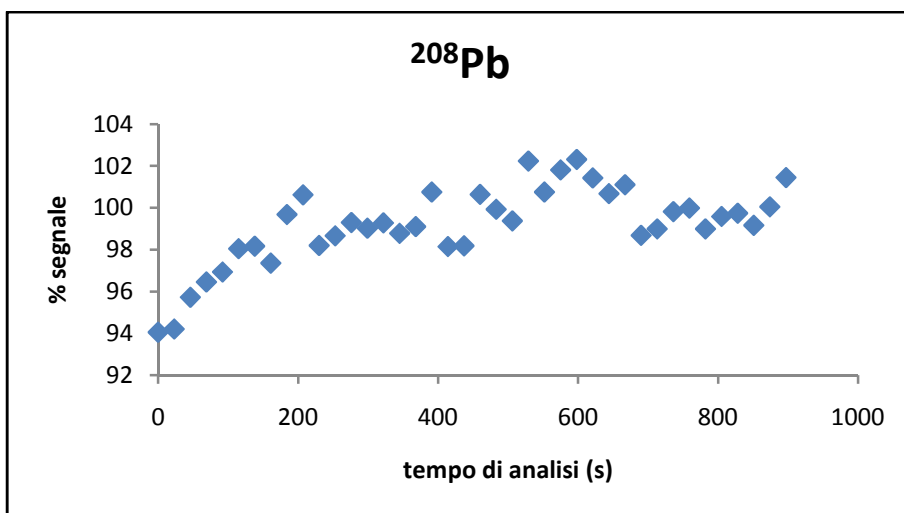


Figura 105 – Segnale dell'isotopo ^{208}Pb , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo ad un campione di STD NIST

Lo stesso campione, rianalizzato durante la coda di analisi mostra lo stesso comportamento, come si può vedere in Figura 106, dove sono rappresentati i segnali relativi all'isotopo ^{88}Sr per un campione di osso antico ed un campione di STD NIST, entrambi analizzati due volte durante la stessa coda di analisi, con un intervallo di altri quattro campioni tra un'analisi e l'altra.

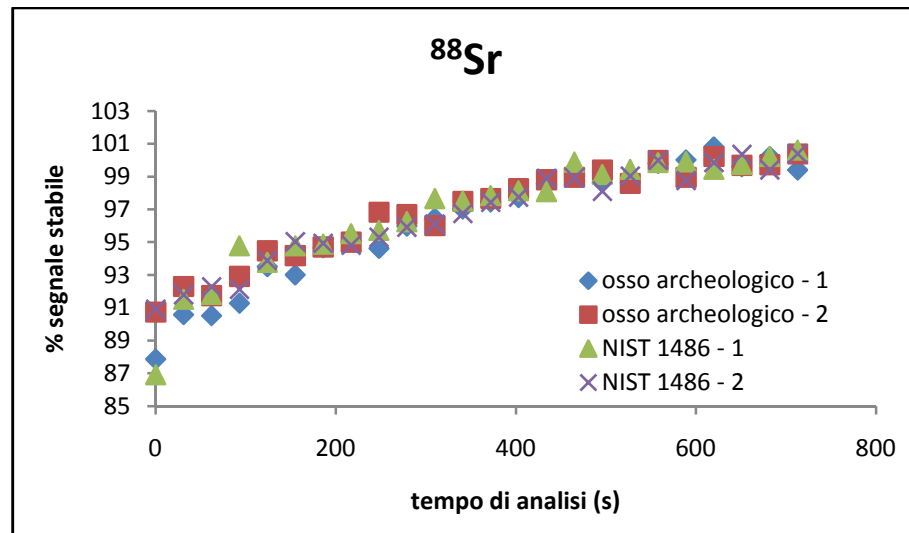


Figura 106 - Segnali dell'isotopo ^{208}Pb , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo ad un campione di STD NIST

Infine, è stato verificato come lo stesso *trend* si verificasse per campioni di tutte e tre le epoche storiche disponibili e per tutti e tre i tipi di osso, come si può vedere in Figura 107, dove è mostrato il segnale relativo all'isotopo ^{88}Sr .

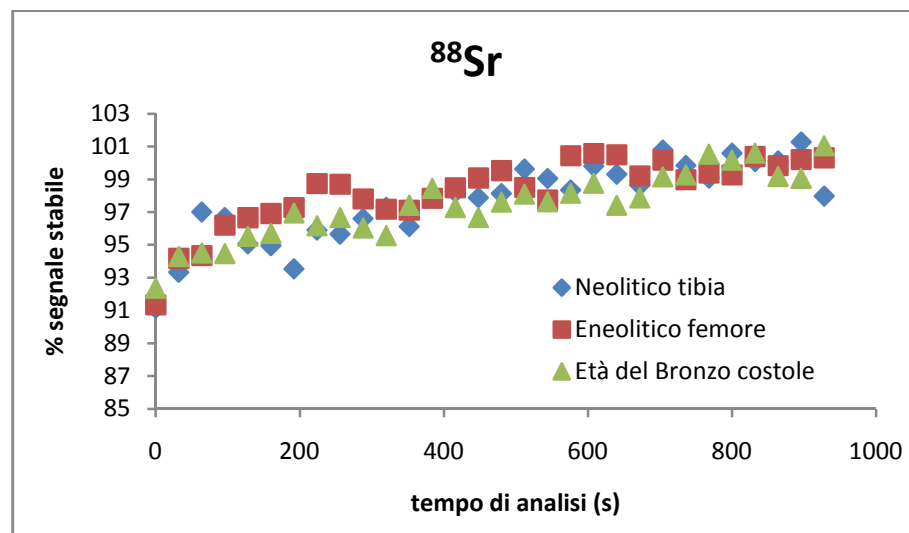


Figura 107 – Segnali dell'isotopo ^{88}Sr , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo a tre campioni di ossa archeologiche di epoche diverse

Nel grafico sono raffigurati i segnali relativi a campioni di epoche storiche e distretti scheletrici differenti. Sono stati selezionati un campione di tibia appartenente ad un individuo del Neolitico, un campione di femore dell'Eneolitico ed un campione di costole dell'Età del Bronzo. Si può vedere come tutti i campioni mostrino circa lo stesso punto di partenza e lo stesso andamento crescente fino alla stabilità.

In seguito a tutte queste considerazioni, è stato possibile escludere sia l'ipotesi che l'andamento del segnale fosse dovuto ad un *drift* strumentale nel tempo, sia che fosse legato ad una sorta di "effetto memoria" tra i campioni.

Nella letteratura concernente l'analisi di metalli nelle ossa mediante ICP-MS non è stato trovato nessun riferimento a questo fenomeno, a parte una menzione nel lavoro di Wolf [Wolf, 1997], dove viene attribuito alle alte concentrazioni di fosfati nella matrice. L'autrice risolve questo problema semplicemente scartando la prima parte del segnale, così da eliminare la parte instabile e considerare solo quella stazionaria. Questo approccio però, richiede però troppo tempo e comporta l'utilizzo di molto campione che, avendo un contenuto salino così alto, sporcherebbe rapidamente lo strumento, con la conseguente necessità di procedere molto più frequentemente a laboriosi cicli di pulizia di componenti come il nebulizzatore ed i coni (o addirittura di sostituirli).

3.2.3.3 Studio dell'effetto matrice

Nell'ipotesi che questo comportamento anomalo del segnale potesse essere dovuto alla forte matrice salina, è stata preparata una soluzione sintetica a partire da $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (SigmaUltra, Sigma-Aldrich) e H_3PO_4 (85%, TraceSelect grade, Fluka), fino ad arrivare a concentrazioni di calcio e fosforo compatibili con quelle certificate per lo standard NIST 1486 e normalmente presenti nelle ossa reali (Ca circa 27% w/w, P circa 12% w/w).

Come si può vedere in Figura 108, anche in questo caso il segnale mostra lo stesso comportamento precedentemente descritto, partendo da circa il 95% del segnale stabile ed andando poi a stabilità dopo circa 10 minuti di analisi. I risultati sembrano quindi sostenere l'ipotesi che questo effetto sia dovuto alla complessa matrice salina delle ossa.

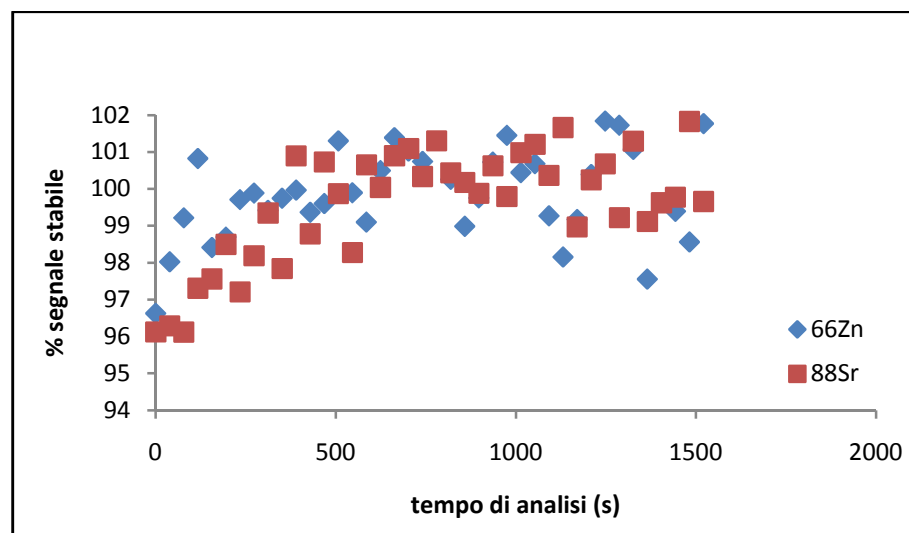


Figura 108 – Segnali degli isotopi ^{66}Zn e ^{88}Sr , espressi come % rispetto al segnale stabile, relativo ad una soluzione sintetica con composizione simile a quella dell'osso

3.2.3.4 Risoluzione del problema

3.2.3.4.1 Condizionamento strumentale

Il primo tentativo per la risoluzione del problema è stato l'introduzione di un condizionamento strumentale.

Lo stesso campione di osso archeologico è stato analizzato sia dopo aver fatto passare nello strumento una classica soluzione di lavaggio (HNO_3 , 2%), sia dopo la soluzione sintetica precedentemente descritta.

Come si può vedere in Figura 109 e Figura 110, dove sono rappresentati i segnali relativi agli isotopi ^{66}Zn e ^{88}Sr , il campione analizzato dopo aver preconditionato lo strumento con una soluzione ad esso più affine presenta un punto di partenza più alto e, soprattutto, va a stabilità molto più velocemente.

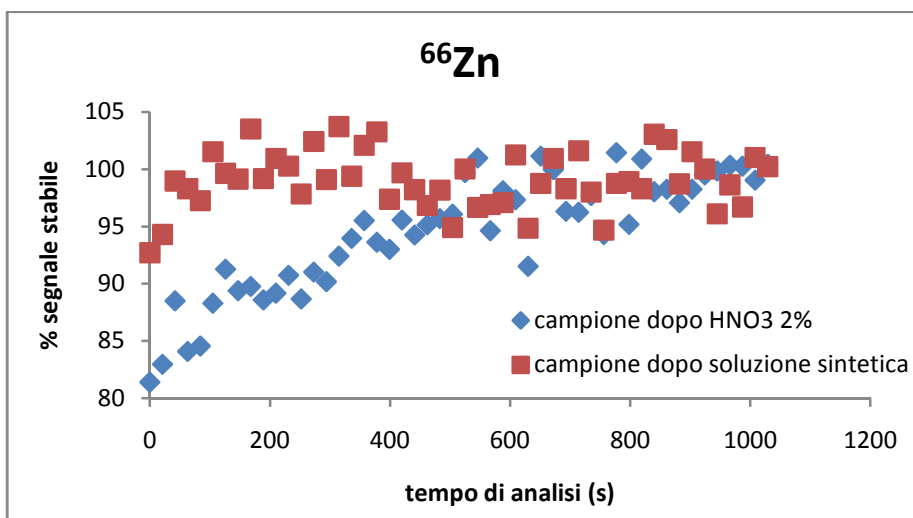


Figura 109 – Segnale dell'isotopo ^{66}Zn , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo ad un campione di osso archeologico analizzato dopo una soluzione di lavaggio (HNO_3 2%) e dopo una soluzione sintetica

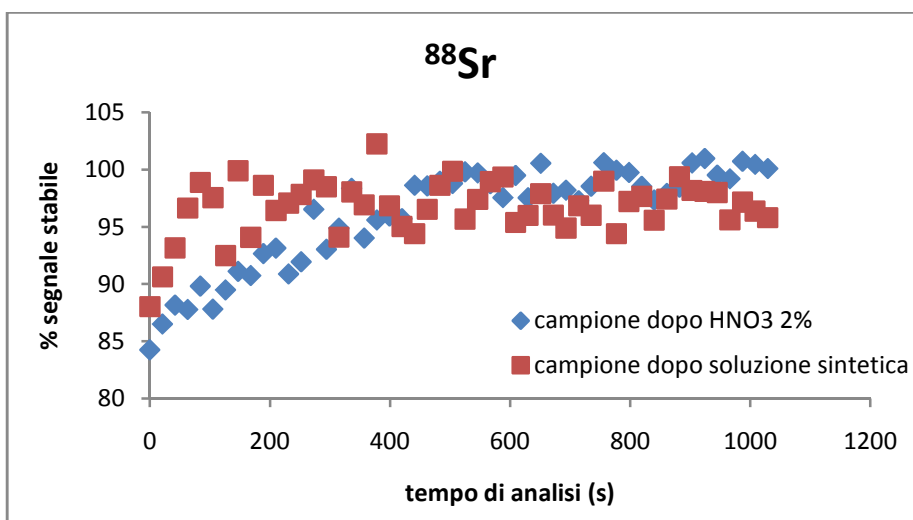


Figura 110 – Segnale dell'isotopo ^{88}Sr , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo ad un campione di osso archeologico analizzato dopo una soluzione di lavaggio (HNO_3 2%) e dopo una soluzione sintetica

Sulla base di questo risultato, è stato deciso di eliminare il classico lavaggio (HNO_3 2%) tra un campione e l'altro, sostituendolo con un lavaggio-precondizionamento con un'aliquota del successivo campione da analizzare, posta in un contenitore separato per evitare contaminazioni. Se fosse stata seguita la strategia che prevede semplicemente di scartare la parte instabile del segnale, sarebbero stati sprecati circa 10 minuti di tempo per ogni campione: questa fase di preconditionamento richiede invece solamente 80 secondi. In questo modo, invece, si hanno contemporaneamente pulizia e condizionamento dello strumento, si evita di utilizzare le prime *run* di analisi per avvinare lo strumento e si raggiungono più in fretta le condizioni di stabilità.

3.2.3.4.2 Metodo dello standard interno

Per ottimizzare ulteriormente la procedura e rendere il segnale utilizzabile fin dalla primissima *run*, è stato utilizzato il metodo dello standard interno.

L'aggiunta di uno standard interno permette di normalizzare il segnale dell'analita con il segnale di un altro elemento (lo standard interno) a concentrazione nota.

I requisiti per uno standard interno sono i seguenti:

- non deve essere un componente del campione da analizzare;
- deve avere caratteristiche simili all'analita (massa e potenziale di prima ionizzazione);
- deve essere puro e avere un titolo di purezza noto;
- deve essere stabile e misurabile nelle condizioni analitiche previste;
- non deve interferire con l'analisi.

Dalla ricerca bibliografica è emerso che gli standard interni più comunemente utilizzati per l'analisi dei metalli di interesse nelle ossa sono cobalto, gallio e indio: questi tre elementi rispondono a tutte le caratteristiche sopra elencate. Quantità note (circa 5 µg/l) di cobalto (Cobalt Standard Solution Merck, 1000 mg/l), gallio (Gallium ICP Standard Solution Fluka, 1000 mg/l) e indio (Indium ICP Standard CertiPUR Merck, 1000 mg/l) sono state aggiunte ad ogni campione. Sono stati scelti i rispettivi isotopi ^{59}Co , ^{69}Ga e ^{115}In ; il *software* dello strumento permette di utilizzare per la correzione del segnale i singoli standard interni oppure il set completo.

Come si può vedere in Figura 111 e Figura 112, dove sono rappresentati i segnali per gli isotopi ^{66}Zn e ^{88}Sr per una soluzione di standard NIST 1486, la correzione con uno o più standard interni rende il segnale stabile fin dalla prima *run*.

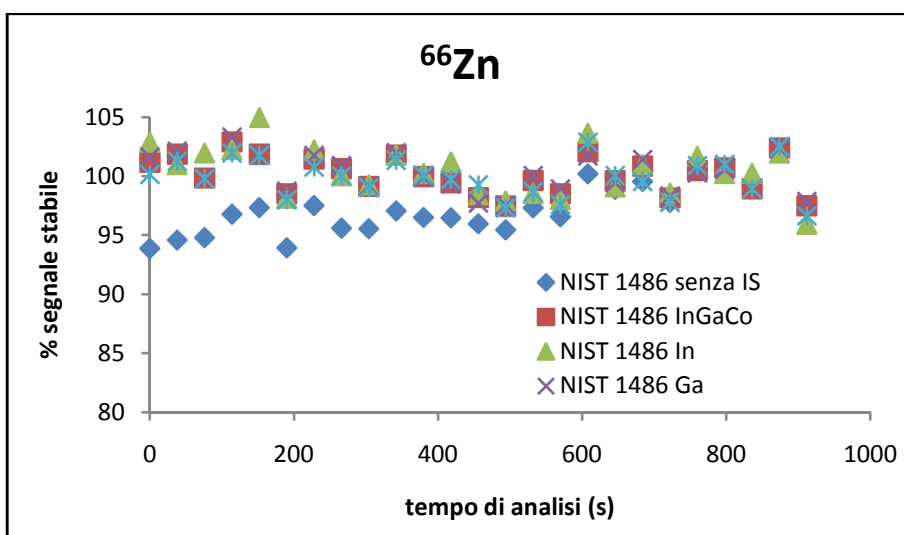


Figura 111 – Segnale dell'isotopo ^{66}Zn , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo allo STD NIST con l'aggiunta di standard interno

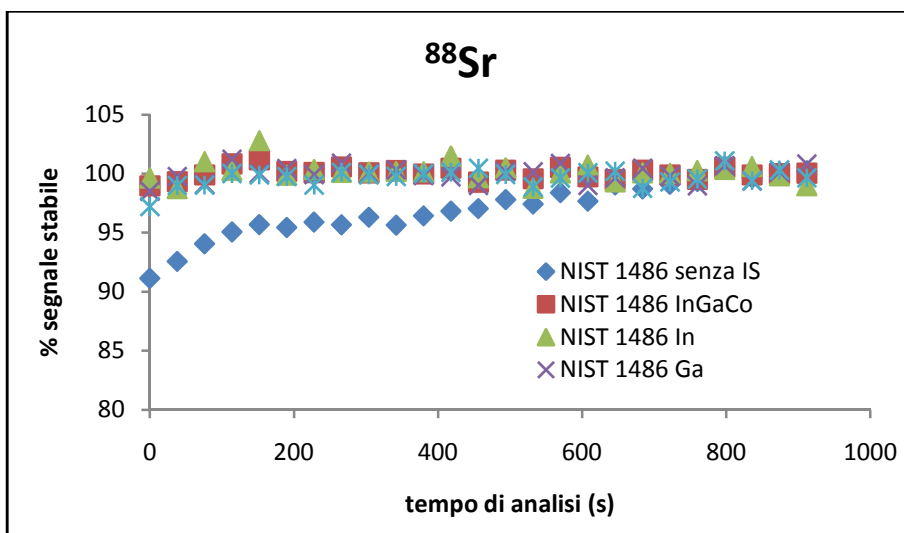


Figura 112 – Segnale dell'isotopo ^{88}Sr , espresso come % rispetto al segnale stabile, relativo allo STD NIST con l'aggiunta di standard interno

È inoltre possibile notare come l'utilizzo di un solo standard o di tutti e tre insieme non porti ad avere risultati significativamente differenti: è stato dunque scelto di impiegare solamente quello a massa più alta, ^{115}In , che ha minori probabilità di interferire con gli analiti in esame [Evans, et al., 1993].

La doppia strategia di condizionamento strumentale e correzione con standard interno ha dato i risultati migliori: ora il segnale parte da circa il 100% e può essere utilizzato fin dalla prima *run*, con risparmio di tempo e campione. Con questi espedienti, per ogni campione sono necessarie solamente 5 *run*.

3.2.3.5 Analisi quantitativa

Dopo aver messo a punto la strategia di analisi precedentemente descritta, è stata valutata la presenza di un eventuale effetto matrice sulla quantificazione degli analiti di interesse.

A questo scopo, sono stati confrontati i risultati ottenuti mediante i metodi della calibrazione esterna e delle aggiunte standard. Per il primo sono stati preparati standard a 0.1, 0.5, 1, 5 e 10 µg/l, mentre per il secondo sono state aggiunte tre diverse quantità di Sr (fino a 15 µg/l) a campioni di ossa archeologiche di epoche diverse.

Innanzitutto sono state confrontate le pendenze delle rette delle aggiunte standard ottenute per campioni di ossa archeologiche appartenenti alle tre epoche e la pendenza della retta ottenuta per lo standard NIST 1486 di osso moderno.

In Tabella 28 sono riportate le pendenze delle rette ottenute per l'isotopo ⁸⁸Sr.

EPOCA	PENDENZA RETTA ⁸⁸Sr
Neolitico	57405
Eneolitico	55913
Età del Bronzo	56271
Moderno	59660

Tabella 28 – Pendenze delle rette delle aggiunte per l'isotopo ⁸⁸Sr

Le rette delle aggiunte standard ottenute non sono statisticamente differenti, al 95% di significatività, per campioni di epoche diverse. Si può dedurre che, se ci fosse un effetto matrice, questo sembrerebbe influenzare nello stesso modo tutti i campioni.

In secondo luogo sono state confrontate le rette delle aggiunte (Tabella 28) con rette di calibrazione esterna (Tabella 29).

RETTA	PENDENZA RETTA ⁸⁸Sr
1	52392
2	56413
3	60805

Tabella 29 – Pendenze delle rette di calibrazione esterna per l'isotopo ⁸⁸Sr

Anche in questo caso è emerso che le pendenze ottenute non sono statisticamente differenti al 95% di significatività.

Infine, sono state confrontate le concentrazioni calcolate con i due metodi, sui campioni di ossa archeologiche. In Tabella 30 sono mostrati i risultati ottenuti per lo stronzio:

	CALIBRAZIONE ESTERNA		AGGIUNTE STANDARD	
	CONCENTRAZIONE (mg/kg)	INTERVALLO DI CONFIDENZA (95%)	CONCENTRAZIONE (mg/kg)	INTERVALLO DI CONFIDENZA (95%)
Neolitico	255	1.3	256	1.3
Eneolitico	222	3	222	2.3
Bronzo	306	2.2	302	2.3

Tabella 30 – Valori di concentrazione di stronzio (mg/kg) e relativi intervalli di confidenza (95%) determinati mediante calibrazione esterna e metodo delle aggiunte standard

È possibile vedere come i risultati ottenuti mediante le due tecniche siano in pieno accordo tra di loro.

È stato quindi scelto di utilizzare il metodo della calibrazione esterna, che richiede un solo set di soluzioni standard per diverse analisi e quantità inferiori di campione e di tempo.

3.2.3.6 Validazione del metodo

L'intero protocollo è stato infine validato sullo standard NIST 1486 *Bone Meal*.

I valori di concentrazione ottenuti, calcolati sulla media di 5 *run*, non sono statisticamente differenti dai valori certificati (Zn, Sr e Pb), a dimostrazione che la procedura analitica ottimizzata è adatta per l'analisi di metalli nelle ossa.

In Tabella 31 sono riportati i valori di concentrazione ottenuti per i tre metalli certificati nello standard commerciale, mentre in Figura 113, Figura 114 e Figura 115 sono visibili i rispettivi istogrammi di confronto.

	Zn		Sr		Pb	
	CONC. (mg/kg)	CONF. (95%)	CONC. (mg/kg)	CONF. (95%)	CONC. (mg/kg)	CONF. (95%)
certificato	147	16	264	7	1.335	0.014
misurato	140	4	260	5	1.38	0.036

Tabella 31 – Valori di concentrazione certificati e misurati per lo STD NIST 1486 *Bone Meal* e relativi intervalli di confidenza al 95%

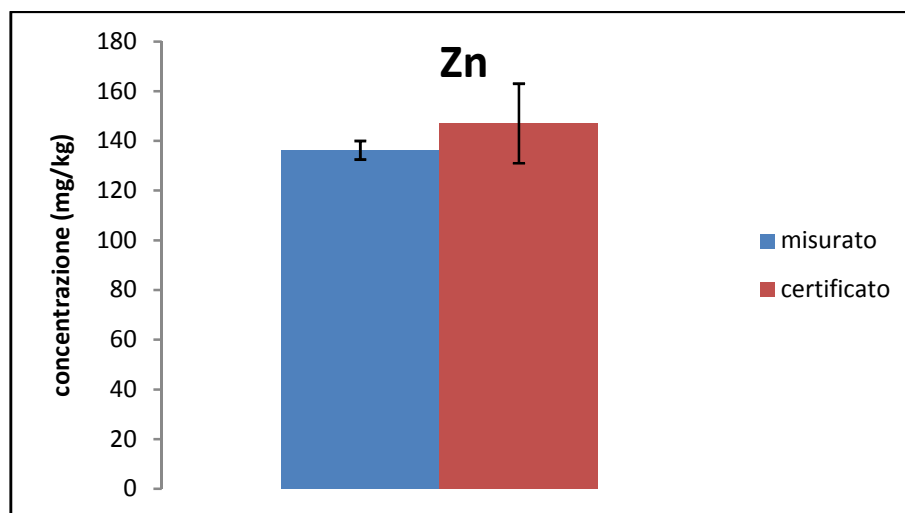


Figura 113 – Valori di concentrazione di Zn certificati e misurati per lo STD NIST 1486 *Bone Meal* e relativi intervalli di confidenza al 95%

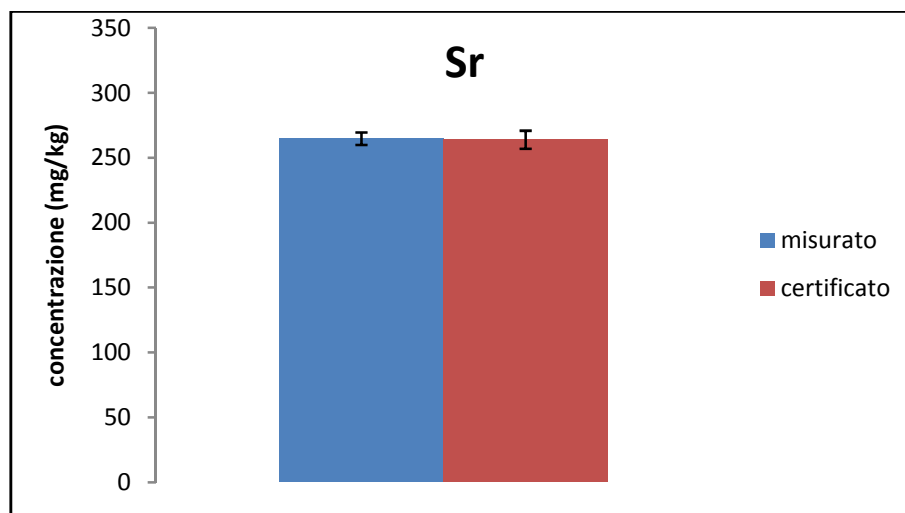


Figura 114 - Valori di concentrazione di Sr certificati e misurati per lo STD NIST 1486 *Bone Meal* e relativi intervalli di confidenza al 95%

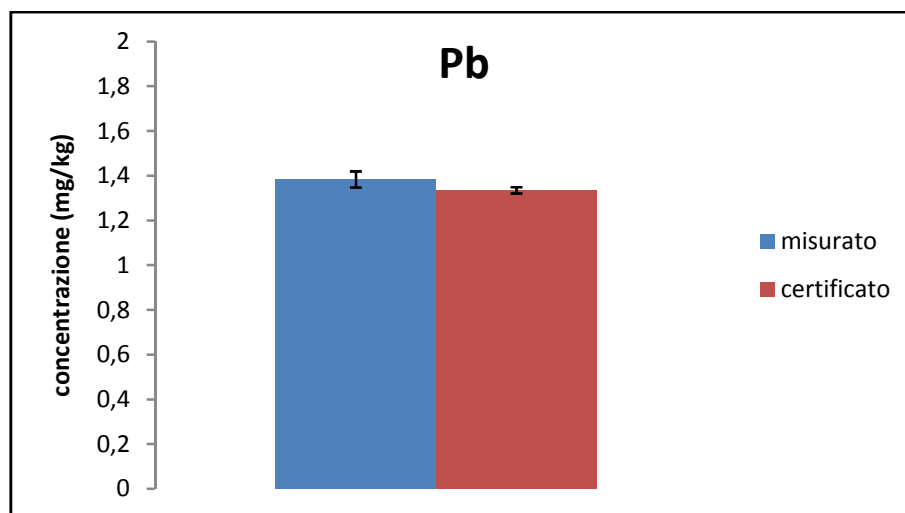


Figura 115 - Valori di concentrazione di Pb certificati e misurati per lo STD NIST 1486 *Bone Meal* e relativi intervalli di confidenza al 95%

3.2.3.7 Ripetibilità della procedura

Per valutare la ripetibilità della procedura è stato scelto un campione di osso archeologico (femore T16) disponibile in quantità sufficientemente abbondante.

Il campione è stato sottoposto a pulizia secondo il protocollo messo a punto, macinato finemente, omogeneizzato ed infine suddiviso in cinque aliquote, trasferite in cinque differenti *vessel* di PTFE. Le cinque aliquote sono state sottoposte a digestione nello stesso carosello del microonde, disponendo in maniera alternata campioni e bianchi di attacco. Le soluzioni ottenute sono state diluite ed analizzate secondo la metodica precedentemente esposta. Per tutti gli analiti in esame sono stati ottenuti valori non statisticamente differenti, dimostrando la ripetibilità del metodo. A titolo di esempio, in Tabella 32 sono riportati i valori di concentrazione ottenuti per lo stronzio.

	Sr	
	CONCENTRAZIONE (mg/kg)	INTERVALLO DI CONFIDENZA (95%)
Aliquota 1	280	1.5
Aliquota 2	295	1.8
Aliquota 3	279	0.8
Aliquota 4	276	2.1
Aliquota 5	283	2.0

Tabella 32 – Valori di concentrazione di stronzio e relativi intervalli di confidenza (95%) ottenuti su cinque aliquote dello stesso campione di osso archeologico attaccate separatamente

3.2.3.8 Determinazione dei limiti di rilevabilità e di quantificazione

Infine, sono stati determinati i limiti di rivelabilità (LOD) e di quantificazione (LOQ) per i sei analiti di interesse sull'intera procedura analitica, calcolati assumendo 50 mg di campione sottoposti a digestione. I LOD sono stati calcolati come $3.29s$, mentre i LOQ come $10s$, dove s è la deviazione standard misurata su un bianco.

In Tabella 33 sono riportati i valori determinati, espressi in mg/kg.

	Mg	Mn	Cu	Zn	Sr	Pb
LOD (mg/kg)	0.89	0.59	1.18	1.18	0.30	0.30
LOQ (mg/kg)	2.70	1.80	3.60	3.60	0.90	0.90

Tabella 33 - LOD e LOQ per Mg, Mn, Cu, Zn, Sr e Pb, calcolati su 50 mg di campione attaccato

3.2.3.9 *Analisi dei campioni della Necropoli*

Il protocollo ottimizzato è stato infine applicato a tutti i campioni provenienti dalla Necropoli di San Giorgio Valdaro.

In Tabella 34 sono mostrate i valori di concentrazione misurati, con i relativi intervalli di confidenza al 95%.

		Mg		Mn		Cu		Zn		Sr		Pb	
		conc. (mg/kg)	conf. (95%)	conc. (mg/kg)	conf. (95%)	conc. (mg/kg)	conf. (95%)	conc. (mg/kg)	conf. (95%)	conc. (mg/kg)	conf. (95%)	conc. (mg/kg)	conf. (95%)
T2a	c	580	4	70	0.5	20	0.23	134	1.9	258	1.6	7.7	0.11
T2a	f	640	4	87	0.5	17.7	0.20	68	1.7	290	1.4	6.5	0.10
T2a	t	660	5	39.4	0.3	12.7	0.20	25	1.8	265	1.3	1.6	0.08
T2b	c	540	4	210	1.2	18	0.3	28	1.8	276	1.8	10.8	0.14
T2b	f	610	7	41.3	0.3	14	0.23	57	1.5	287	1.3	6.2	0.07
T2b	t	520	5	95.4	0.3	16	0.3	<lod	-	262	1.0	7.8	0.08
T3	c	705	3	50	0.6	92	1.6	100	6	222	1.0	11.2	0.15
T3	f	424	4	42	0.8	70	2.1	70	5	205	1.2	3.6	0.11
T3	t	960	7	40	0.6	105	4	450	3	244	1.9	6	0.16
T5	c	650	5	148	0.9	80	4	110	1.8	109	1.4	11	0.21
T5	f	690	4	73	1.5	62	0.9	265	4	193	2.5	5	0.15
T5	t	560	6	37	0.5	40	1.4	120	4	240	3	3	0.03
T6	c	540	3	22	0.9	67	2.1	160	1.8	203	1.9	7	0.13
T6	f	600	5	2	0.6	87	1.2	56	3	224	1.5	4.4	0.15
T6	t	920	3	54	0.8	16	0.4	170	1.8	157	0.6	9.7	0.16
T7	c	700	10	188	1.8	42	1.3	280	4	122	0.7	6.4	0.12
T7	f	450	6	<lod	-	44	0.5	60	5	140	1.5	2	0.11
T7	t	450	6	5	0.9	42	1.2	90	4	147	1.8	3.6	0.12
T8	c	573	1.9	70	1.2	60	0.9	257	3	233	0.8	7.7	0.13
T8	f	486	3	<lod	-	33	0.7	140	4	158	1.8	2.7	0.08
T8	t	490	5	32	0.6	40	1.6	166	1.6	190	1.0	4	0.09
T11	c	580	10	17	0.25	9	0.5	82	0.9	265	1.8	3.8	0.05
T11	f	620	7	8	0.3	6	0.5	160	1.3	234	1.0	2.2	0.06
T11	t	580	4	9	0.6	6	1.1	175	4	230	2.1	4	0.16
T12	c	680	3	61	0.5	12	0.5	80	2.5	161	0.8	5.1	0.06
T12	f	730	4	34.3	0.19	17	0.6	73	1.8	188	1.6	3.7	0.07
T12	t	730	7	22	0.3	19	0.8	80	2.2	192	0.6	2.6	0.06
T13	c	1007	2.3	12	0.9	17	1.4	61	1.2	170	1.0	4	0.12
T13	f	1590	4	80	0.5	17	1.0	110	2.4	170	0.4	4.5	0.14
T13	t	725	4	31	0.5	17.3	0.3	83	2.0	195	1.1	3.4	0.10
T14	c	670	5	66	0.5	18	1.0	124	1.6	146	0.6	6	0.19
T14	f	740	5	100	0.8	17	1.1	330	33	183	0.8	8.9	1.0

T14	t	650	5	43.5	0.4	16	1.0	86	2.4	150	1.3	3.9	0.04
T16	c	570	5	166	1.0	26.6	0.3	267	3	277	2.0	8.7	0.14
T16	f	770	4.8	162	1.1	15	0.19	247	2.1	288	1.8	2.9	0.09
T16	t	630	11	370	4	14	0.22	240	4	280	3	4.4	0.09
T17	c	820	2.6	323	2.4	5	0.4	67	0.9	190	1	4	0.17
T17	f	1000	6	92	0.7	4	1.0	100	6	220	1.2	3.6	0.14
T17	t	1170	6	14.5	0.22	5	0.09	83	0.3	191	0.8	2	0.08
T18	c	270	13	52.4	0.3	17	0.7	105	2.1	230	1.6	4.4	0.10
T18	f	460	13	19.6	0.25	15	1.1	90	4	261	0.9	3	0.13
T18	t	400	28	20	0.4	12	0.6	76	3	222	1.6	2.2	0.13
T19	c	620	5	25.6	0.4	15.6	0.3	178	2.0	264	1.0	11.5	0.13
T19	f	695	4	50.6	0.24	16	0.16	184	1.1	220	1.0	6.3	0.08
T19	t	810	5	31	0.4	14	0.21	145	1.7	188	0.9	5.6	0.07
T20	c	664	4	17	0.20	12	0.24	110	1.8	215	0.6	4.4	0.04
T20	f	660	8	19	0.22	7	0.6	85	3	160	0.7	1.1	0.06
T20	t	686	4	59	0.3	14	0.5	94	1.5	220	1.8	2.8	0.04
T21	c	660	12	124	0.6	17.6	0.4	97	1.9	168	0.4	5	0.05
T21	f	430	6	20.4	0.4	19	0.6	75	1.5	260	1.4	2.9	0.08
T21	t	660	10	21	0.15	14.4	0.4	83	1.8	174	1.4	2.5	0.12
T22	c	500	16	388	1.5	13.4	0.20	140	12	200	0.9	6.1	0.09
T22	f	550	18	220	1.1	10	0.3	76	1.3	229	0.8	2.6	0.08
T22	t	550	17	496	1.3	12.8	0.15	110	2.1	246	3	4.6	0.09
T23	c	770	7	104	0.34	32.5	0.21	500	4	227	1.1	9.6	0.13
T23	f	770	5	36	0.47	10.5	0.21	303	3	249	1.3	2.5	0.06
T23	t	840	6	31	0.25	11	0.4	244	1.8	230	1.1	1.7	0.09
T24	c	920	6	100	0.8	13	0.4	246	2.0	260	1.8	9	0.07
T24	f	850	5	370	2.0	17.7	0.3	198	1.2	364	1.9	6	0.05
T24	t	730	4	131	0.6	12.3	0.20	160	0.7	318	2.0	4.6	0.06
T25	c	2300	60	154	0.9	36	0.8	145	0.6	171	0.9	7.5	0.10
T25	f	400	77	108	0.7	28	1.8	83	2.2	180	3	7.5	0.3
T25	t	2200	39	82	1.1	24	1.8	104	3	176	2.1	5.95	0.4

Tabella 34 – Valori di concentrazione (mg/kg) di Mg, Mn, Cu, Zn, Sr e Pb nei campioni della Necropoli e intervalli di confidenza (95%)

c = costola; f = femore; t = tibia

In Figura 116, Figura 117, Figura 118, Figura 119, Figura 120 e Figura 121 sono mostrati i relativi istogrammi. In verde sono presentati gli elementi marker di una dieta vegetariana, in rosso i *marker* di una dieta carnivora, in arancione il piombo, indicatore di possibili contaminazioni.

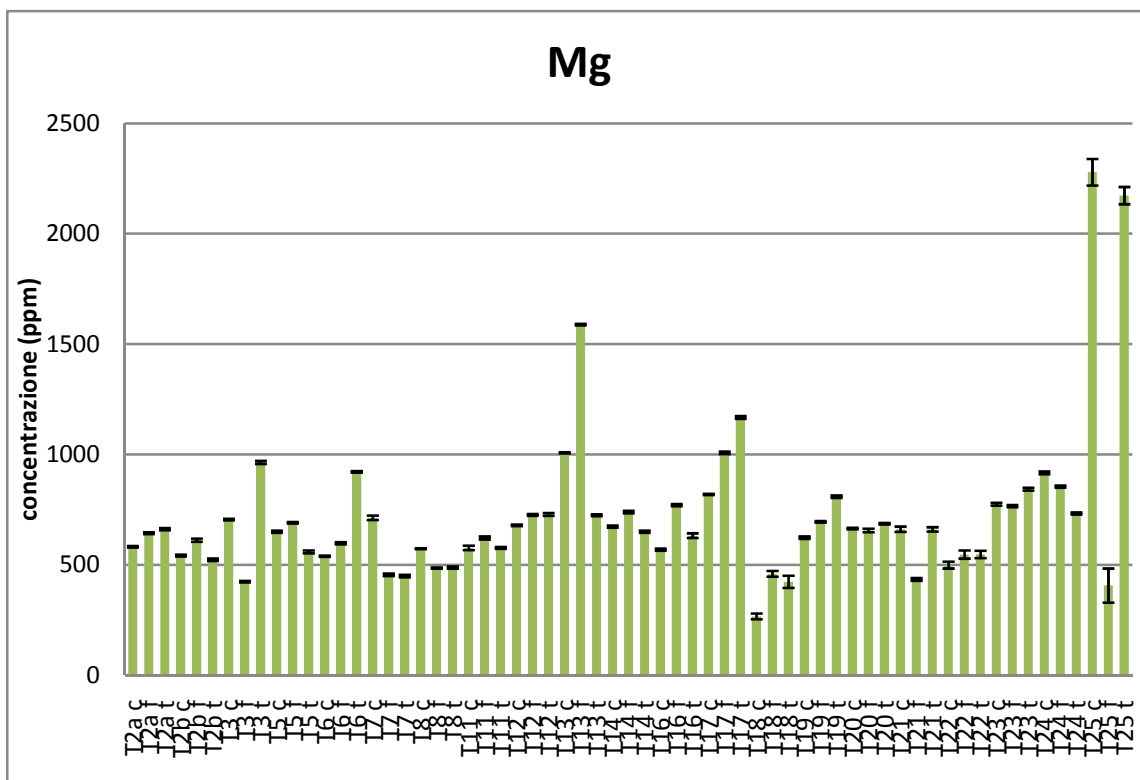


Figura 116 – Valori di concentrazione (mg/kg) di Mg nei campioni della Necropoli e relativi intervalli di confidenza al 95%

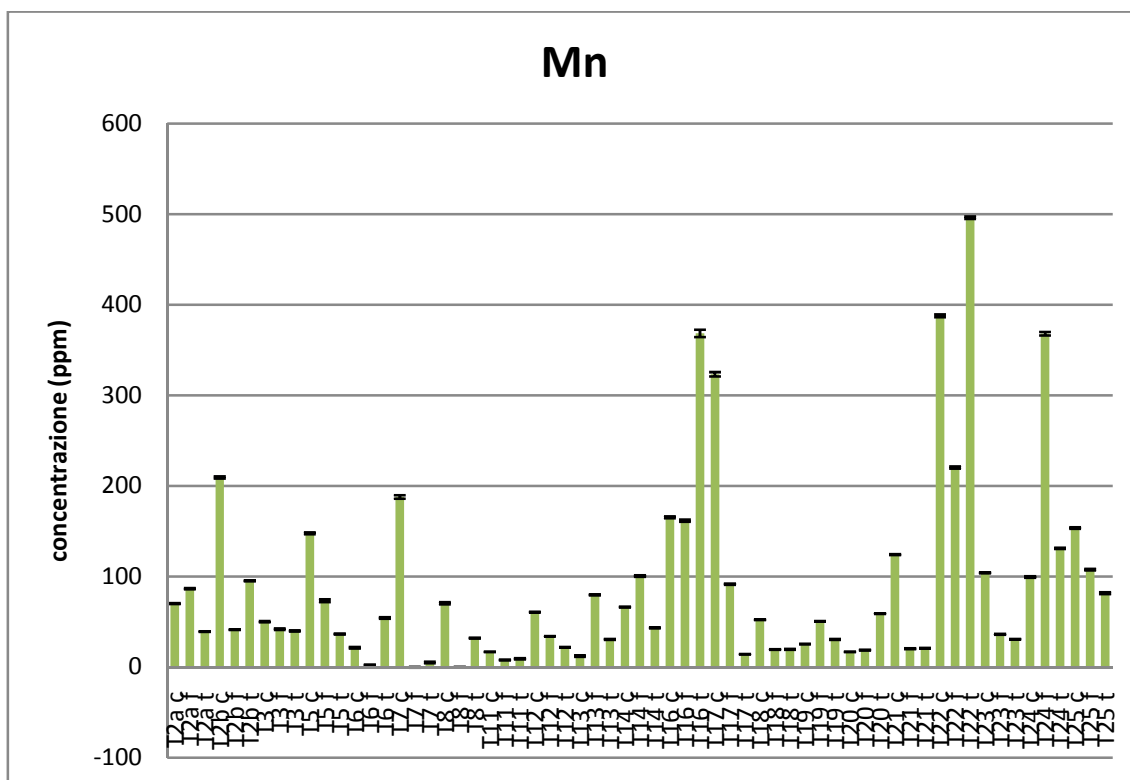


Figura 117 – Valori di concentrazione (mg/kg) di Mn nei campioni della Necropoli e relativi intervalli di confidenza al 95%

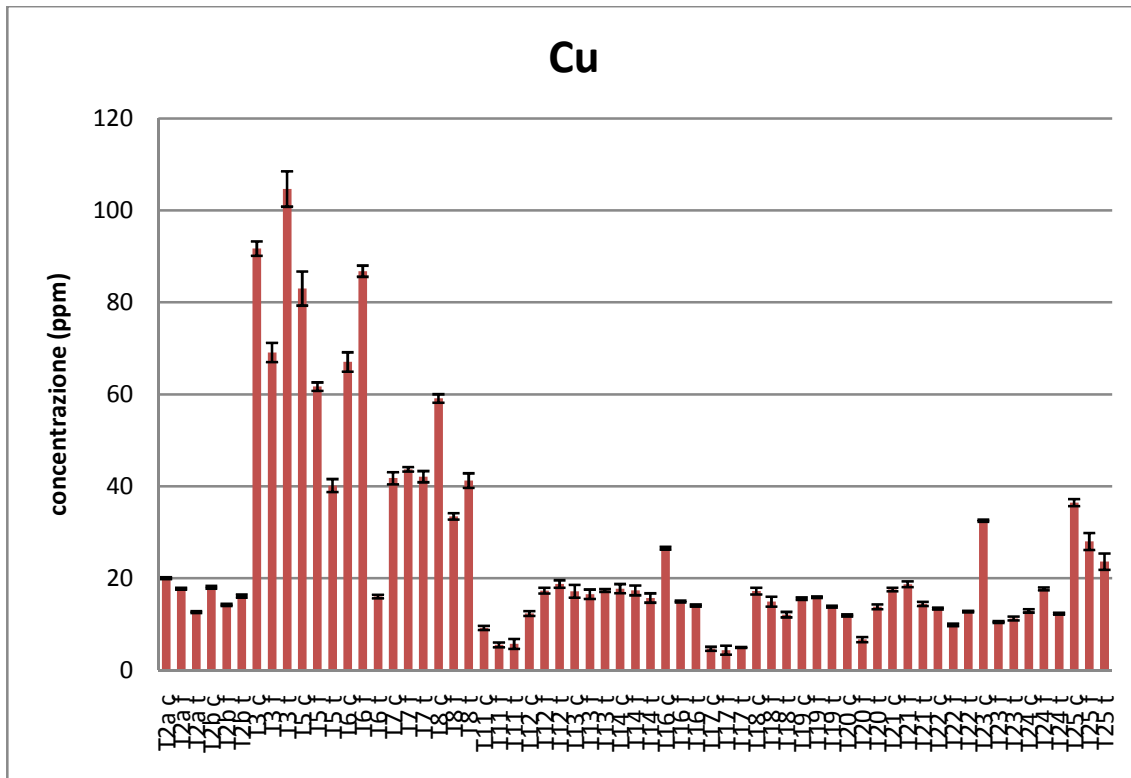


Figura 118 – Valori di concentrazione (mg/kg) di Cu nei campioni della Necropoli e relativi intervalli di confidenza al 95%

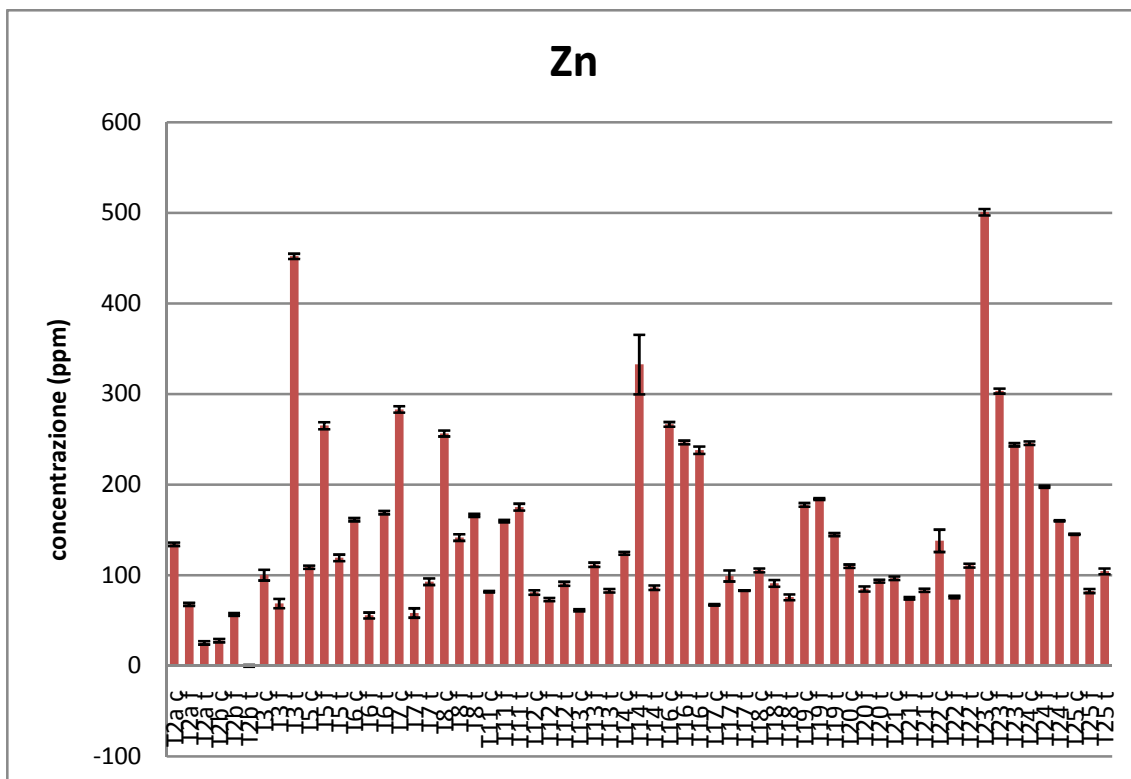


Figura 119 – Valori di concentrazione (mg/kg) di Zn nei campioni della Necropoli e relativi intervalli di confidenza al 95%

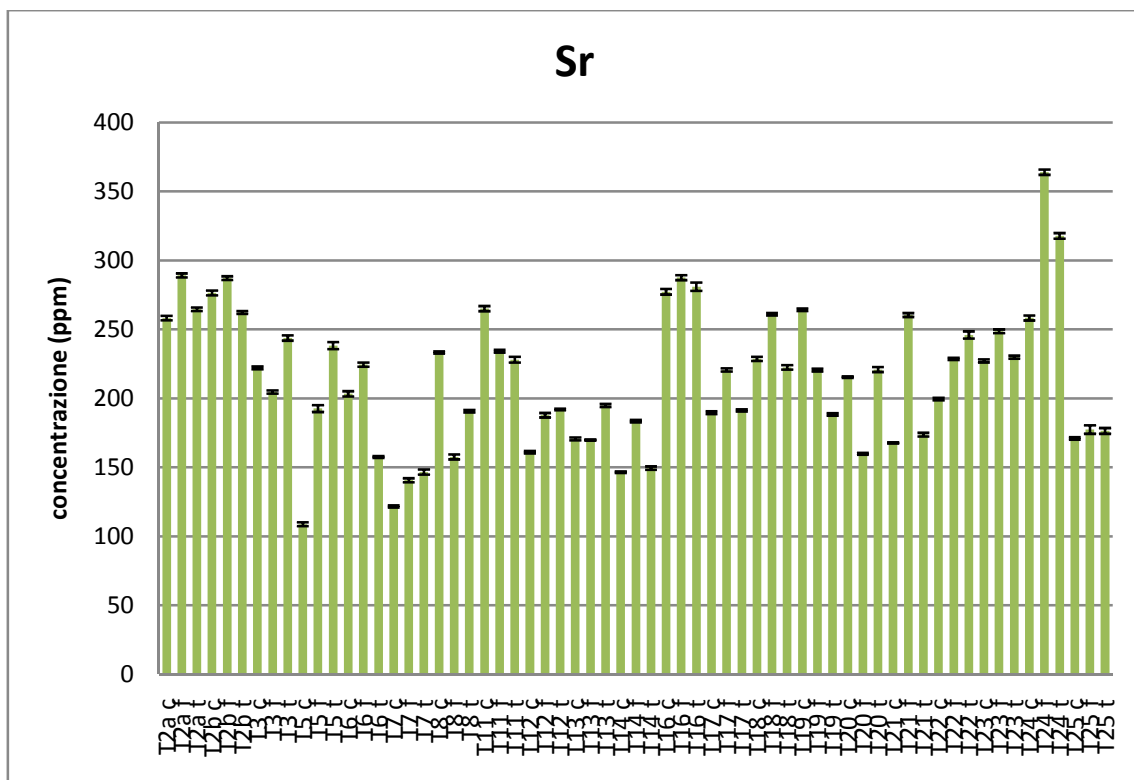


Figura 120 – Valori di concentrazione (mg/kg) di Sr nei campioni della Necropoli e relativi intervalli di confidenza al 95%

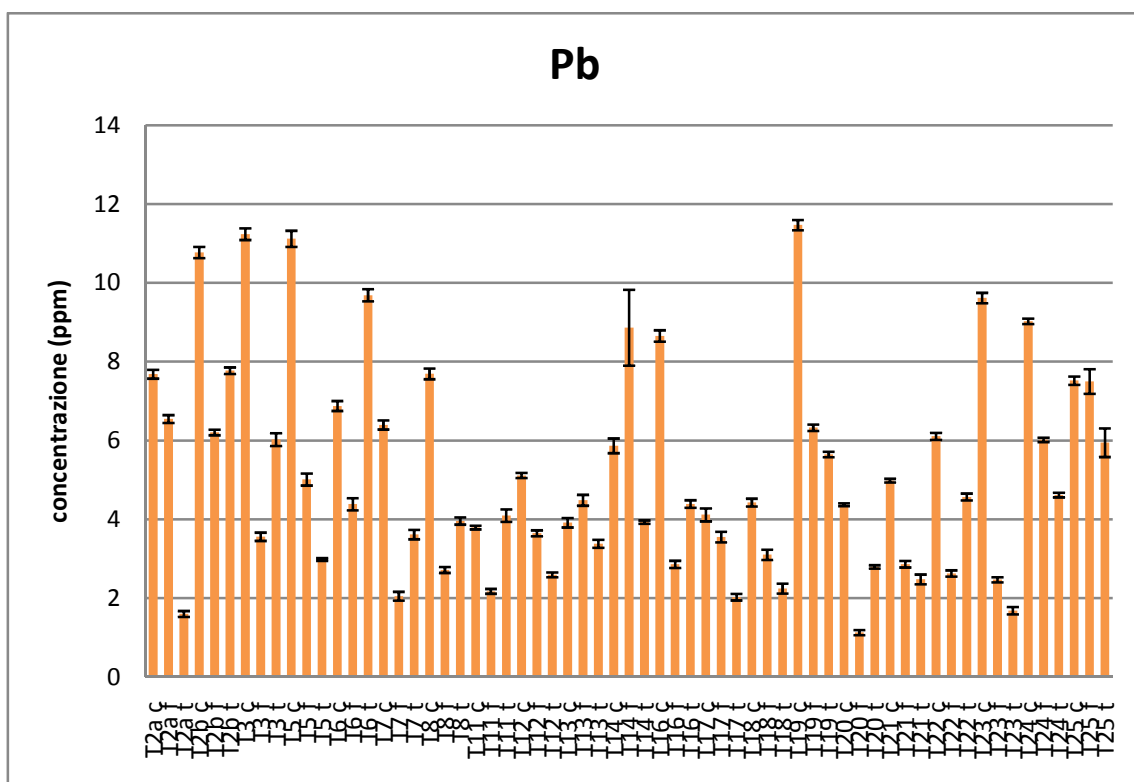


Figura 121 – Valori di concentrazione (mg/kg) di Pb nei campioni della Necropoli e relativi intervalli di confidenza al 95%

Innanzitutto, è necessario chiarire che non è possibile formulare considerazioni in senso assoluto sull'alimentazione seguita dagli individui della Necropoli. Per fare questo sarebbe necessario disporre di un riferimento, generalmente individuato in un animale a dieta nota ritrovato nello stesso sito e coevo ai resti umani. In mancanza di questo riferimento, è comunque utile ai fini delle ricerche in campo archeologico effettuare confronti, per esempio, tra individui di epoche diverse, oppure tra adulti e subadulti, o ancora tra maschi e femmine.

Molte fonti bibliografiche si concentrano sull'analisi di stronzio e zinco, riconosciuti come gli elementi fondamentali per lo studio della paleodieta: è quindi più facile esprimere delle considerazioni generali riguardo questi due elementi, rispetto ad altri. A titolo di esempio, in Tabella 35 sono riportati alcuni valori di concentrazione di Zn e Sr trovati in letteratura, a dimostrazione che i risultati delle analisi dei campioni della Necropoli di San Giorgio Valdaro sono coerenti con quelli di altri casi studio.

RIFERIMENTO BIBLIOGRAFICO	SITO	EPOCA	Zn (mg/kg)		Sr (mg/kg)	
[Carvalho, et al., 2008]	Portogallo meridionale	Medioevo (XIII secolo)	femori	270	femori	350
			tibie	139	tibie	352
			costole	360	costole	420
[Scattarella, et al., 2002]	Italia meridionale	Primo Neolitico	uomo	130	uomo	198
			erbivoro coevo	197	erbivoro coevo	252
[Lonoce, et al., 2007]	Italia meridionale (Salento)	Neolitico (4000 a.C.)	136		227	
[Grupe, et al., 1997]	Germania (Baviera)	Neolitico (2500-2000 a.C., civiltà di Bell Beaker)	-		99 (31-302)	
[Reiche, et al., 2003]	Francia (Parigi)	Medio Neolitico (4000 a.C., civiltà Chassean)	90-370		900-2000	
[Martínez-García, et al., 2005]	Spagna meridionale (Cartagena)	Neolitico	128-164		-	
[Dobrovolskaya, 2005]	Russia europea	Neolitico-Eneolitico	55-306; 284-639		55-116; 23-39	

Tabella 35 – Valori di concentrazione di Zn e Sr ritrovati in letteratura e caratteristiche del sito di provenienza

Lambert *et alii* [Lambert, et al., 1984] hanno riportato intervalli di valori di concentrazione misurati in ossa animali. Per lo zinco, questo aumenta dagli erbivori (90-150 mg/kg) agli onnivori (120-220 mg/kg) ai carnivori (175-250 mg/kg). Harritt *et alii* [Harritt, et al., 1992] hanno confermato questi valori, riportando 250 mg/kg per i carnivori e 100 mg/kg per gli erbivori. Per quanto concerne lo stronzio, Lambert *et alii* [Lambert, et al., 1984] riportano che esso diminuisce dagli erbivori (400-500 mg/kg) agli onnivori (150-400 mg/kg), ai carnivori (100-300 mg/kg).

Per quanto riguarda il piombo, è appurato che in ossa di individui appartenenti a società preistoriche, questo metallo sia da associare molto probabilmente ad un contributo diagenetico. Il piombo sembra essere più concentrato nelle ossa spugnose, come le costole, come si può evincere dalla letteratura [Carvalho, et al., 2004] [Carvalho, et al., 2008] [Mays, 2003] [Edward, et al., 1984] [Vuorinen, et al., 1996] [Zapata, et al., 2006] [Fleming, et al., 2007]. Carvalho *et alii* [Carvalho, et al., 2008] hanno riportato concentrazioni di piombo molto più alte nelle ossa spugnose, rispetto alle ossa compatte, dovute a contaminazione *post mortem*, indicando valori medi di 6 mg/kg nelle tibie, 10 mg/kg nei femori e 33 mg/kg nelle costole. Lo stesso *trend* si nota nel lavoro di Fleming *et alii* [Fleming, et al., 2007], che hanno analizzato ossa archeologiche provenienti dalle Ande meridionali, trovando concentrazioni nelle costole da 5 a 8 volte quelle delle ossa lunghe. Gli stessi autori riportano che un aumento di valori di concentrazione superiore al 10% nelle costole rispetto ai femori può essere considerato come un indice di diagenesi a causa della struttura porosa delle ossa trabecolari.

3.2.3.10 *Analisi statistica dei dati*

3.2.3.10.1 *Analisi della varianza (ANOVA)*

L'analisi della varianza (ANOVA) permette di confrontare gruppi di dati sulla base della variabilità interna ai gruppi e della variabilità esterna tra i gruppi e di stabilire, quindi, se essi sono statisticamente differenti per un determinato livello di confidenza.

I dati ottenuti dall'analisi dei campioni della Necropoli di San Giorgio Valdaro sono stati sottoposti ad ANOVA per determinare se esistano differenze tra gruppi di campioni (ad esempio tra individui di diverse epoche storiche, tra tipi di osso, etc.) in base ai singoli elementi [Martínez-García, et al., 2005]. L'analisi è stata condotta mediante lo strumento di analisi della varianza ad un fattore del *software* Excel 2007.

In Tabella 36 sono riassunti i risultati ottenuti dall'analisi statistica ANOVA:

GRUPPI	Mg	Mn	Cu	Zn	Sr	Pb
adulti/subadulti	1,4E-02	3,3E-01	2,9E-03	3,5E-02	9,8E-03	8,3E-02
epoche	9,9E-02	1,4E-01	1,4E-05	9,0E-01	9,4E-01	3,8E-01
epoche solo adulti	1,5E-01	6,5E-06	3,1E-04	1,6E-01	1,1E-03	3,8E-01
epoche solo subadulti	2,9E-01	3,7E-03	1,3E-01	6,1E-01	6,7E-03	4,5E-01
distretti scheletrici solo adulti	7,1E-01	7,4E-01	5,6E-01	4,8E-01	8,8E-01	1,5E-05
distretti scheletrici solo subadulti	8,1E-01	6,1E-01	8,9E-01	5,9E-01	3,7E-01	2,3E-01
maschi/femmine	1,5E-01	3,8E-01	2,5E-01	9,5E-01	2,6E-01	2,6E-01

Tabella 36 – Valori di significatività ottenuti dall'analisi ANOVA

In Tabella 36 sono evidenziati in rosso i valori di significatività inferiori a 0.05: in questi casi i due o più gruppi confrontati mediante ANOVA sono statisticamente differenti al 95% di confidenza per quanto riguarda l'analisi in esame.

Inizialmente sono stati confrontati il gruppo degli adulti con il gruppo dei subadulti: è immediatamente emerso come quattro elementi (Mg, Cu, Zn e Sr) su sei discriminano tra adulti e subadulti. Tra i due metalli non discriminanti c'è il piombo, non legato alla dieta.

Confrontando i gruppi di individui suddivisi nelle tre epoche differenti, solamente il rame sembra essere discriminante: tenendo però conto del risultato precedentemente ottenuto, ovvero che la maggior parte degli elementi importanti per la paleodieta fa emergere differenze tra adulti e subadulti, è stato deciso di provare a rianalizzare i dati separando i due gruppi. Ne è emerso che, considerando solo gli adulti, Mn, Cu e Sr fanno emergere differenze

tra individui di epoche diverse. Per i soli subadulti, invece, gli elementi discriminanti sono Mn e Sr, mentre il rame perde questa caratteristica.

Nel successivo confronto tra i diversi distretti scheletrici sono stati quindi mantenuti direttamente i gruppi degli adulti e dei subadulti separati. Si può notare come per gli adulti il solo elemento che genera differenze tra i diversi tipi di ossa è il piombo, ovvero l'unico tra gli elementi analizzati non proveniente da fonti alimentari ma solamente da fenomeni di contaminazione *post mortem*. Per quanto riguarda il gruppo dei subadulti, invece, nessun elemento discrimina tra i diversi gruppi scheletrici.

Infine, il confronto tra maschi e femmine ha fatto emergere come nessun elemento differenzi gli individui in base al sesso.

3.2.3.10.2 Analisi delle Componenti Principali

I dati sono stati successivamente sottoposti a PCA (*Principal Component Analysis*), con lo scopo di analizzare tutte le variabili contemporaneamente, e non in maniera singola come fatto precedentemente con l'analisi ANOVA. La PCA permette, infatti, di razionalizzare l'informazione, costruendo un *set* di nuove variabili, indicate come “componenti principali”, ottenute come combinazioni lineari tra loro ortogonali delle variabili originali. La prima componente principale esplica la maggior varianza dei dati possibile ed ogni componente successiva fornisce la più alta quota possibile della varianza rimasta. In questo modo, le prime componenti principali contengono l'informazione rilevante contenuta nella matrice di dati originali, mentre le ultime raccolgono il “rumore” [Wold, et al., 1987].

I dati ottenuti dalle analisi sono stati predisposti in una tabella in cui le righe rappresentano i singoli campioni oggetto di indagine e le colonne contengono le variabili utilizzate per la descrizione degli oggetti, in questo caso i valori di concentrazione di Mg, Mn, Cu, Zn, Sr e Pb. Per lo studio dei dati è stato utilizzato il *software* “*The Unscrambler*” versione X (CAMO, Norway). Le variabili chimiche considerate, pur essendo espresse tutte nella stessa unità di misura, presentano una varianza differente: per questo motivo, prima del calcolo è stato necessario eseguire un pretrattamento di autoscalatura per colonna sui dati.

Il primo modello è stato costruito utilizzando i dati relativi a tutti gli individui, per tutti gli analiti. Il grafico degli *scores* di PC1 (29% di informazione espressa) vs PC2 (25%) è mostrato in Figura 122.

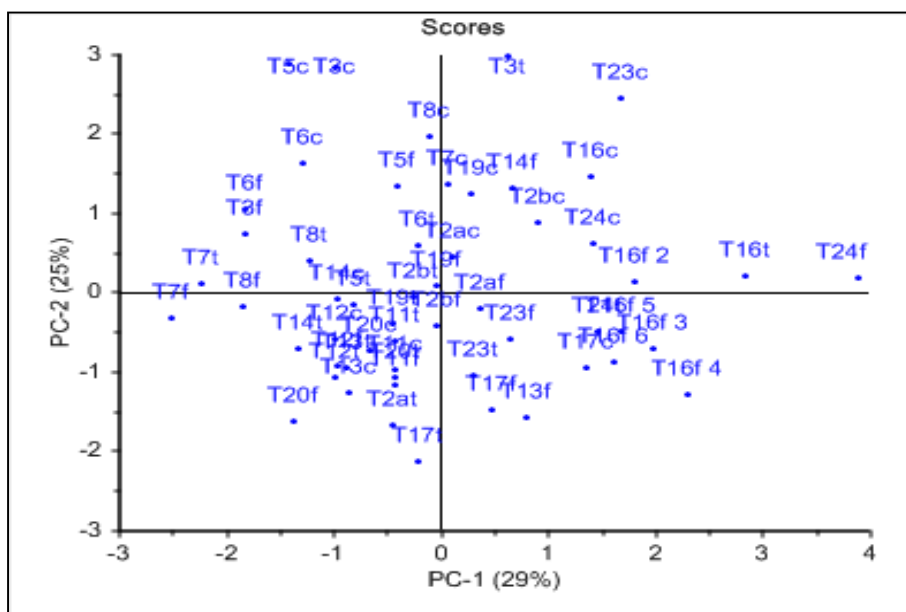


Figura 122 – Grafico degli *scores* PC1 vs PC2, tutti i campioni

Lo stesso grafico diventa molto più informativo evidenziando gli individui a seconda dell'età, come si può vedere in Figura 123.

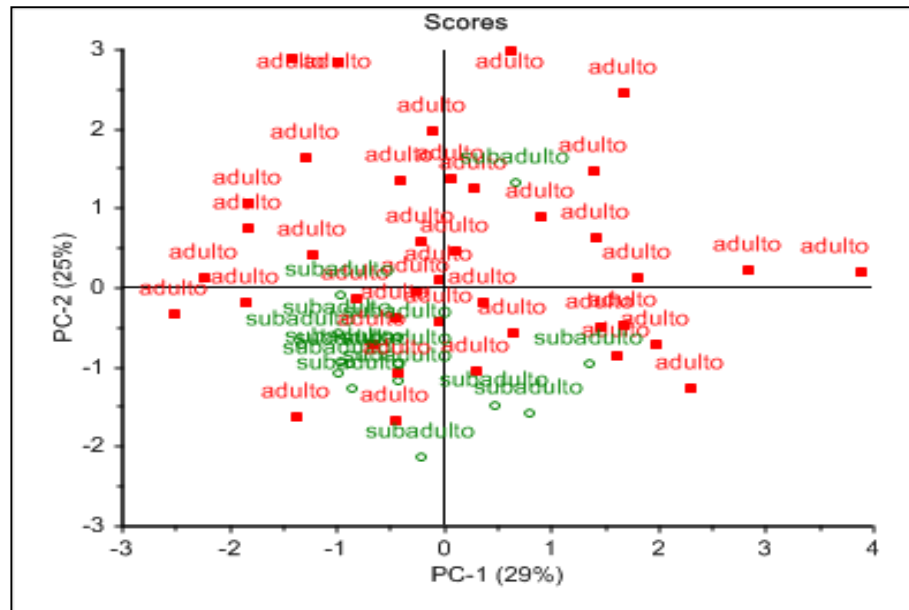


Figura 123 – Grafico degli *scores* PC1 vs PC2, tutti i campioni
In rosso sono evidenziati gli adulti, in verde i subadulti

In questo grafico degli *scores* si vede chiaramente il raggruppamento di quasi tutti gli individui subadulti (in verde), che vanno a differenziarsi dagli adulti (in rosso), confermando così il risultato dell'ANOVA.

In Figura 124 è invece rappresentato il relativo grafico dei *loadings*.

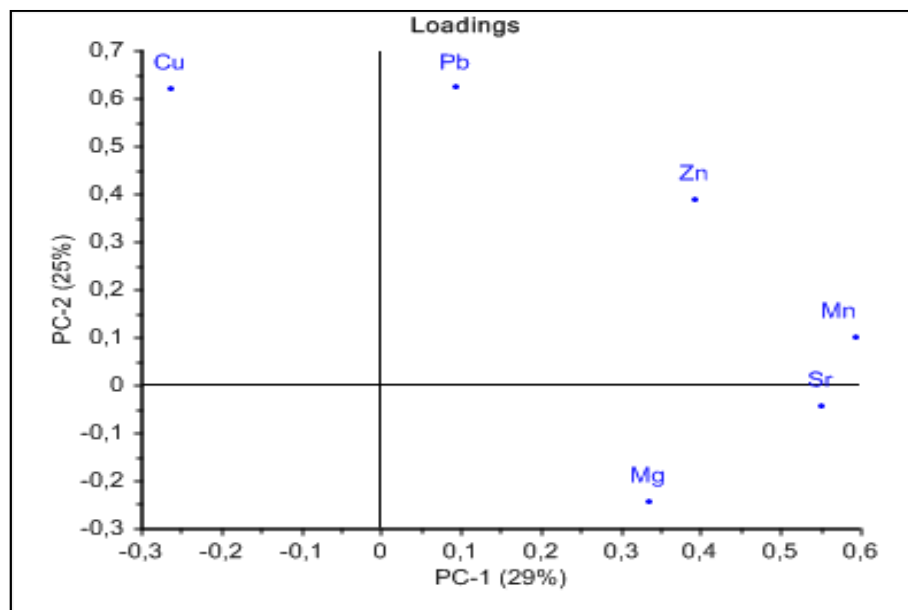


Figura 124 – Grafico dei *loadings* PC1 vs PC2, tutti i campioni

Si può notare come i diversi metalli si dispongano a raggiera intorno al centro e come non sia presente nessuna variabile nel quadrante in basso a sinistra, dove nel grafico degli *scores* si accumulava la maggior parte dei subadulti. È inoltre possibile vedere come i metalli indicatori di dieta vegetariana (Sr, Mg, Mn) si trovino raggruppati a valori alti di PC1 e bassi di PC2.

Ritornando al grafico degli *scores*, si è poi indagato il comportamento dei campioni in base al tipo di osso. Come si può vedere in Figura 125, dove sono stati evidenziati con colori diversi i campioni di costole (rosso), tibie (azzurro) e femori (verde), da questo modello non emergono differenze evidenti tra i diversi distretti scheletrici, perlomeno dall'analisi delle prime due componenti principali.

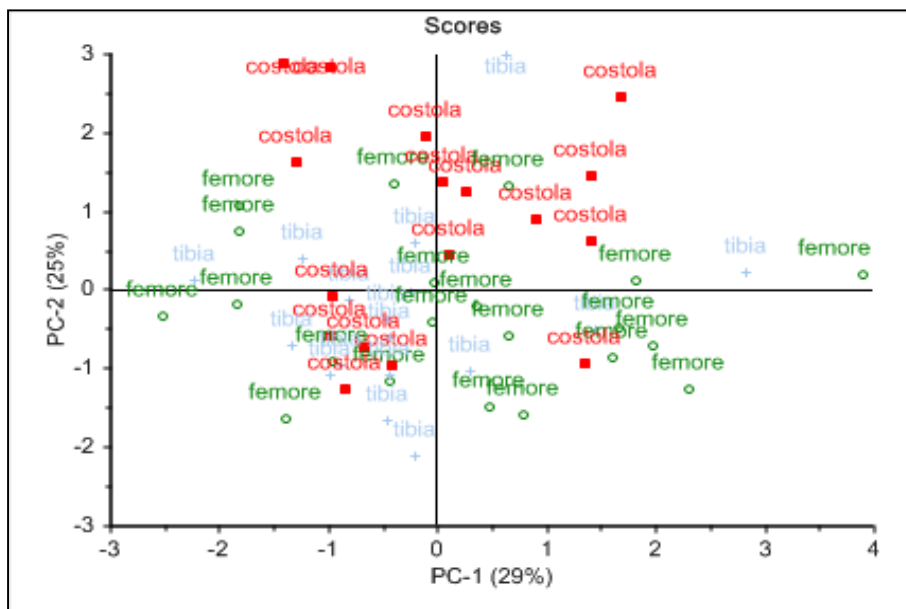


Figura 125 – Grafico degli *scores* PC1 vs PC2, tutti i campioni
In rosso sono evidenziate le costole, in verde i femori, in azzurro le tibie

Sullo stesso grafico sono poi stati evidenziati con colori diversi i campioni appartenenti ad epoche storiche differenti (Neolitico azzurro, Eneolitico verde, Età del Bronzo rosso), come si può vedere in Figura 126.

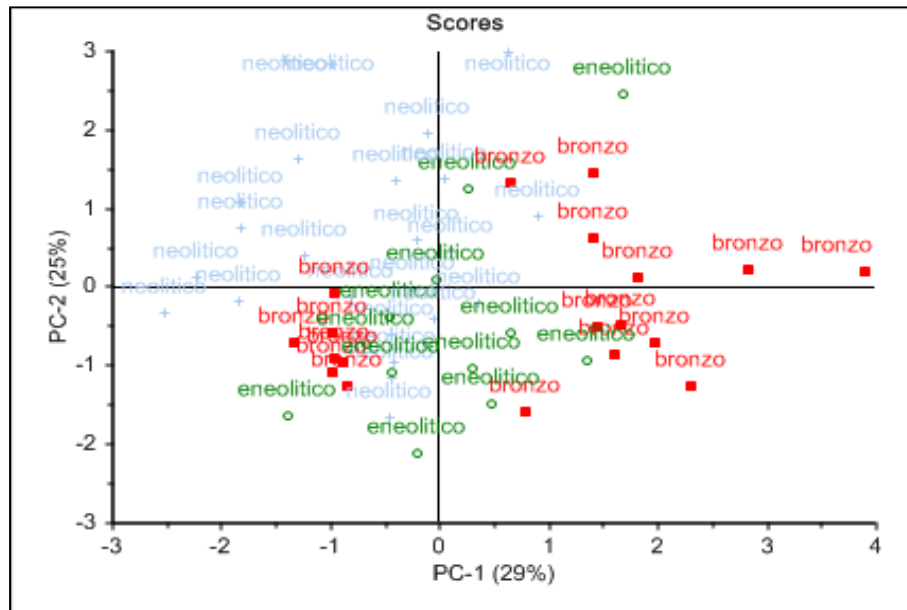


Figura 126 – Grafico degli *scores* PC1 vs PC2, tutti i campioni
In azzurro sono evidenziati i campioni del Neolitico, in verde dell'Eneolitico, in rosso dell'Età del Bronzo

È possibile notare come i campioni tendano a raggrupparsi a seconda delle epoche in tutti i quadranti, tranne nella zona in cui sono concentrati i campioni dei subadulti.

Sulla base di quest'ultima osservazione e sulla già evidenziata chiara distinzione tra adulti e subadulti, è stato costruito un nuovo modello eliminando tutti i campioni relativi a questi ultimi.

In Figura 127 è rappresentato il grafico degli *scores* relativo a PC1 (36%) vs PC2 (23%).

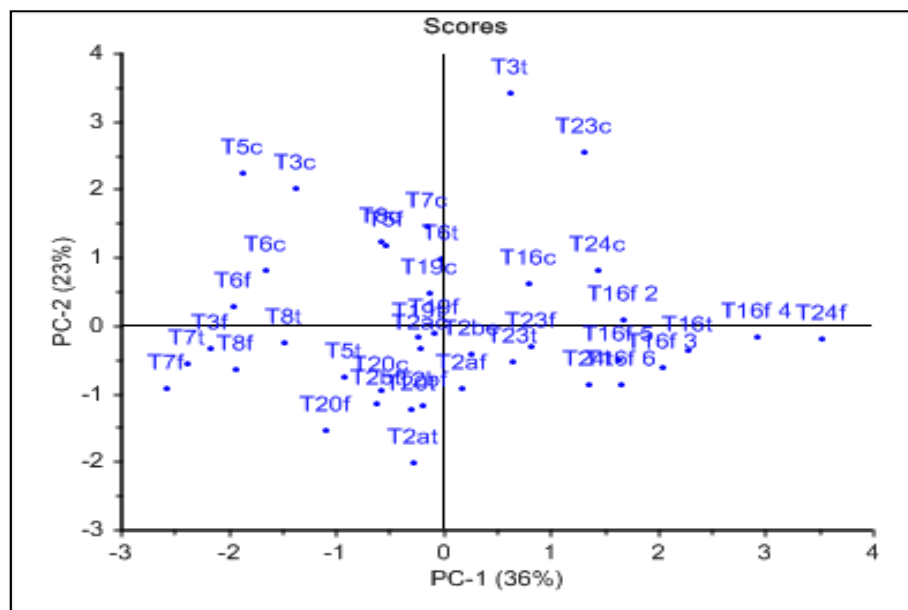


Figura 127 – Grafico degli *scores* PC1 vs PC2, solo adulti

In Figura 128 è invece raffigurato il relativo grafico dei *loadings*, dove si può nuovamente notare il raggruppamento a valori alti di PC1 dei metalli legati ad una dieta a base di vegetali.

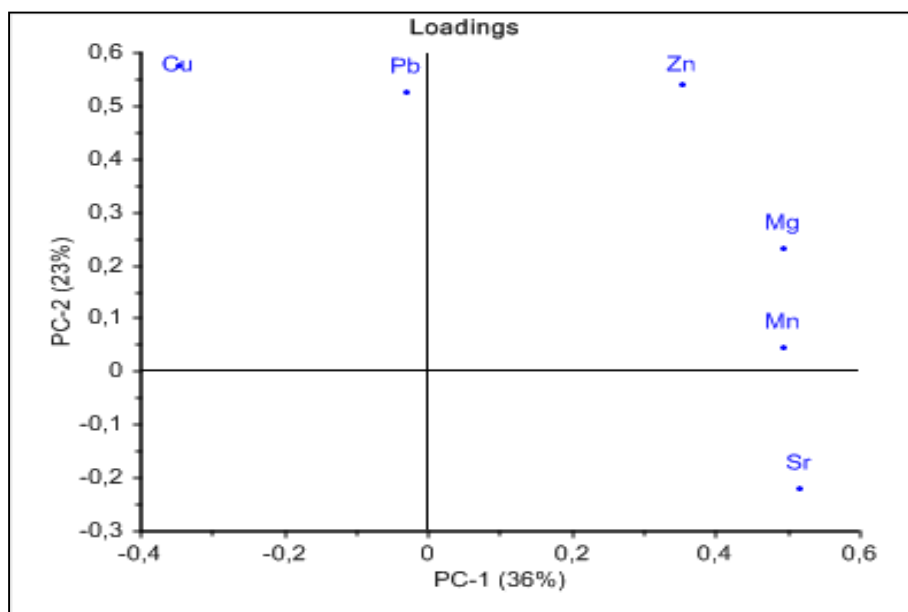


Figura 128 – Grafico dei *loadings* PC1 vs PC2, solo adulti

Il grafico degli *scores* presentato in Figura 129 diventa molto più informativo evidenziando con colori diversi i campioni provenienti da individui di epoche diverse (Neolitico azzurro, Eneolitico verde, Età del Bronzo rosso), come si può vedere in Figura 129.

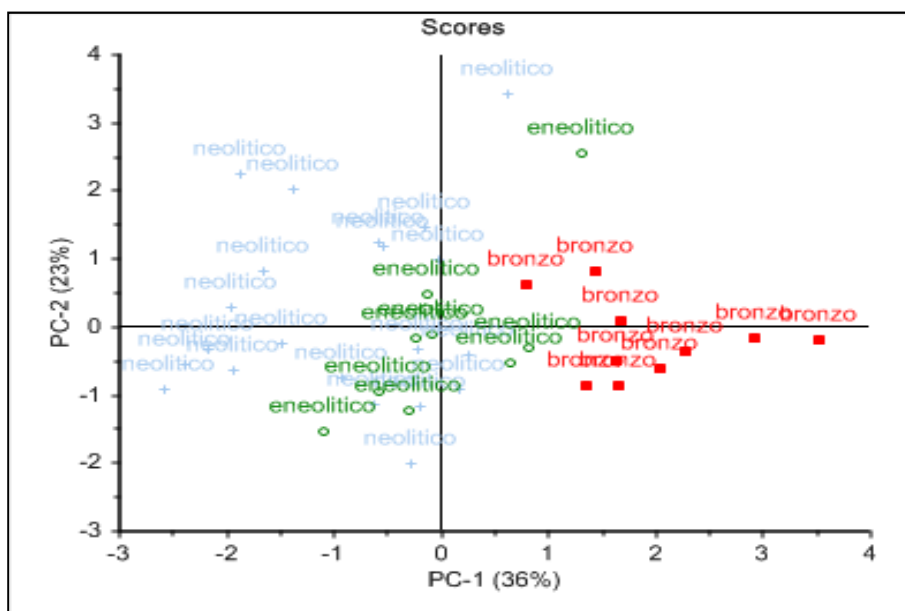


Figura 129 – Grafico degli *scores* PC1 vs PC2, solo adulti

In azzurro sono evidenziati i campioni del Neolitico, in verde dell'Eneolitico, in rosso dell'Età del Bronzo

Si può vedere come in questo grafico emergano differenze tra individui appartenenti al Neolitico ed all'Età del Bronzo, che sono le più distanti dal punto di vista temporale. L'Eneolitico, che costituisce l'epoca storica intermedia, fa da "raccordo" tra le due, confondendosi in parte con i campioni Neolitici e in parte con quelli dell'Età del Bronzo. L'asse temporale corre quindi lungo la PC1, nella direzione di un aumento del consumo di vegetali (Sr, Mg, Mn) e di una diminuzione dell'assunzione di rame, a privilegiare lo zinco. Cu è un indicatore di alimenti di origine animale meno raffinati rispetto a Zn, essendo più abbondante in carni quali frattaglie ed interiora.

Per lo stesso modello, in Figura 130 è rappresentato il grafico degli *scores* di PC2 (23%) vs PC3 (17%) e in Figura 131 il corrispondente grafico dei *loadings*.

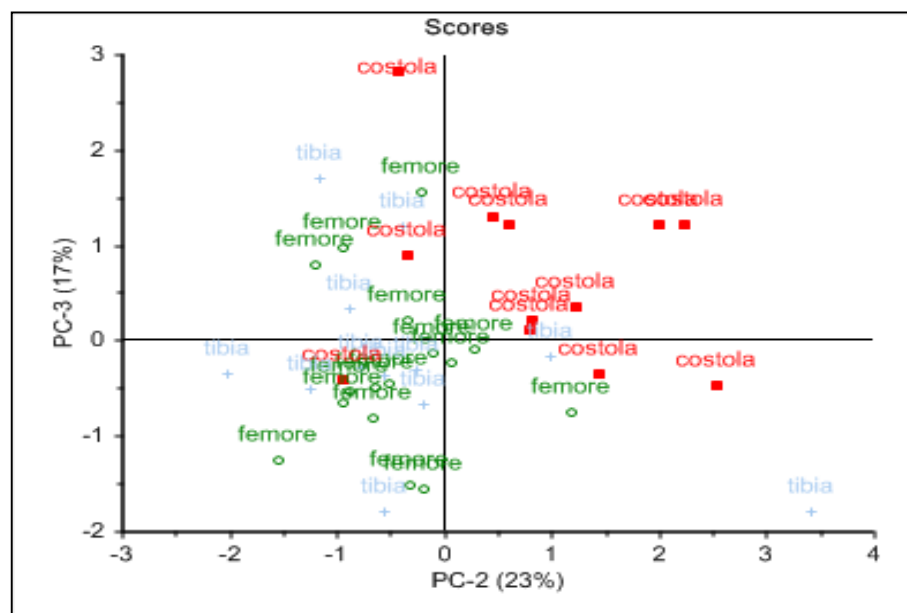


Figura 130 – Grafico degli *scores* PC2 vs PC3, solo adulti
In rosso sono evidenziate le costole, in verde i femori, in azzurro le tibie

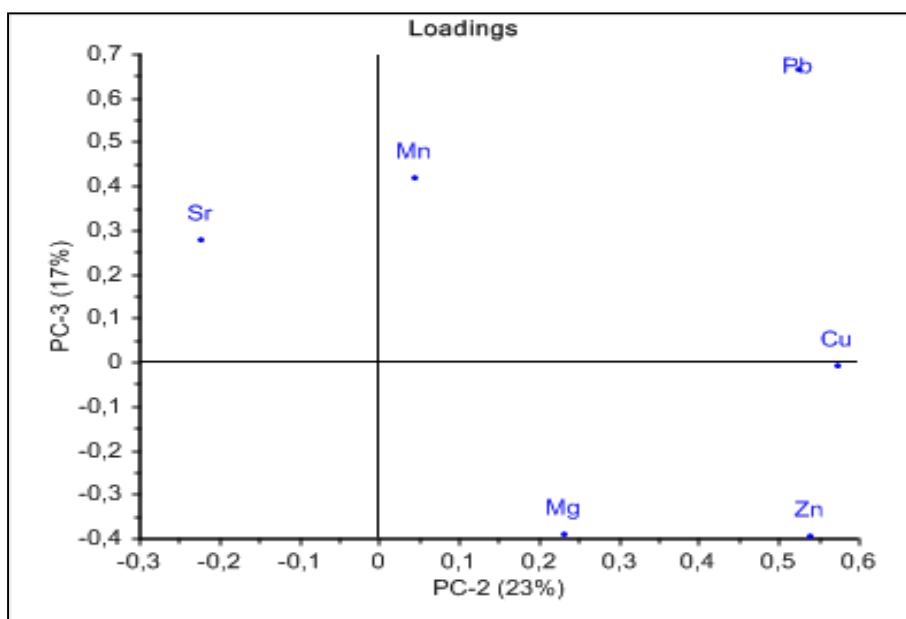


Figura 131 – Grafico dei *loadings* PC2 vs PC3, solo adulti

Si può notare come PC2 e PC3 facciano emergere la distinzione delle costole (rosso) rispetto alle tibie (azzurro) ed ai femori (verde), che si trovano invece mischiate tra di loro. La separazione avviene lungo PC2, con le costole raggruppate nel quadrante di appartenenza di Pb e Cu, rispettivamente l'unico elemento non alimentare e l'elemento alimentare più diagenetico tra quelli inclusi nella determinazione. Anche in questo caso risulta quindi confermato come la particolarità del tessuto spugnoso delle costole le renda più suscettibili alla contaminazione *post mortem* rispetto alle ossa lunghe e compatte.

Infine, sono stati evidenziati con colori diversi nel grafico degli *scores* i campioni appartenenti ad individui di sesso maschile (verde) e femminile (rosso), quando possibile la determinazione, come mostrato in Figura 132.

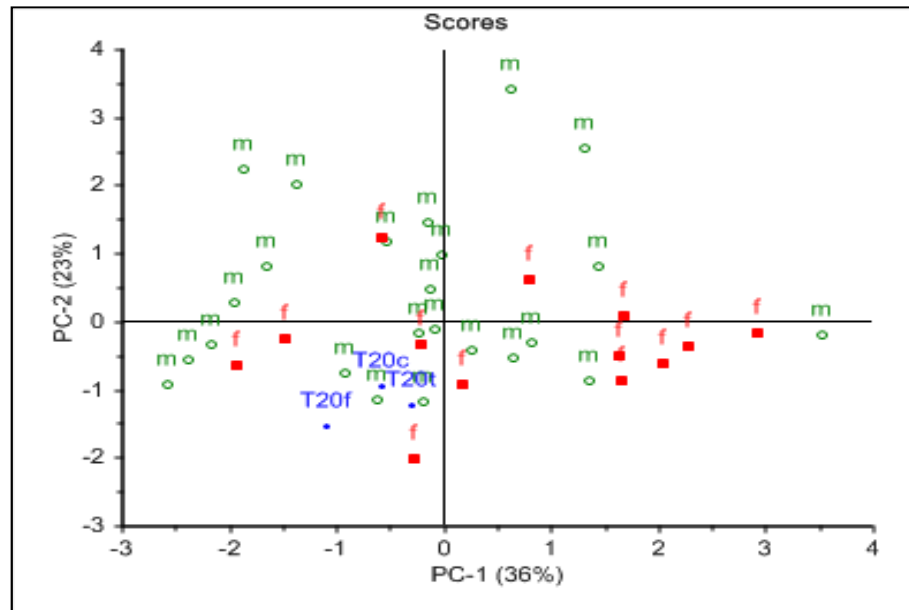


Figura 132 – Grafico degli *scores* PC1 vs PC2, solo adulti
In rosso sono evidenziate le femmine, in verde i maschi, in blu i campioni di sesso indeterminato

Dal modello non sono emerse chiare distinzioni tra gli individui dei due sessi.

Nel terzo modello proposto sono stati invece inclusi solamente i subadulti.

In Figura 133 è presentato il grafico degli *scores* relativo a PC1 (34%) vs PC2 (25%), con il corrispondente grafico dei *loadings* in Figura 134.

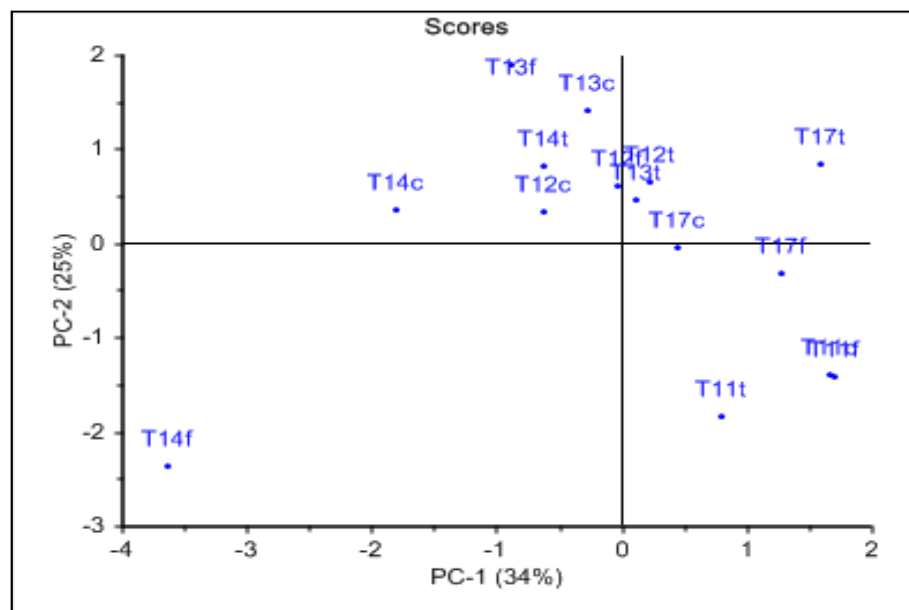


Figura 133 – Grafico degli *scores* PC1 vs PC2, solo subadulti

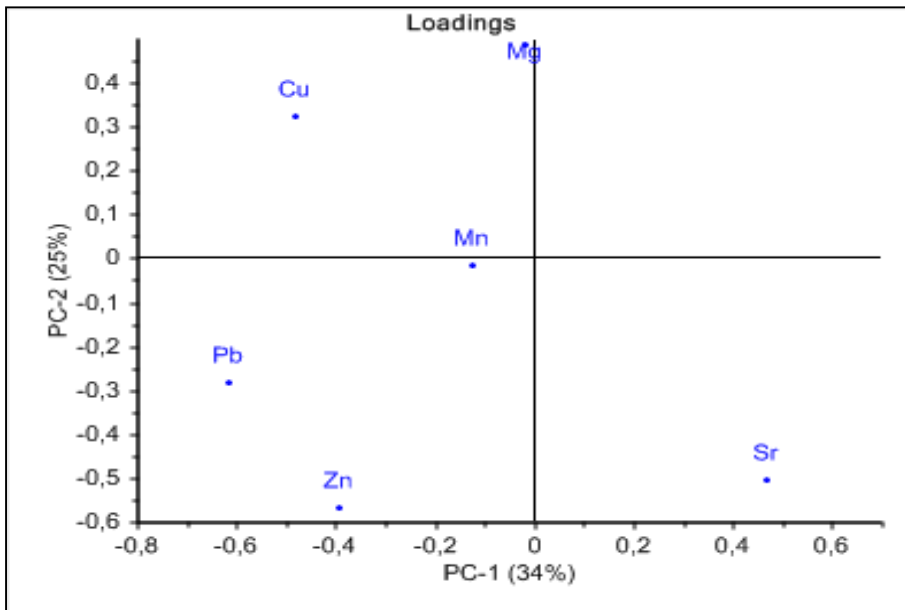


Figura 134 – Grafico dei *loadings* PC1 vs PC2, solo subadulti

Si può notare immediatamente la particolarità dei campioni dell'individuo T14, in particolare del campione di femore. La categoria dei subadulti comprende individui in età infantile fino a circa 10 anni, ma la peculiarità dell'individuo T14 è quella di essere l'unico neonato presente nella Necropoli, con età al decesso stimata tra 0 e 2 mesi, e questa caratteristica viene perfettamente evidenziata dall'analisi PCA.

Un'ulteriore considerazione sul gruppo dei subadulti può essere formulata utilizzando colori diversi per i differenti distretti scheletrici (costole rosso, femori verde, tibie azzurro), come mostrato in Figura 135.

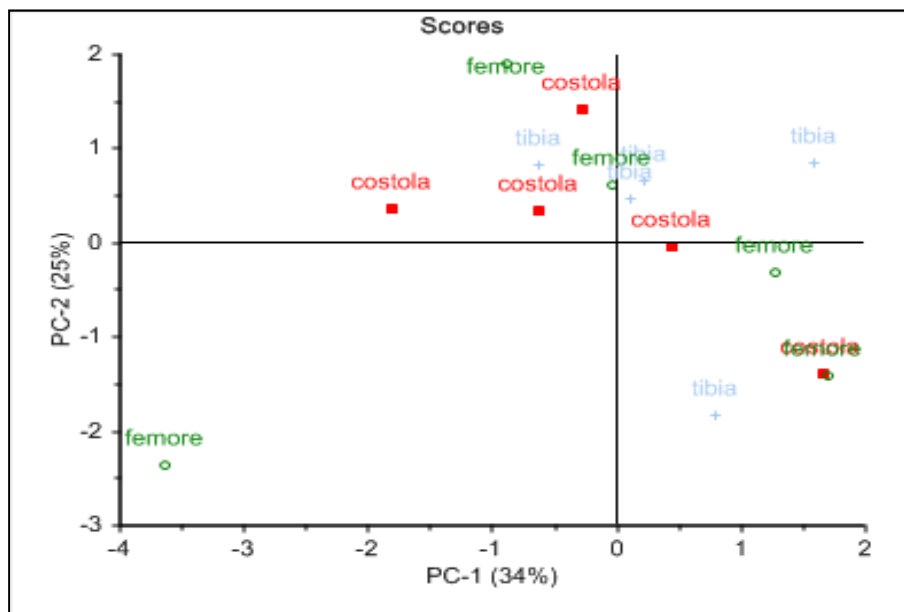


Figura 135 – Grafico degli *scores* PC1 vs PC2, solo subadulti

In rosso sono evidenziate le costole, in verde i femori, in azzurro le tibie

Si può notare come, a differenza degli adulti, tra i subadulti non esistano differenze tra le costole e le ossa di tipo compatto, ad indicare una sostanziale omogeneità nei tessuti ossei non ancora ben formati degli individui in età infantile.

3.2.3.11 *Analisi dei terreni*

Alcuni campioni di terreno sono stati analizzati per valutare la presenza di possibili fenomeni di diagenesi.

I campioni di suolo sono stati sottoposti a digestione con acqua regia assistita da microonde, secondo lo stesso programma di potenza utilizzato per i campioni di ossa. Le soluzioni ottenute sono poi state opportunamente diluite con HNO₃ 2% in acqua MilliQ ed analizzate mediante ICP-QMS, seguendo la metodica di analisi messa a punto per le ossa.

A titolo di esempio, in Tabella 37 sono mostrati i risultati dell'analisi di tre campioni prelevati a distanze diverse dallo scheletro corrispondente (T3).

CAMPIONE	Mg (mg/kg)		Mn (mg/kg)		Cu (mg/kg)		Zn (mg/kg)		Sr (mg/kg)		Pb (mg/kg)	
	conc	conf	conc	conf	conc	conf	conc	conf	conc	conf	conc	conf
Terra 1	13000	300	570	17	40	5	110	10	170	5	20	1.6
Terra 2	13000	200	630	12	30	1.7	96	4	150	4	18	0.5
Terra 3	14000	200	600	8	30	1.5	95	6	170	4	21	0.6

Tabella 37 – Valori di concentrazione (mg/kg) misurati nei terreni

Il campione 1 è stato raccolto in prossimità del femore, il campione 2 nel punto della cassa di contenimento più distante dallo scheletro, il campione 3 a 3-4 cm di profondità, lungo i tagli dello scavo di esumazione dello scheletro.

Un approccio impiegato in letteratura per la valutazione della diagenesi prevede proprio di analizzare campioni di suolo prelevati a distanze diverse dall'osso, per verificare se quelli direttamente a contatto con il reperto risultano essere impoveriti o arricchiti degli elementi di interesse [Lambert, et al., 1984]. Da questi risultati preliminari di analisi di terreni non sembrano emergere particolari andamenti legati dalla distanza del campione dallo scheletro, quindi sembra possibile escludere la presenza di forti problemi di diagenesi. Ulteriori indagini potranno confermare questa affermazione.

3.2.4 *Conclusioni*

Questo lavoro ha portato all'ottimizzazione di un protocollo analitico per l'analisi di metalli in traccia in ossa archeologiche mediante ICP-QMS. La metodica, studiata in tutte le sue fasi, dal campionamento fino al trattamento dei dati, è stata poi applicata ai campioni provenienti dalla Necropoli di S. Giorgio Valdarò (MN) per la determinazione della paleodieta. A tale proposito sono stati determinati i valori di concentrazione di Mg, Mn, Cu, Zn e Sr, elementi riconosciuti come marker alimentari, e di Pb, utilizzato per la verifica dell'eventuale contaminazione *post mortem*.

È necessario chiarire che non è possibile trarre conclusioni in senso assoluto sull'alimentazione seguita dagli individui della Necropoli. Per ottenere questo risultato sarebbe necessario disporre di un riferimento, generalmente individuato in un animale a dieta nota ritrovato nello stesso sito e coevo ai resti umani. In mancanza di questo riferimento, è comunque possibile, invece, effettuare confronti tra i campioni.

Innanzitutto, è emerso che i risultati ottenuti sono coerenti con i valori ritrovati nella letteratura relativa a casi studio simili. L'analisi statistica ANOVA ha mostrato immediatamente come quasi tutti gli elementi discriminino tra adulti e subadulti: le successive ulteriori analisi sono state quindi condotte separando i due gruppi. Per quanto riguarda le epoche, Mn, Cu e Sr fanno riscontrare differenze tra individui adulti vissuti in periodi differenti; per i soli subadulti, invece, gli elementi discriminanti risultano essere Mn e Sr. Ulteriori considerazioni sono state formulate sul tipo di osso analizzato: tra gli adulti, l'unico metallo che discrimina tra i differenti distretti scheletrici è il piombo, l'unico di origine sicuramente non alimentare. Per i subadulti, invece, nessun metallo presenta differenze sostanziali nei diversi tipi di osso. Infine, il confronto tra maschi e femmine (solo adulti, per i subadulti non è possibile determinare il sesso) ha fatto emergere che nessun elemento differenzia gli individui in base al sesso.

I dati sono stati poi sottoposti ad Analisi delle Componenti Principali (PCA). Anche in questo caso, il primo risultato evidente è stata la distinzione tra adulti e subadulti: i modelli successivi sono quindi stati costruiti sui gruppi separati. L'analisi dei campioni dei soli adulti ha evidenziato differenze tra individui risalenti al Neolitico ed all'Età del Bronzo, con l'Eneolitico a fare da raccordo tra i due gruppi e sovrapponendosi ad entrambi. Si può ipotizzare un aumento nel consumo di vegetali con il passare del tempo ed una

contemporanea diminuzione dell'assunzione di alimenti di origine animale poco raffinati (come frattaglie ed interiora), a privilegiare invece carni di migliore qualità.

Inoltre, considerando i soli adulti emerge la distinzione delle costole, costituite da tessuto spugnoso, rispetto a tibie e femori, ossa compatte. Gli elementi discriminanti, in questo caso, sono Pb e Cu, ovvero l'unico elemento derivante da contaminazione tra quelli considerati e l'elemento di origine alimentare più soggetto a diagenesi, secondo la letteratura. Si può quindi ipotizzare che la particolarità del tessuto spugnoso delle costole le renda più soggette a diagenesi, come ampiamente confermato anche dalla letteratura. Anche l'analisi PCA non fa invece emergere differenze tra maschi e femmine.

Costruendo un modello comprendente solo i subadulti, si può invece osservare una sostanziale omogeneità tra i diversi distretti scheletrici, testimonianza probabilmente della formazione ancora incompleta delle ossa infantili. Osservando i risultati emerge anche la particolarità dei campioni dell'unico individuo deceduto in età neonatale.

4. BIBLIOGRAFIA

-
- AA.VV. (1998). *S. Vittore. Ricerca storica ed archeologica svolta in occasione del 1° Palio delle Contrade giugno-luglio 1996*. Lipomo: Nani.
 - Alessandrini, G. (1985). Gli intonaci nell'edilizia storica: metodologie analitiche per la caratterizzazione chimica e fisica. *Atti del Convegno di Studi di Bressanone*. Libreria Progetto: Padova.
 - *Amici del Baradello*. (s.d.). Tratto il giorno Novembre 2010 da <http://www.amicidelbaradello.it/>
 - Arcolao, C. (1998). *Le ricette del restauro. Malte, intonaci, stucchi dal XV al XIX secolo*. Venezia: Marsilio.
 - Bartoli, F., & Bedini, E. (1997). Le abitudini alimentari. In *Collegno nell'Alto Medioevo*.
 - Beck, L. A. (1985). Bivariate analysis of trace elements in bone. *Journal of Human Evolution*, 14, 493-502.
 - Belloni, L. (2001). *Ricerca storico-ambientale sui giacimenti del tufo, del ferro e dell'antracite sul Lario Occidentale*. Menaggio: Sampietro ed.
 - Bentley, R., Krause, R., Price, T., & Kaufmann, B. (2003). Human mobility at the Early Neolithic settlement of Vaihingen, Germany: evidence from strontium isotope analysis. *Archaeometry*, 45 (3), 471-486.
 - Bianchi, A., Lah, E., & Rampi, R. (A cura di). (2006). *Sentinelle di pietra - Castel Baradello e Castello di Mesocco*. Valmadrera (LC): Infoarte Edizioni.
 - Boaz, N. T., & Hampel, J. (1978). Strontium content of fossil tooth enamel and diet of Early Hominids. *Journal of Paleontology*, 52 (4), 928-933.
 - Bousquet, R. (2007). Tratto il giorno Ottobre 2010 da <http://www.romanobousquet.it>
 - Brogiolo, G. P. (1988). Campionatura e obiettivi nell'analisi stratigrafica degli elevati. In R. Francovich, & R. Parenti (A cura di), *Archeologia e Restauro dei monumenti. I ciclo di lezioni sulla ricerca applicata in archeologia (Certosa di Pontignano 1987)*. Firenze: Edizioni all'Insegna del Giglio.
 - Brown, A. B. (1974). Bone strontium content as a dietary indicator in human skeletal populations. *Contribution to Geology*, 47-48.
 - Busetto, M., Giordani, L., Brandone, A., Cattaneo, C., & Mazzucchi, A. (2008). Dietary investigation by trace element content in bones of ancient inhabitants of Northern Italy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 275 (2), p. 355-363.
 - Carbonara, G. (2007). *Trattato di restauro architettonico, vol. I e II*. UTET.
 - Caruso, S. (2006). *Caratterizzazione ed invecchiamento di leganti pittorici a base di gomme vegetali*. Università degli Studi di Torino.

-
- Carvalho, M. L., & Marques, A. F. (2008). Diagenesis evaluation in Middle Ages human bones using EDXRF. *X-Ray Spectrometry*, 37, 32-36.
 - Carvalho, M. L., Marques, A. F., Lima, M. T., & Reus, U. (2004). Trace elements distribution and post-mortem intake in human bones from Middle Age by total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B*, 59, p. 1251-1257.
 - Colombini, M., Giachi, G., Modugno, F., Pallecchi, P., & Ribechini, E. (2003). The characterization of paints and waterproofing materials from the shipwrecks found at the archaeological site of the Etruscan and Roman harbour of Pisa (Italy). *Archaeometry*, 45 (4), 659–674.
 - Colombo, C., Sansonetti, A., & Aliverti, L. (2006). Le malte: composizione, tecnologia e classificazione 1: I leganti e la loro evoluzione storica. *Recupero e Conservazione*, 66, 50-52.
 - Conti, P. (1896). *Memorie storiche della Vall'Intelvi*.
 - Corriere della Sera (2008, Febbraio 7).
 - Corriere di Como. (2009, Aprile 24).
 - Corti, C. (2007). *Indagini archeometriche di malte storiche*. Como: Università degli Studi dell'Insubria.
 - Cui, S., Phillips, G., Blackwell, B., & Nikiforuk, J. (2007). Characterisation and properties of Acacia senegal (L.) Willd. var. senegal with enhanced properties Acacia (sen) SUPERGUM™: Part 4. Spectroscopic characterisation of Acacia senegal var. senegal and Acacia (sen) SUPERGUM™ arabic. *Food Hydrocolloids*, 21, 347-352.
 - De Muynck, D., & Vanhaecke, F. (2009). Development of a method based on inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the simultaneous determination of phosphorus, calcium and strontium in bone and dental tissue. *Spectrochimica Acta Part B*, 64, p. 408-415.
 - Derrick, M. (1989). Fourier Transform Infrared Spectral analysis of natural resins used in furniture finishes. *Journal of the American Institute for Conservation*, 28 (1), 43-56.
 - Derrick, M., Stulik, D., & Landry, J. (1999). *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
 - Dobrovolskaya, M. V. (2005). Upper Palaeolithic and Late Stone Age human diet. *Journal of Physiological Anthropology*, 24, 433-438.
 - Dolphin, A. E., & Goodman, A. H. (2009). Maternal diets, nutritional status, and zinc in contemporary Mexican infants' teeth: implications for reconstructing paleodiets. *American Journal of Physical Anthropology*, 140, 399-409.
 - Doménech Carbó, M., Bosch Reig, F., Gimeno Adelantado, J., & Periz Martínez, V. (1996). Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of works of art for purposes of diagnosis and conservation. *Analytica Chimica Acta*, 330, 207-215.

-
- Durini, M. (2005). *Indagini analitiche sulle malte del Castrum altomedievale di Laino (CO)*. Como: Università degli Studi dell'Insubria.
 - Edward, J., Fossey, J. M., & Yaffe, L. (1984). Analysis by Neutron Activation of Human Bone from the Hellenistic Cemetery at Asine, Greece. *Journal of Field Archaeology*, 11 (1), p. 37-46.
 - Evans, E., & Giglio, J. (1993). Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 1-18.
 - Farnum, J. F., Glascock, M. D., Sandford, M. K., & Gerritsen, S. (1995). Trace elements in ancient human bone and associated soil using NAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 196 (2), p. 267-274.
 - Fleming, D. E., & Blom, D. E. (2007). Evidence for lead diagenesis in ancient bones of the Southern Andes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 263, p. 41-45.
 - Font, J., Salvadó, N., Butì, S., & Enrich, J. (2007). Fourier transform infrared spectroscopy as a suitable technique in the study of the materials used in waterproofing of archaeological amphorae. *Analytica Chimica Acta*, 598, 119-127.
 - Forti, G. (2005). *Antiche ricette di pittura murale. Affresco, stereocromia, calce, tempera, olio, encausto*. Verona: CIERRE Edizioni.
 - Gallo, G. (1958). *Trattato di chimica industriale III*. Unione Tipografico-Editrice Torinese,.
 - Gargano, G. (1994). Fortificazioni e marineria in Amalfi angioina. In *Rassegna del Centro di Cultura e Storia Amalfitana* (Vol. 7-8).
 - Gargano, G. (1992). *La città davanti al mare. Aree urbane e sommerse di Amalfi nel Medioevo*. Amalfi: Centro di cultura e storia amalfitana.
 - Gerlach, R., Dobb, D., Raab, G., & Nocerino, J. (2002). Gy sampling theory in environmental studies. 1. Assessing soil splitting protocols. *Journal of Chemometrics*, 16, 321-328.
 - Gettens, R., & Stout, G. (1966). *Painting materials. A short encyclopaedia*. Dover Publications.
 - Gilbert, R. I. (1975). *Trace element analyses of three Amerindian populations at Dickson Mounds*. University of Massachusetts.
 - González-Reimers, E., Velasco-Vázquez, J., Arnay-de-la-Rosa, M., Santolaria-Fernández, F., & Galindo-Martín, L. (2001). Paleonutritional analysis of the pre-Hispanic population from Fuerteventura (Canary Islands). *The Science of the Total Environment*, 264, 215-220.
 - Grupe, G., Price, T., Schröter, P., Söllner, F., Johnson, C., & Beard, B. (1997). Mobility of Bell Beaker people revealed by strontium isotope ratios of tooth and bone: a study of southern Bavarian skeletal remains. *Applied Geochemistry*, 12, 517-525.

-
- Harritt, R. K., & Radosevich, S. C. (1992). Results of Instrument Neutron-Activation trace-element analysis of human remains from the Naknek Region, Southwest Alaska. *American Antiquity* , 57 (2), p. 288-299.
 - Johannes, W., & Puhan, D. (1971). The Calcite-Aragonite Transition, Reinvestigated. *Contributions to Mineralogy and Petrology* , 31, 28-38.
 - Klepinger, L. L. (1984). Nutritional assessment from bone. *Annual review of anthropology* , 13, 75-96.
 - Knudson, K. J., & Price, T. D. (2007). Utility of multiple chemical techniques in archaeological residential mobility studies: case studies from Tiwanaku- and Chiribaya-affiliated sites in the Andes. *American Journal of Physical Anthropology* , 132, 25-39.
 - Kuhn, H. (1960). Detection and identification of waxes, including Punic wax, by Infra-red Spectrography. *Studies in Conservation* , 5 (2), 71-81.
 - La Provincia. (2008, Luglio 24). p. 19.
 - Lambert, J. B., Simpson, S. V., Szpunar, C. B., & Buikstra, J. E. (1984). Ancient human diet from inorganic analysis of bone. *Accounts of chemical research* , 17 (9), 298-305.
 - Lambert, J. B., Xue, L., & Buikstra, J. E. (1991). Inorganic analysis of excavated human bone after surface removal. *Journal of Archaeological Sciences* , 18, 363-383.
 - Lonoce, N., & Bartoli, F. (2007). Una sepoltura neolitica del Salento: analisi paleonutrizionali. *Annali dell'Università degli Studi di Ferrara* .
 - Mantell, C. L. (1949). The water-soluble gums: their botany, sources and utilization. *Economic Botany* , 3 (1), 3-31.
 - Marabelli, M., & Tabasso Laurenzi, M. (1977). *Materiali della pittura murale*. Roma: Edizioni SISTEMA.
 - Martínez-García, M., Moreno, J., Moreno-Clavel, J., Vergara, N., García-Sánchez, A., Guillamón, A., et al. (2005). Heavy metals in human bones in different historical epochs. *Science of the Total Environment* , 348, 51-72.
 - Mays, S. (2003). Bone strontium: calcium ratios and duration of breastfeeding in a Mediaeval skeletal population. *Journal of Archaeological Science* , 30, p. 731-741.
 - Menicali, U. (1992). *I materiali dell'edilizia storica. Tecnologia e impiego dei materiali tradizionali*. Roma: La Nuova Italia Scientifica.
 - Mills, J., & White, R. (2003). *The organic chemistry of museum objects*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
 - Mocak, J., Jurasek, P., Phillips, G., Varga, S., Casadei, E., & Chikemai, B. (1998). The classification of natural gums. X. Chemometric characterization of exudate gums that conform to the revised specification of the gum arabic for food use, and the identification of adulterants. *Food Hydrocolloids* , 12, 141-150.

-
- Nelson, D. A., & Sauer, N. J. (1984). An evaluation of postdepositional changes in the trace element content of human bone. *American Antiquity* , 49 (1), p. 141-147.
 - Nobile De Agostini, I. (2001). Il Castrum altomedievale di Laino (CO). Relazione preliminare. (G. Brogiolo, A cura di) *Dai Celti ai Castelli Medievali. Ricerche archeologiche tra Benaco e Lario* .
 - Nobile De Agostini, I. (2000). Laino (CO) Località Castello. *Notiziario 1999-2000 Soprintendenza per i Beni Archeologici della Lombardia* .
 - Nobile De Agostini, I. (2005). Laino (CO) Località Castello. *Notiziario 2005 Soprintendenza per i Beni Archeologici della Lombardia* .
 - *Notiziario Parco della Spina Verde* (2001).
 - Oakberg, K., Levy, T., & Smith, P. (2000). A method for skeletal arsenic analysis, applied to the Chalcolithic copper smelting site of Shiqmin, Israel. *Journal of Archaeological Science* , 27, p. 895-901.
 - Osman, M. E., Williams, P. A., Menzies, A. R., & Phillips, G. O. (1993). Characterization of commercial samples of gum arabic. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , 41, 71-77.
 - Pate, F. D., Hutton, J. T., & Norrish, K. (1989). Ionic exchange between soil solution and bone: toward a predictive model. *Applied Geochemistry* , 4, p. 303-316.
 - Pecchioni, E., Fratini, F., & Cantisani, E. (2008). *Le malte antiche e moderne tra tradizione e innovazione*. Bologna: Patron Editore.
 - Pensa, P. (1983). L'anomalia diocesana tra Lario e Ceresio nel quadro delle vicende storiche dei corridoi menaggino e intelvese. In *Communitas, Annali del Centro Studi Storici Val Menaggio 1979- 1982*. Menaggio.
 - Pieri, M. (1964). *Chimica applicata ai materiali da costruzione: alle pietre da rocce eruttive ... : per geometri, edili, costruttori, ingegneri, capimastri, ecc.* Milano: U. Hoepli.
 - Price, T. D., Manzanilla, L., & Middleton, W. D. (2000). Immigration and the ancient city of Teotihuacan in Mexico: a study using strontium isotope ratios in human bone and teeth. 27, 903-913.
 - Price, T. D., Schoeninger, M. J., & Armelagos, G. J. (1985). Bone chemistry and past behaviour: an overview. *Journal of Human Evolution* , 14, 419-447.
 - Quarta, G., Butalag, K., Calcagnile, L., D'Elia, M., Arthur, P., Tinelli, M., et al. (2008). IBA analyses and lead concentration measurements of AMS-14C dated bones from two medieval sites in Italy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* , 266, p. 2343-2347.
 - Reiche, I., Favre-Quattropani, L., Caligaro, T., Salomon, J., Bocherens, H., Charlet, L., et al. (1999). Trace element composition of archaeological bones and post-mortem alteration in the burial environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* , 150, p. 656-662.

-
- Reiche, I., Favre-Quattropani, L., Vignaud, C., Bocherens, H., Charlet, L., & Menu, M. (2003). A multi-analytical study of bone diagenesis: the Neolithic site of bercy (Paris, France). *Measurement Science and Technology* , 14, p. 1608-1619.
 - Renard, D., Lavenant-Gourgeon, L., Ralet, M.-C., & Sanchez, C. (2006). Acacia senegal Gum: continuum of molecular species differing by their protein to sugar ratio, molecular weight, and charges. *Biomacromolecules* , 7, 2637-2649.
 - Safont, S., Malgosa, A., Subirà, M. E., & J., G. (1998). Can Trace Elements in Fossils Provide Information about Palaeodiet? *International Journal of Osteoarchaeology* (8), p. 23-37.
 - Scarabino, C., Lubritto, C., Proto, A., Rubino, M., Fiengo, G., Marzaioli, F., et al. (2006). Paleodiet characterisation of an Etrurian population of Pontecagnano (Italy) by Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) and Atomic Absorption Spectrometry (AAS). *Isotopes in Environmental and Health Studies* , 42 (2), 151-158.
 - Scattarella, V., Sublimi Saponetti, S., Laraspata, L., Bartoli, F., & Bertoldi, F. (2002). The individual of the Early Neolithic of Balsignano (Bari, Italy): a study of some skeletal indicators of stress and palaeonutritional analysis. *Human Evolution* , 17 (3-4), p. 143-155.
 - Schoeninger, M. J. (1979). Diet and status at Chalcatzingo: some empirical and technical aspects of strontium analysis. *American Journal of Physical Anthropology* , 51, 295-310.
 - Schoeninger, M. J., & Peebles, C. S. (1981). Effects of mollusc eating on human bone strontium levels. *Journal of Archaeological Science* , 8, 391-397.
 - Schutkowski, H., Herrmann, B., Wiedemann, F., Bocherens, H., & Grupe, G. (1999). Diet, status and decomposition at Weingarten: trace element and isotope analyses on Early Mediaeval skeletal material. *Journal of Archaeological Science* , 26, 675-685.
 - Sillen, A. (1981). Strontium and diet at Hayonium Cave. *American Journal of Physical Anthropology* , 56, 131-138.
 - Simonetti, A., Buzon, M., & Creaser, R. (2008). In situ elemental and Sr isotope investigation of human tooth enamel by Laser Ablation-(MC)-ICP-MS: successes and pitfalls. *Archaeometry* , 50 (2), 371-385.
 - Slovak, N., Paytan, A., & Wiegand, B. (2009). Reconstructing Middle Horizon mobility patterns on the coast of Peru through strontium isotope analysis. *Journal of Archaeological Science* , 36, 157-165.
 - Street, C. A., & Anderson, D. M. (1983). Refinement of structures previously proposed for gum arabic and other Acacia gum exudates. *Talanta* , 30 (11), 887-893.
 - Szostek, K., Głab, H., & Pudło, A. (2009). The use of strontium and barium analyses for the reconstruction of the diet of the early medieval coastal population of Gdańsk (Poland): A preliminary study. *HOMO – Journal of Comparative Human Biology* (60), p. 359-372.

-
- Tedesco, D. (2006). *Caratterizzazione delle malte dell'Arsenale Medievale di Amalfi (SA)*. Como: Università degli Studi dell'Insubria.
 - Toots, H., & Voorhies, M. R. (1965). Strontium in fossil bones and the reconstruction of food chains. *Science, New Series*, 149 (3686), 854-855.
 - Toots, H., & Voorhies, M. R. (1965). Strontium in Fossil Bones and the Reconstruction of Food Chains. *Science*, 149, 854-855.
 - Vecchiattini, R. (2009). *La civiltà della calce. Storia, scienza e restauro*. Genova: De Ferrari.
 - Verbeken, D., Dierckx, S., & Dewettinck, K. (2003). Exudate gums: occurrence, production, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63, 10-21.
 - Vuorinen, H. S., Pihlman, S., Mussalo-Rauhamaa, H., Tapper, U., & Varrelä, T. (1996). Trace and heavy metal analyses of a skeletal population representing the town people in Turku (Åbo), Finland in the 16th-17th centuries: with special reference to gender, age and social background. *The Science of the Total Environment*, 177, p. 145-160.
 - Weiner, S., & Addadi, L. (1997). Design strategies in mineralized biological materials. *Journal of Material Chemistry*, 7 (5), 689-702.
 - Wittmers, L., Aufderheide, A., Rapp, G., & Alich, A. (2002). Archaeological contributions of skeletal lead analysis. *Accounts of Chemical Research*, 35 (8), 669-675.
 - Wold, S., Esbensen, K., & Geladi, P. (1987). Principal component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2, 37-52.
 - Wolf, R. (1997). Analysis of lead (Pb) in antacids and calcium compounds for Proposition 65 compliance. *Atomic Spectroscopy*, 18 (6), 169-174.
 - Zapata, J., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., & Tovar, P. (2006). Diagenesis, not biogenesis: Two late Roman skeletal examples. *Science of the Total Environment*, 369, p. 357-368.
 - Zlateva, B., Djingova, R., & Kuleff, I. (2003). On the possibilities of ICP-AES for analysis of archaeological bones. *Central European Science Journals*, 3, p. 201-221.
 - Zohuriaan, M., & Shokrolahi, F. (2004). Thermal studies on natural and modified gums. *Polymer Testing*, 23, 575-579.

5. APPENDICI

5.2 APPENDICE AMALFI

5.2.1 Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier

5.2.1.1 Estrazioni in acetato di etile

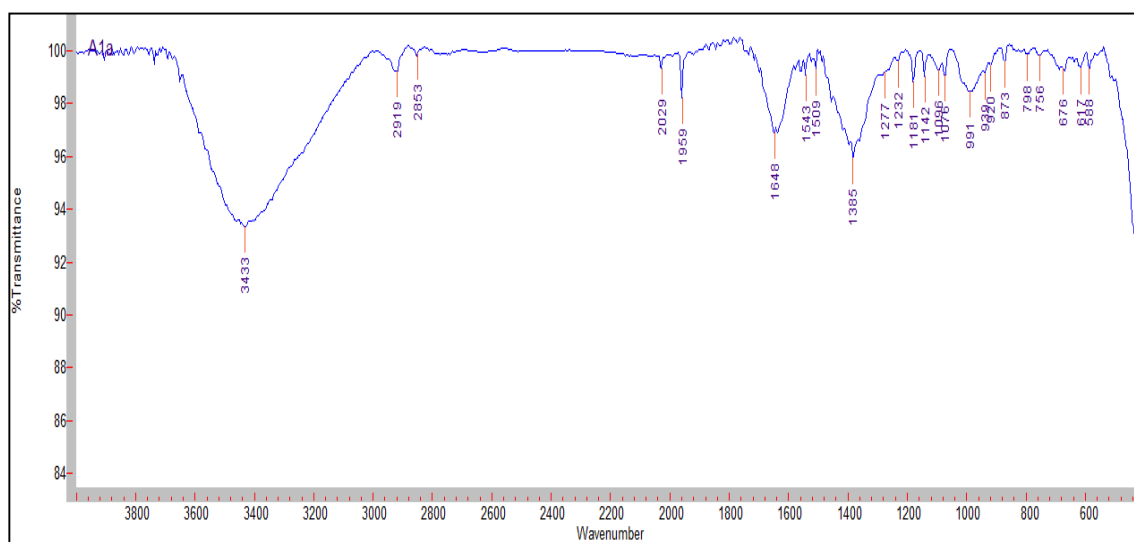


Figura 136 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A1a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 873 cm^{-1}

Quarzo: 1181, 1142, 1076, 798 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2919, 2853, 2029, 1959, 1648, 1543, 1509, 1385, 1277, 1232, 991 cm^{-1}

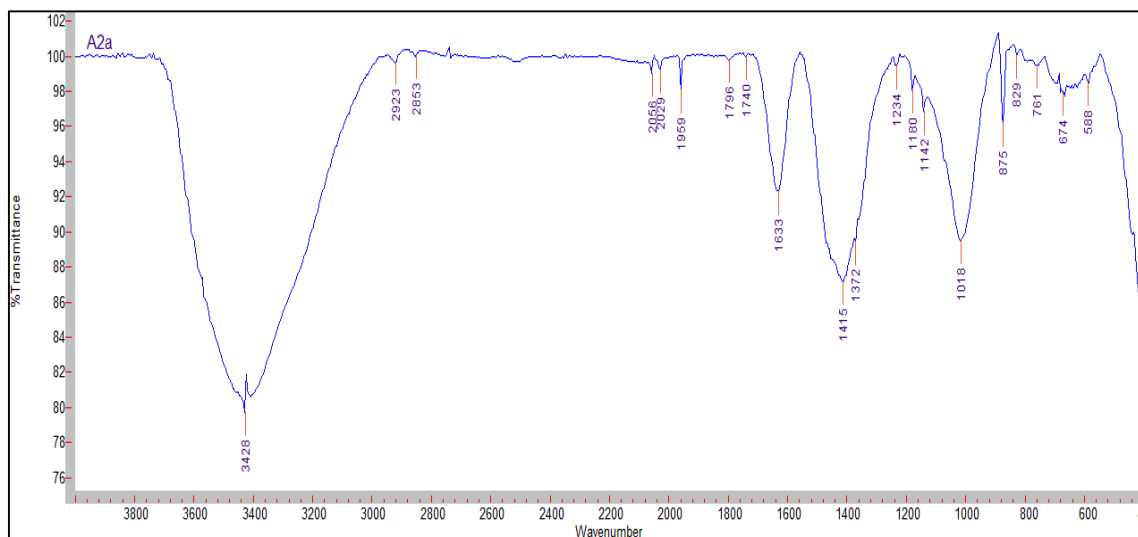


Figura 137 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A2a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1796, 1415, 875 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1142 cm^{-1}

Silicati: 1018, 761, 674, 588 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2923, 2853, 2029, 1959, 1740, 1633, 1372, 1234 cm^{-1}

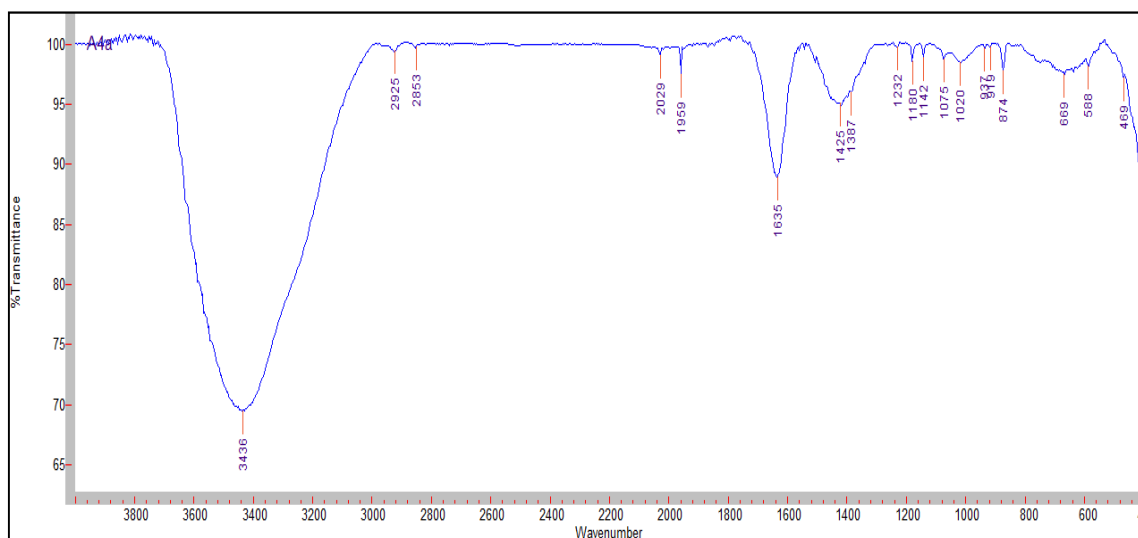


Figura 138 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A4a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1425, 874 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1142, 1075 cm^{-1}

Silicati: 1020, 761, 669, 588 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2925, 2853, 2029, 1959, 1635, 1387, 1232 cm^{-1}

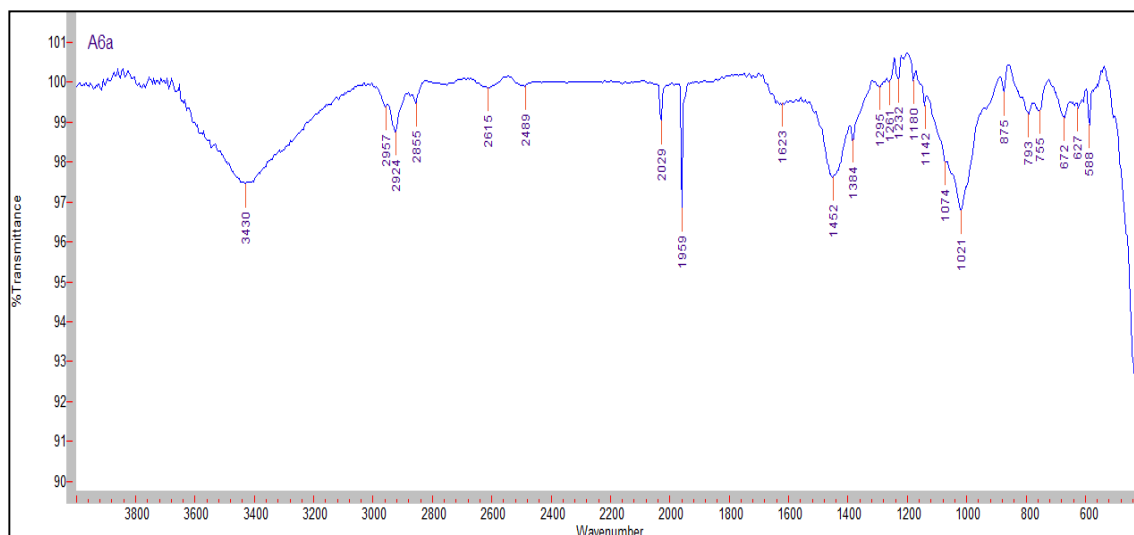


Figura 139 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A6a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1452, 875 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1142, 1074 cm^{-1}

Silicati: 1021, 793, 755, 672, 588 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2957, 2924, 2855, 2029, 1959, 1623, 1384, 1295, 1261, 1232 cm^{-1}

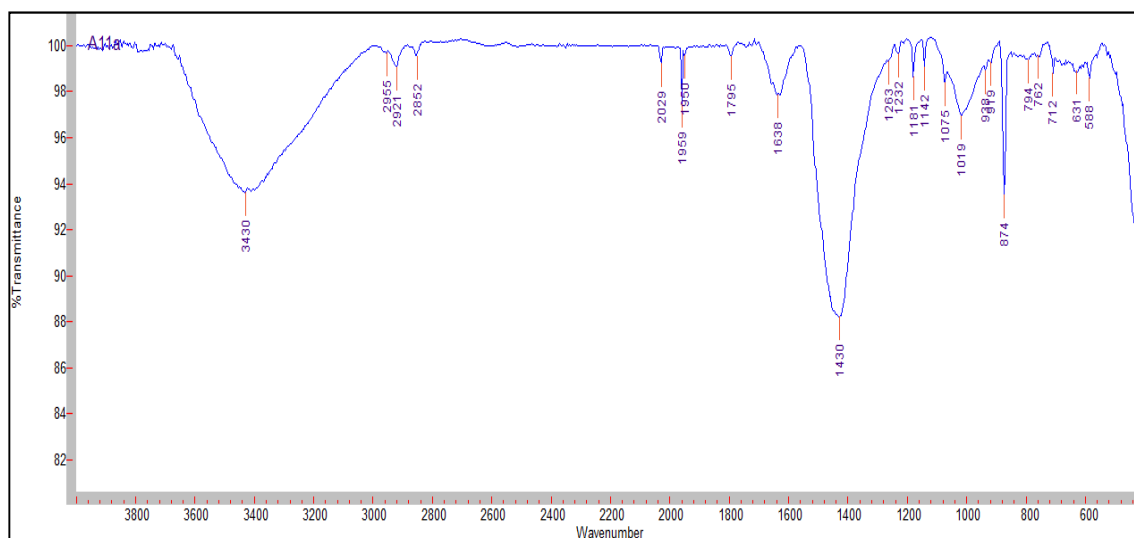


Figura 140 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A11a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1795, 1430, 874, 712 cm^{-1}

Quarzo: 1181, 1142, 1075, 794 cm^{-1}

Silicati: 1019, 794, 762, 631, 588 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2955, 2921, 2852, 2029, 1959, 1950, 1638, 1263, 1232 cm^{-1}

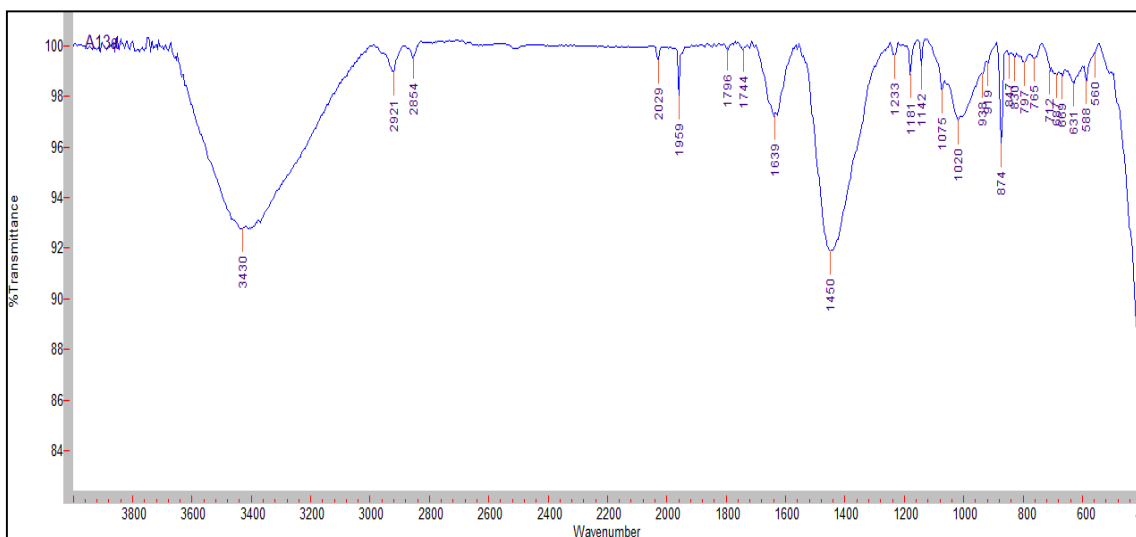


Figura 141 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A13a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1796, 1450, 874, 712 cm^{-1}

Quarzo: 1181, 1142, 1075, 797 cm^{-1}

Silicati: 1020, 765, 631, 588 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2921, 2854, 2029, 1959, 1744, 1639, 1233 cm^{-1}

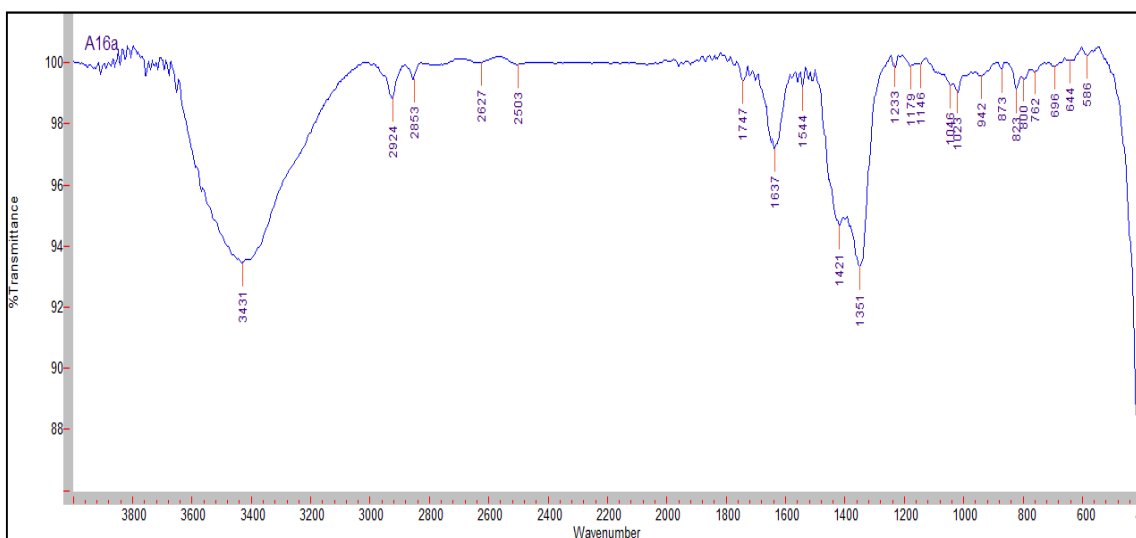


Figura 142 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A16a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1421, 873 cm^{-1}

Quarzo: 1179, 1146 cm^{-1}

Silicati: 1023, 762, 586 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2924, 2853, 1747, 1637, 1544, 1233 cm^{-1}

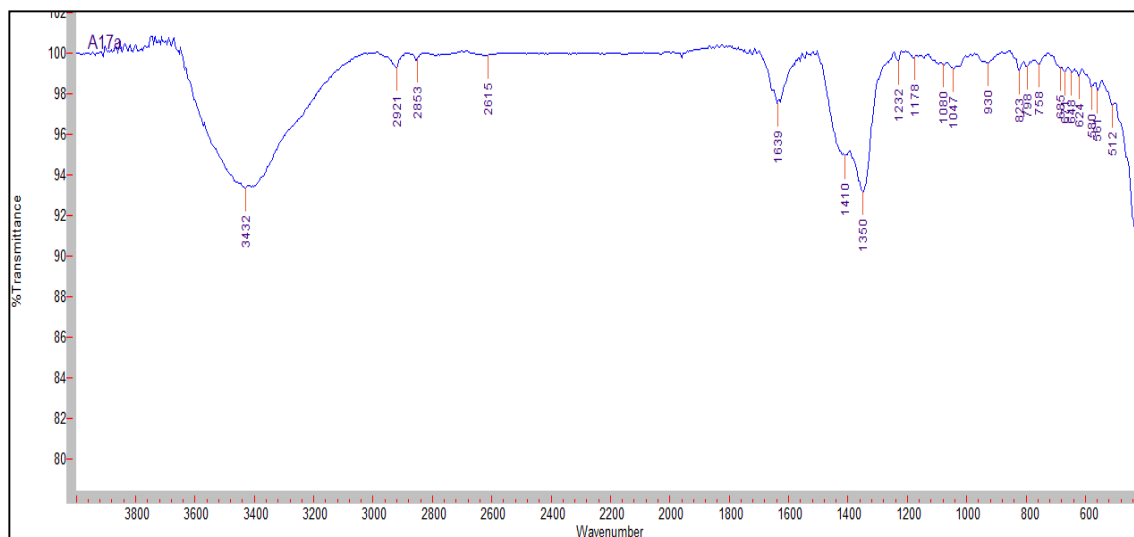


Figura 143 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A17a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1410 cm^{-1}

Quarzo: 1178, 1080, 798 cm^{-1}

Silicati: 1047, 758 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2921, 2853, 1639, 1350, 1232 cm^{-1}

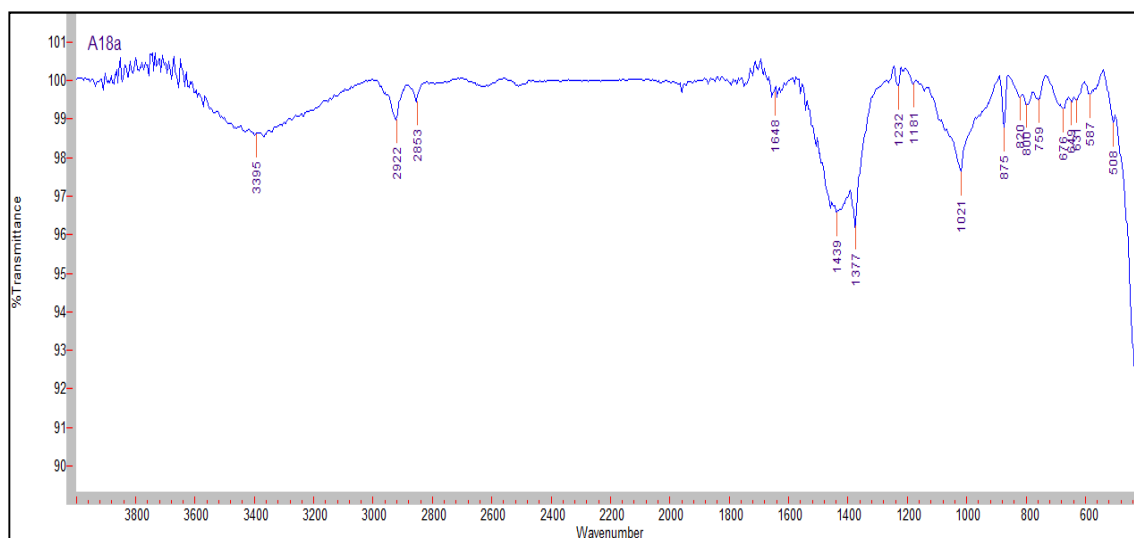


Figura 144 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A18a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1439, 875 cm^{-1}

Quarzo: 1181 cm^{-1}

Silicati: 1021, 759, 587 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2922, 2853, 1648, 1377, 1232 cm^{-1}

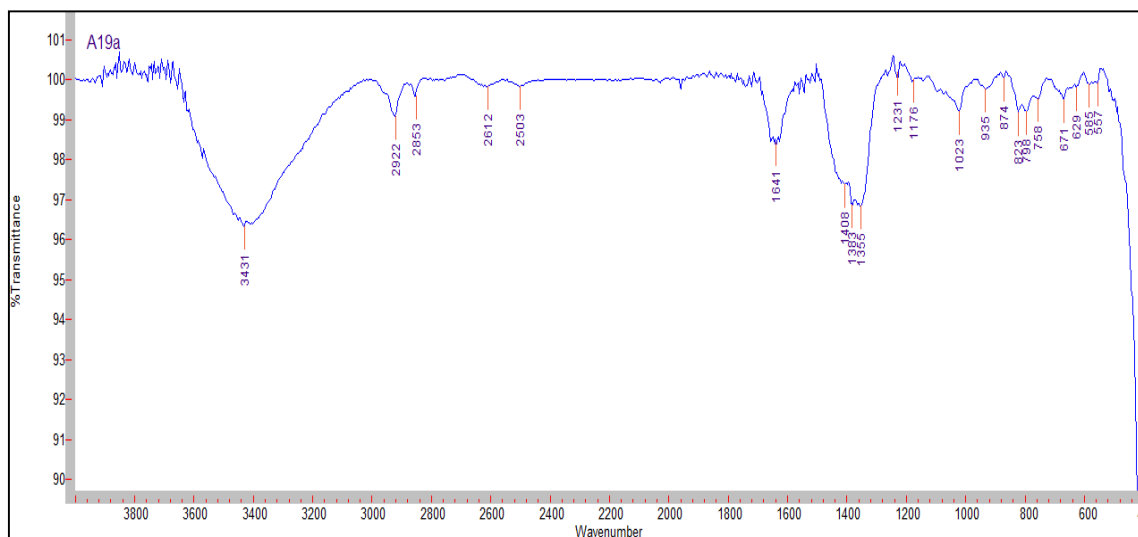


Figura 145 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A19a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1408, 874 cm^{-1}

Quarzo: 1176, 798 cm^{-1}

Silicati: 1023, 758, 671, 585 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2922, 2853, 1641, 1383, 1355, 1231 cm^{-1}

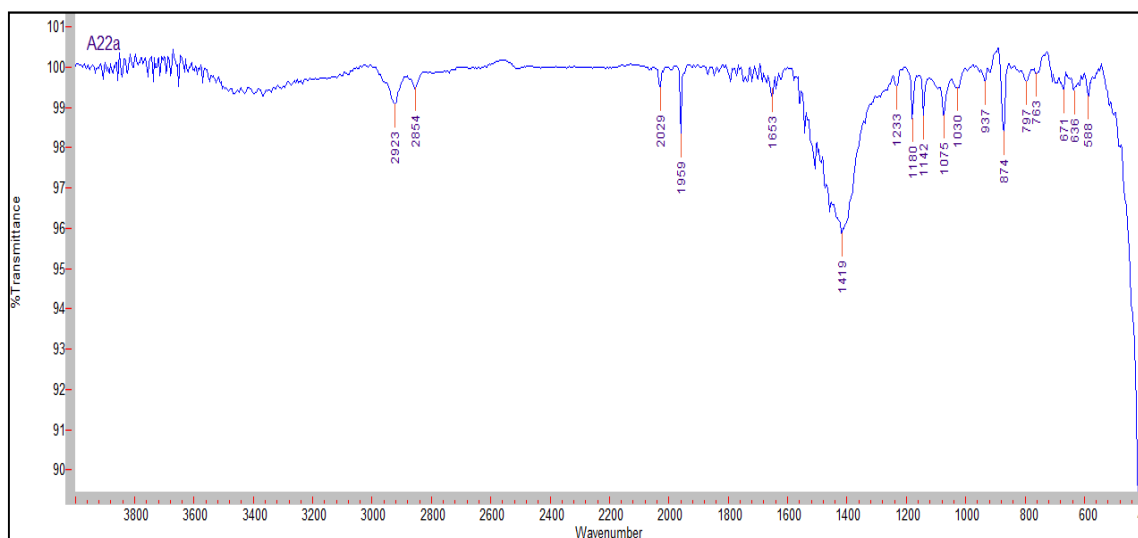


Figura 146 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A22a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1419, 874 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1142, 1075, 797 cm^{-1}

Silicati: 1030, 763, 671, 588 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2923, 2854, 1653, 1233 cm^{-1}

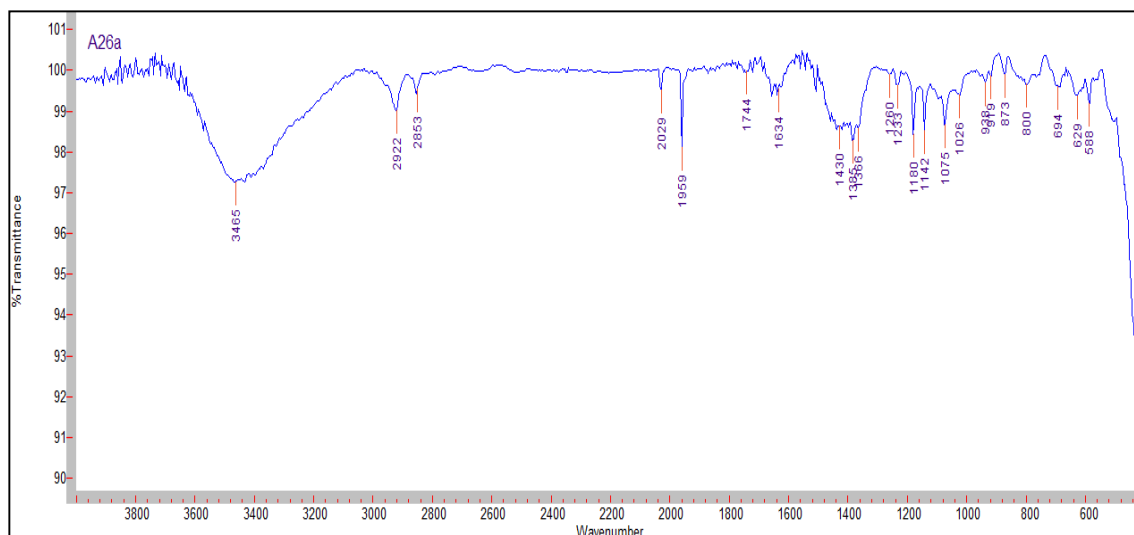


Figura 147 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A26a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1430, 873 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1142, 1075, 800 cm^{-1}

Silicati: 1026, 588 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2922, 2853, 1744, 1634, 1260, 1233 cm^{-1}

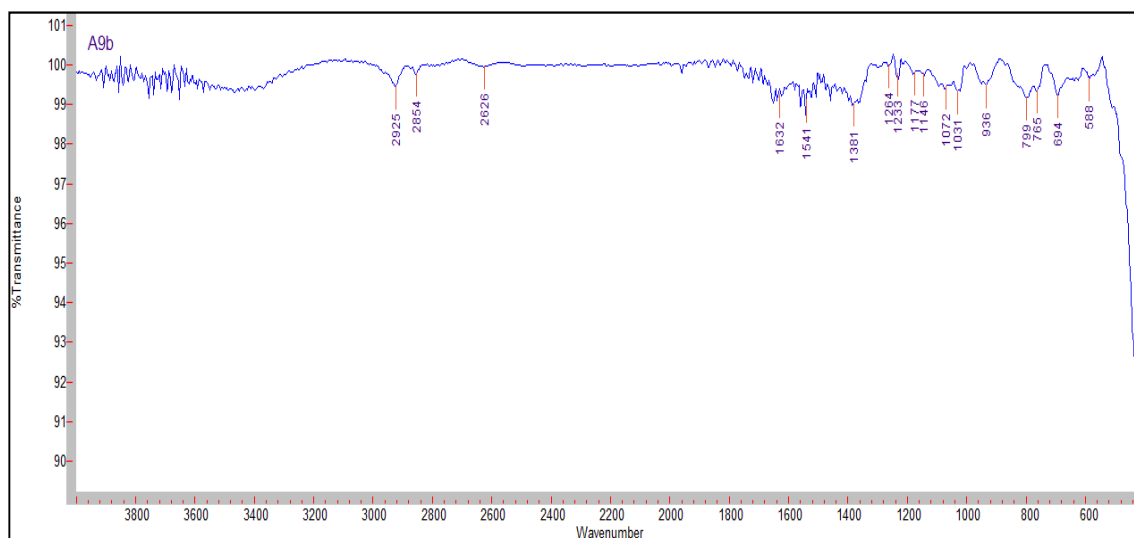


Figura 148 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A9b con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Quarzo: 1177, 1146, 1072, 799 cm^{-1}

Silicati: 1031, 694, 588 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2925, 2854, 1632, 1381, 1264, 1233 cm^{-1}

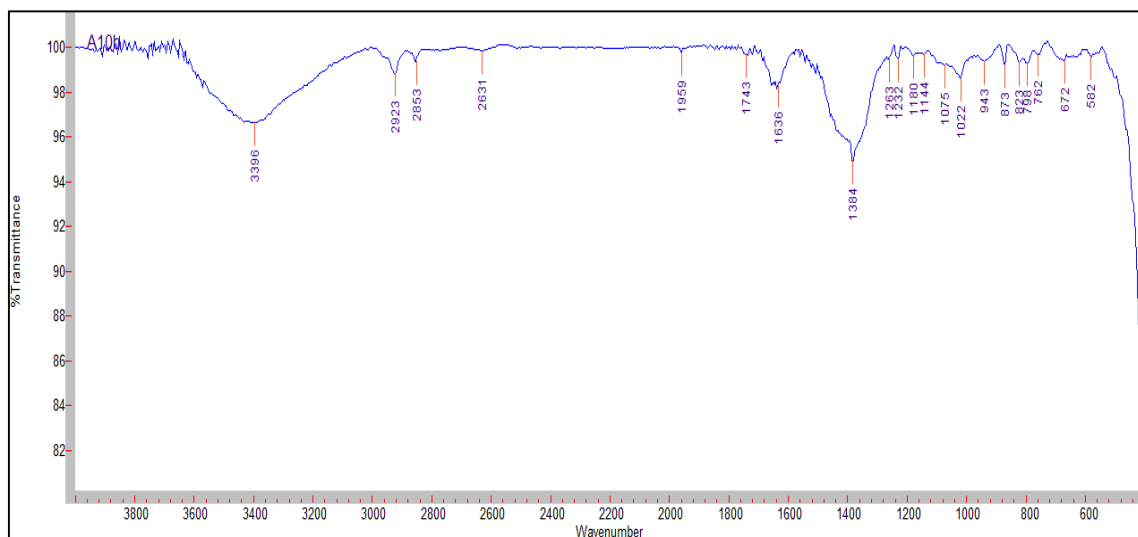


Figura 149 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A10b con acetato di etile
Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 873 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1144, 1075, 798 cm^{-1}

Silicati: 1022, 582 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2923, 2853, 1959, 1743, 1636, 1384, 1263, 1232 cm^{-1}

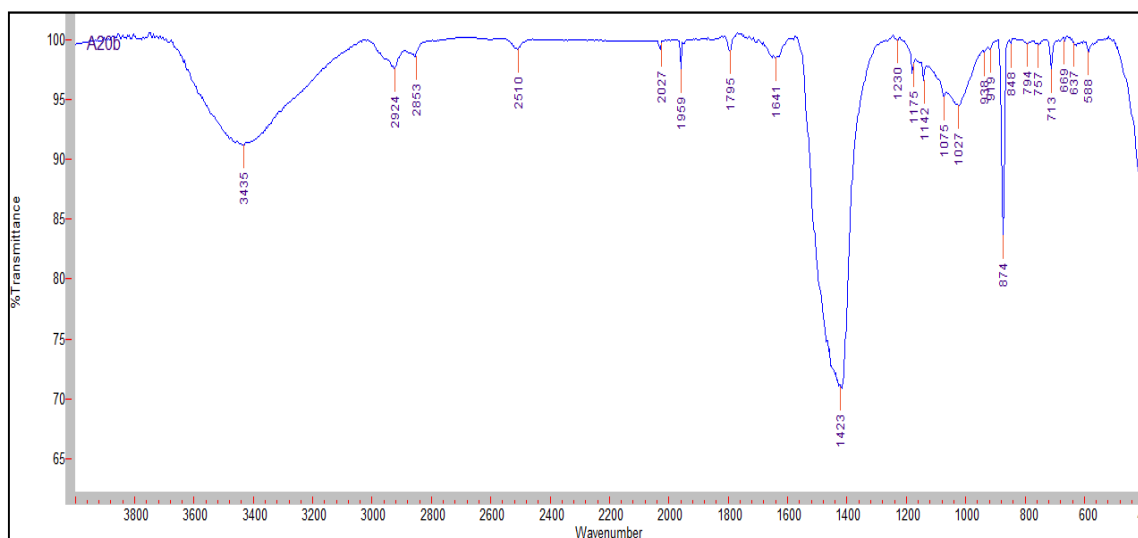


Figura 150 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A20b con acetato di etile
Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 2510, 1795, 1423, 874, 713 cm^{-1}

Quarzo: 1175, 1142, 1075, 794 cm^{-1}

Silicati: 1027, 588 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2924, 2853, 2027, 1959, 1641, 1230 cm^{-1}

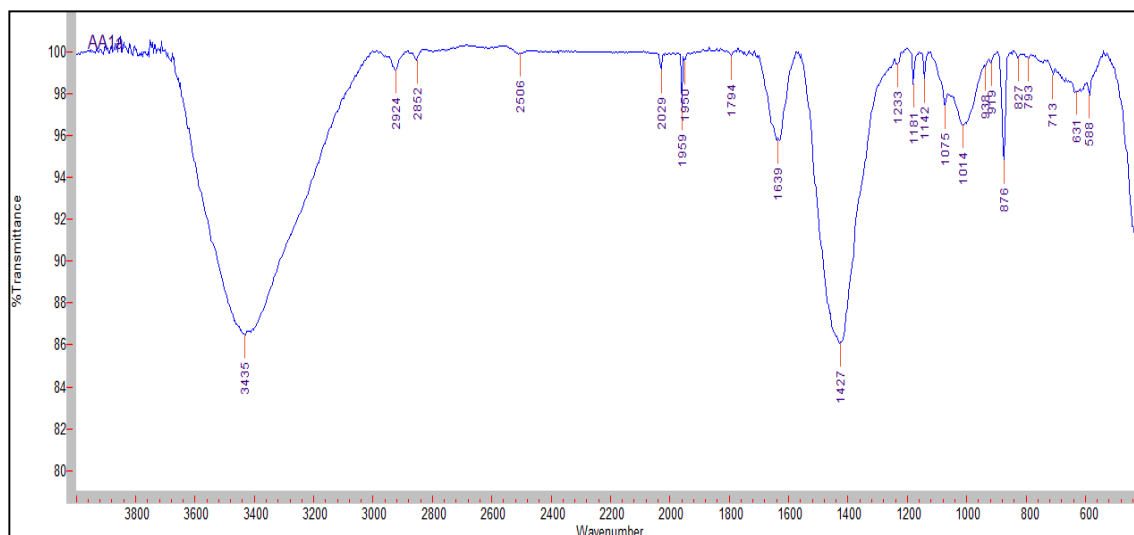


Figura 151 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AA1a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1794, 1427, 876, 713 cm^{-1}

Quarzo: 1181, 1142, 1075, 793 cm^{-1}

Silicati: 1014, 581 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2924, 2852, 2029, 1959, 1950, 1639, 1233 cm^{-1}

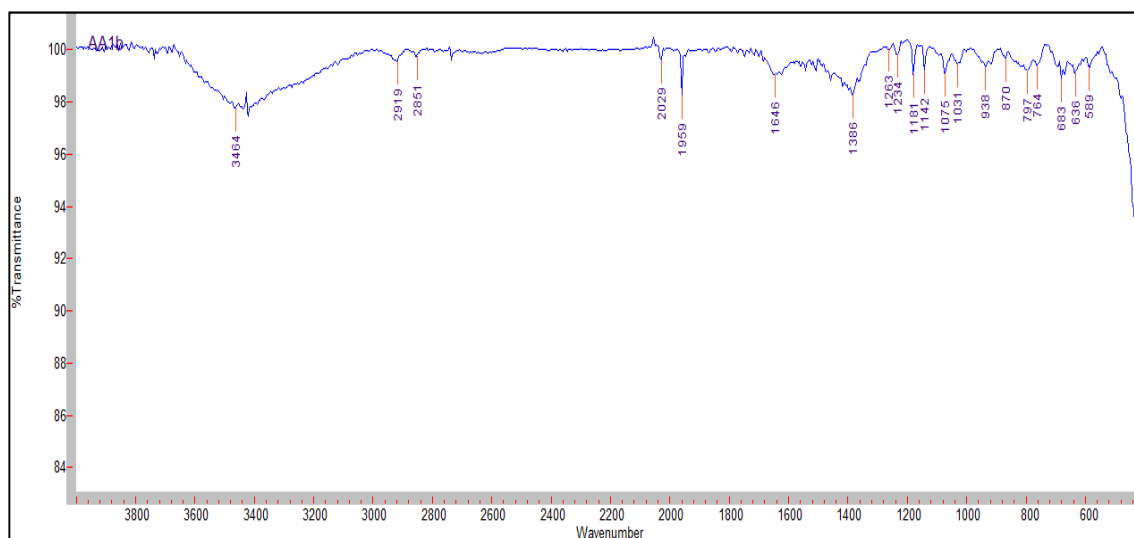


Figura 152 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AA1b con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 870 cm^{-1}

Quarzo: 1181, 1142, 1075, 797 cm^{-1}

Silicati: 1031, 589 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2919, 2851, 2029, 1959, 1646, 1386, 1263, 1234 cm^{-1}

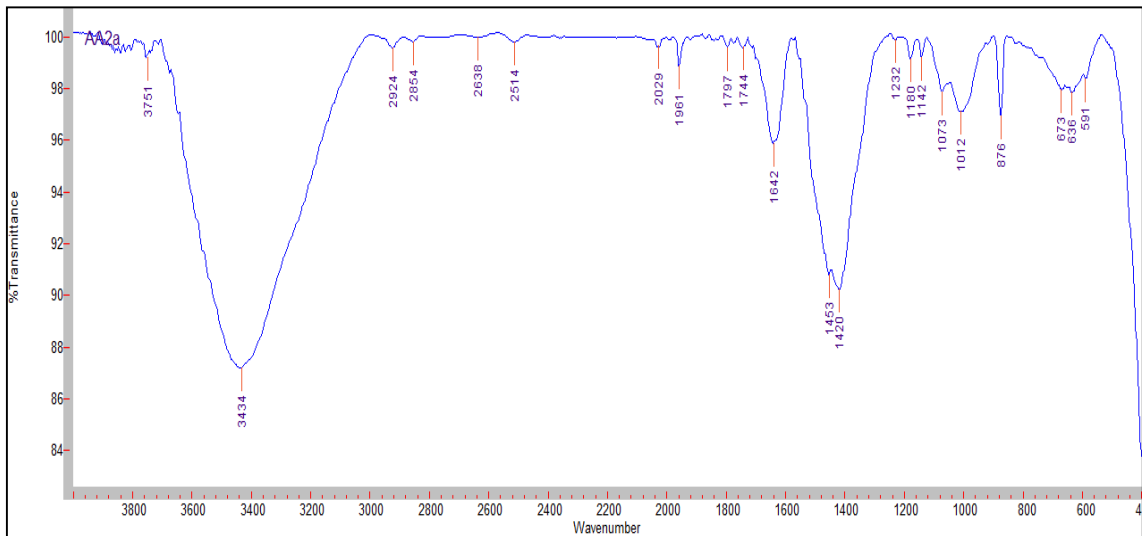


Figura 153 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AA2a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 2514, 1797, 1453, 876 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1142, 1073 cm^{-1}

Silicati: 1012, 591 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2924, 2854, 2029, 1961, 1744, 1642, 1232 cm^{-1}

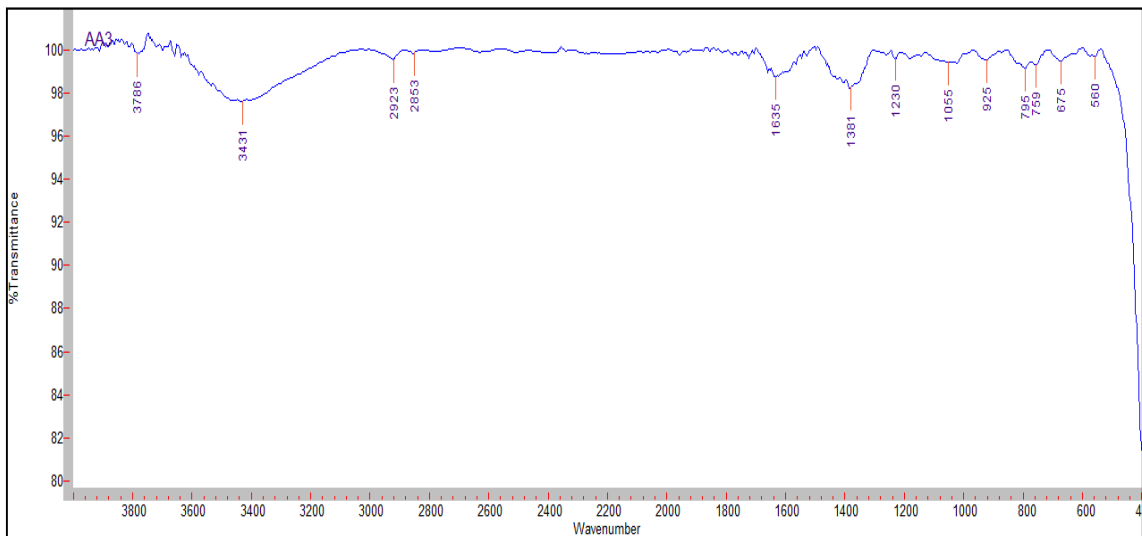


Figura 154 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AA3 con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Silicati: 3786, 1055, 560 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2923, 2853, 1635, 1381, 1230 cm^{-1}

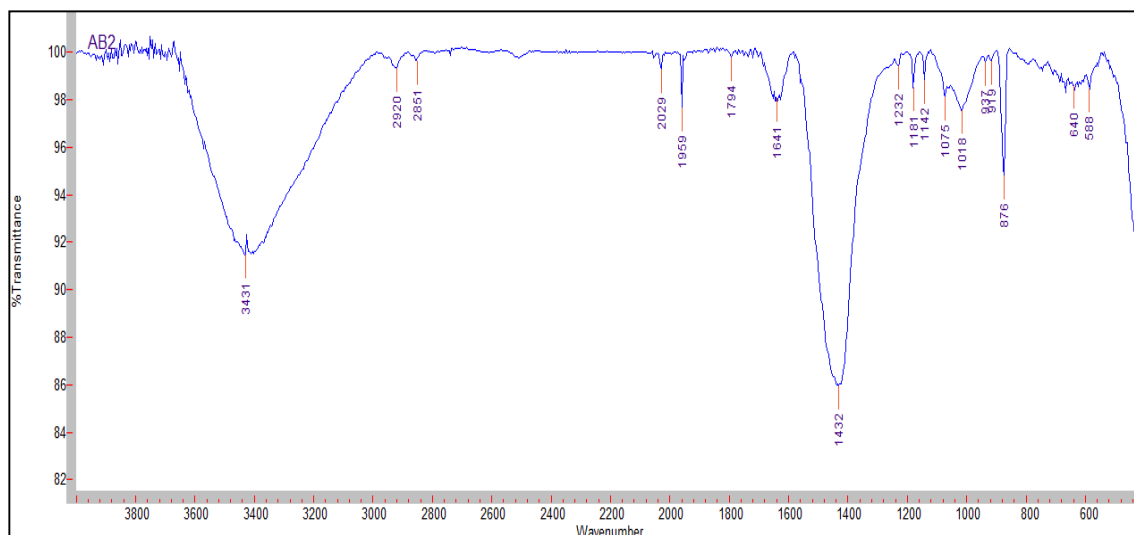


Figura 155 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AB2 con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1794, 1432, 876 cm^{-1}

Quarzo: 1181, 1142, 1075 cm^{-1}

Silicati: 1018, 588 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2920, 2851, 2029, 1959, 1641, 1232 cm^{-1}

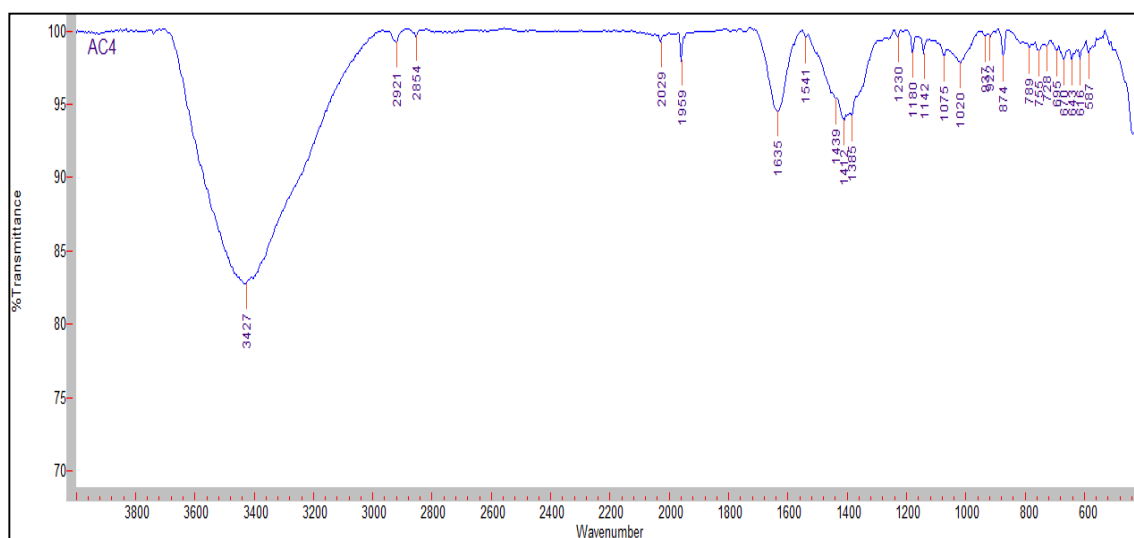


Figura 156 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AC4 con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1439, 1412, 874 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1142, 1075, 789 cm^{-1}

Silicati: 1020, 587 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2921, 2854, 2029, 1959, 1635, 1541, 1385, 1230 cm^{-1}

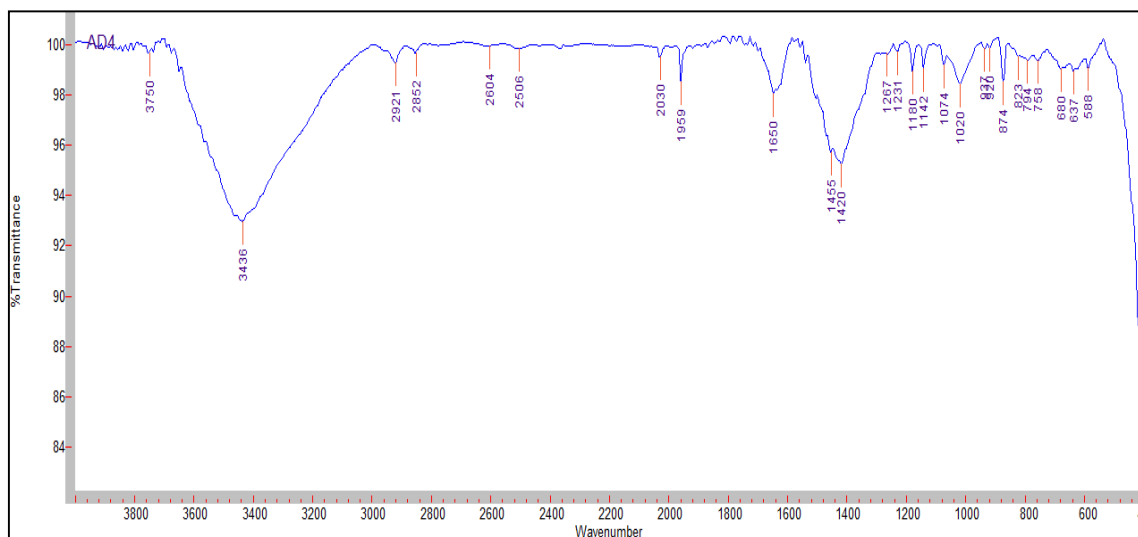


Figura 157 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AD4 con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1455, 1420, 874 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1142, 1074, 794 cm^{-1}

Silicati: 1020, 588 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2921, 2852, 2030, 1959, 1650, 1267, 1231 cm^{-1}

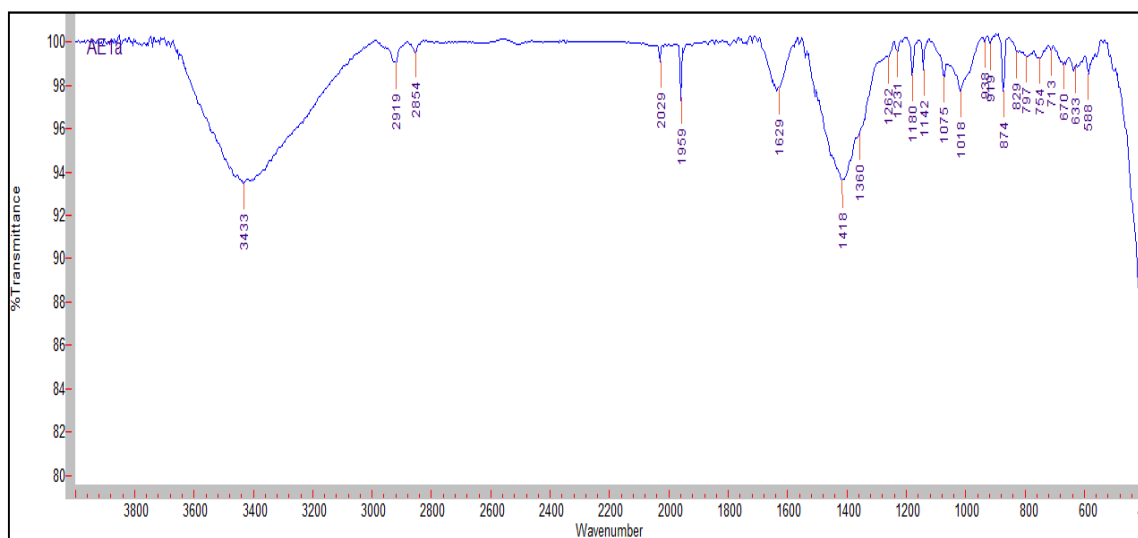


Figura 158 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AE1a con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1418, 874, 713 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1142, 1075, 797 cm^{-1}

Silicati: 1018, 588 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2919, 2854, 2029, 1959, 1629, 1360, 1267, 1231 cm^{-1}

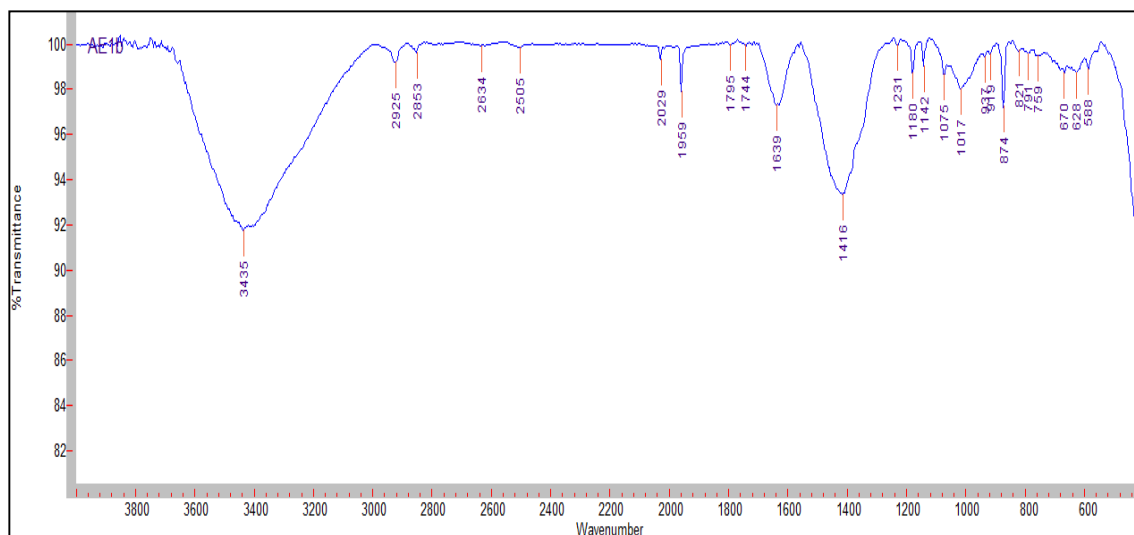


Figura 159 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AE1b con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1795, 1416, 874 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1142, 1075, 791 cm^{-1}

Silicati: 1017 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2925, 2853, 2029, 1959, 1744, 1639, 1231 cm^{-1}

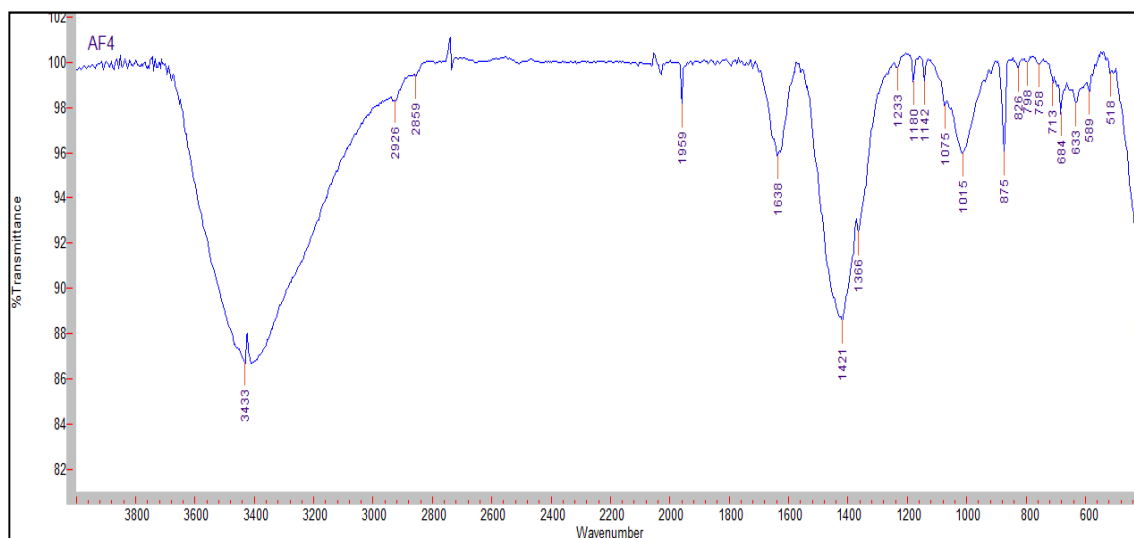


Figura 160 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AF4 con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1421, 875, 713 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1142, 1075, 798, 518 cm^{-1}

Silicati: 1015, 589 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2926, 2859, 1959, 1638, 1233 cm^{-1}

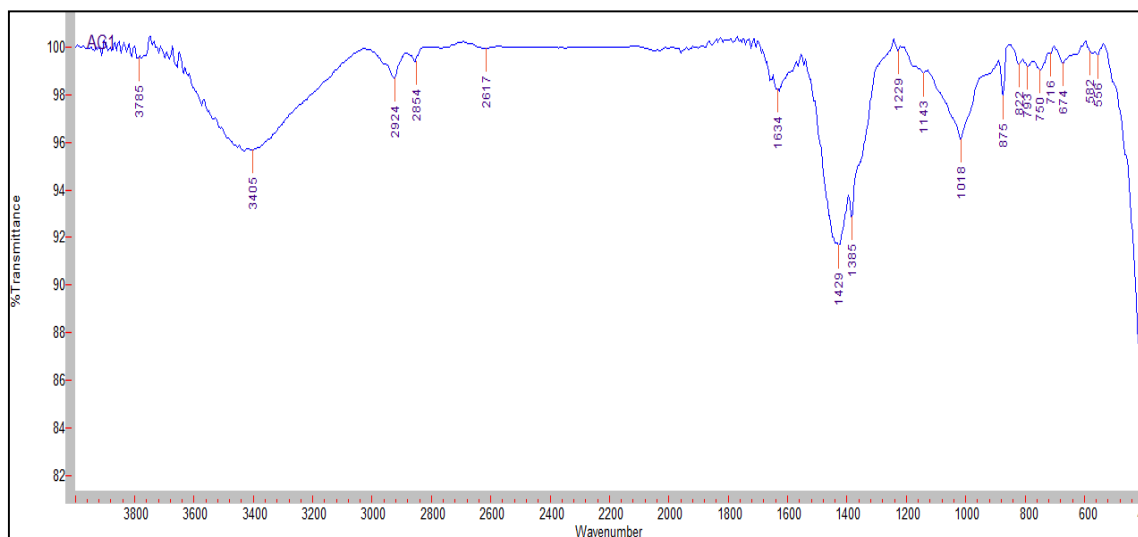


Figura 161 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AG1 con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1429, 875, 716 cm^{-1}

Quarzo: 1143, 793 cm^{-1}

Silicati: 1018, 582 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2924, 2854, 1634, 1385, 1229 cm^{-1}

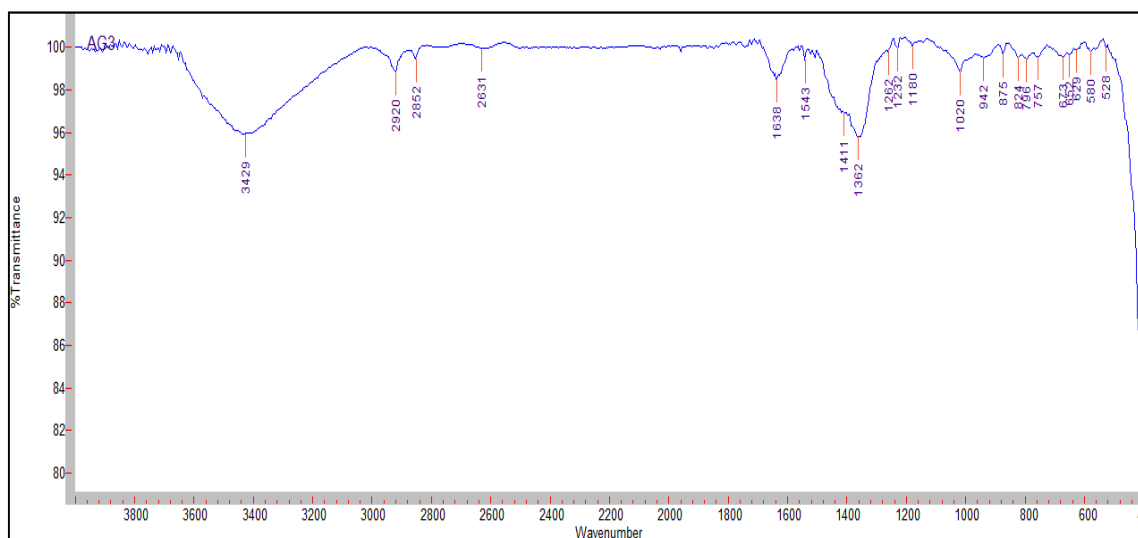


Figura 162 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AG3 con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1411, 875 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 796 cm^{-1}

Silicati: 1020, 580 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2920, 2852, 1638, 1543, 1362, 1262, 1232 cm^{-1}

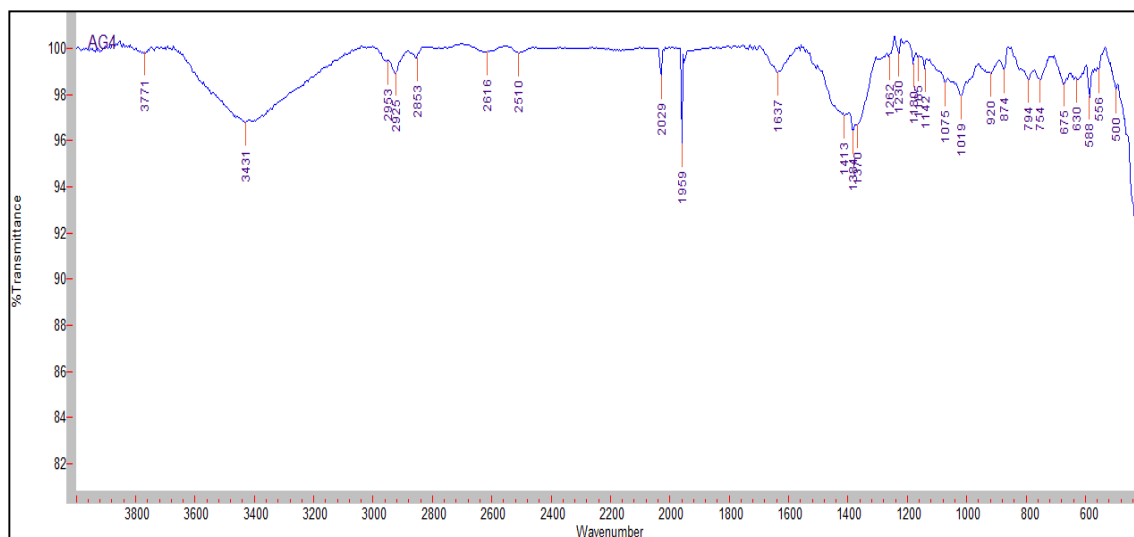


Figura 163 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AG4 con acetato di etile

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 2510, 1413, 874 cm^{-1}

Quarzo: 1180, 1142, 1075, 794 cm^{-1}

Silicati: 1019, 588 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2953, 2925, 2853, 1637, 1384, 1370, 1262, 1230 cm^{-1}

5.2.1.2 Estrazioni in acqua

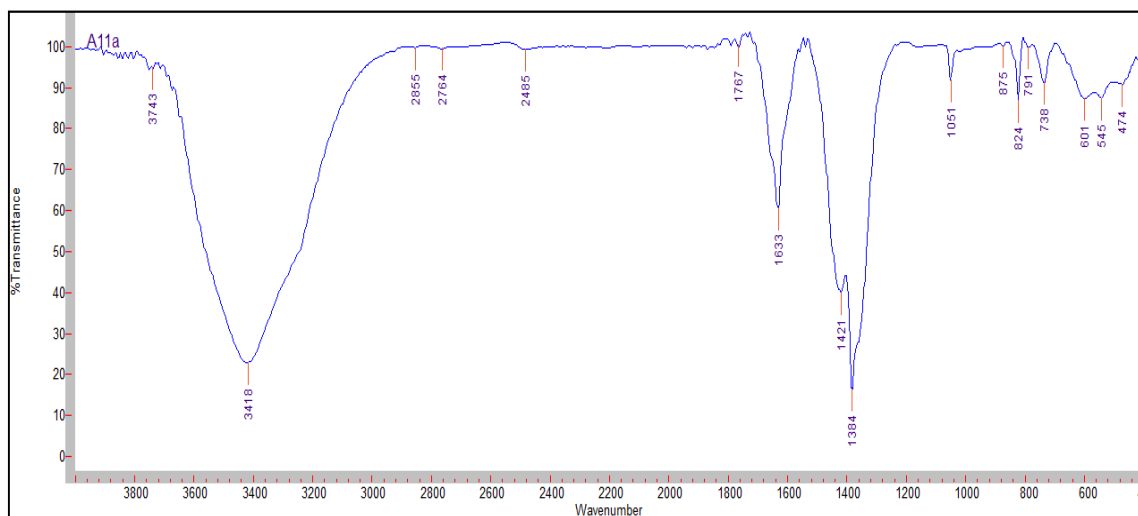


Figura 164 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A11a con acqua

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1421, 875 cm^{-1}

Silicati: 1051, 738 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2855, 2764, 1767, 1633, 1384 cm^{-1}

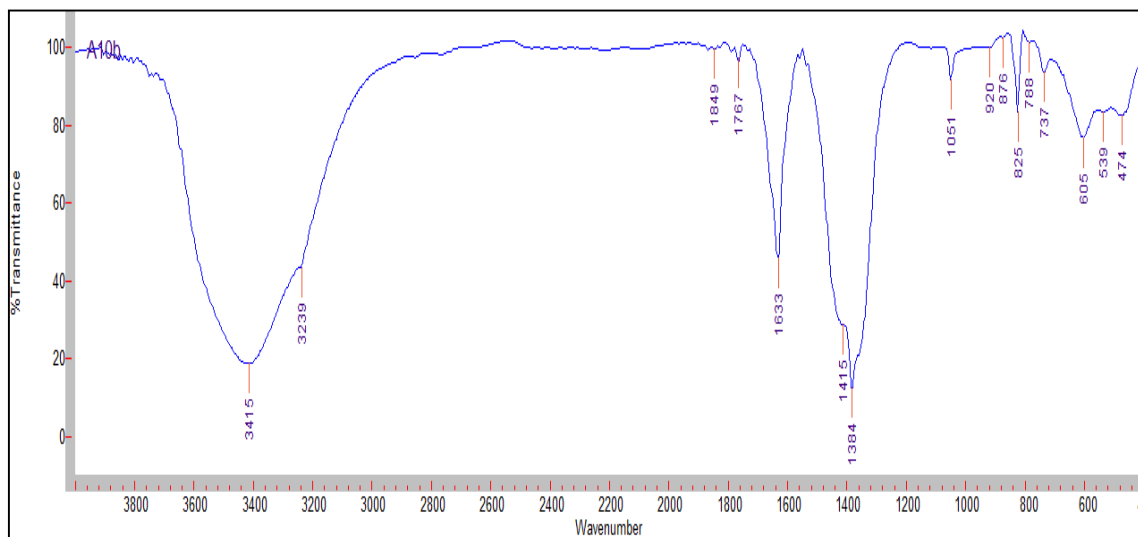


Figura 165 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A10b con acqua

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1415, 876 cm^{-1}

Silicati: 1051, 737 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica; 1767, 1633, 1384 cm^{-1}

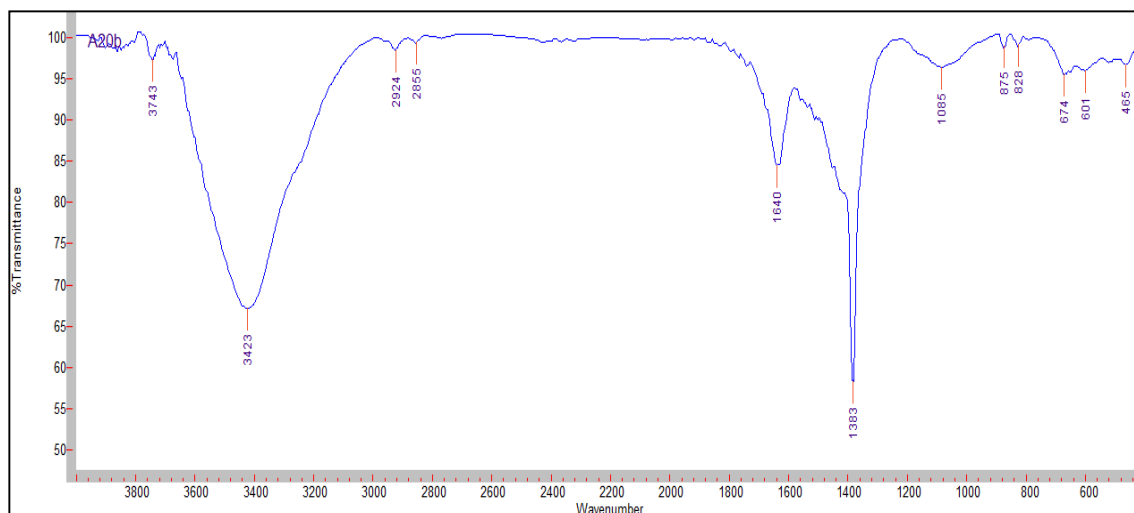


Figura 166 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A20b con acqua

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 875 cm^{-1}

Silicati: 1085 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica.

Sostanza organica: 2924, 2855, 1640, 1383 cm^{-1}

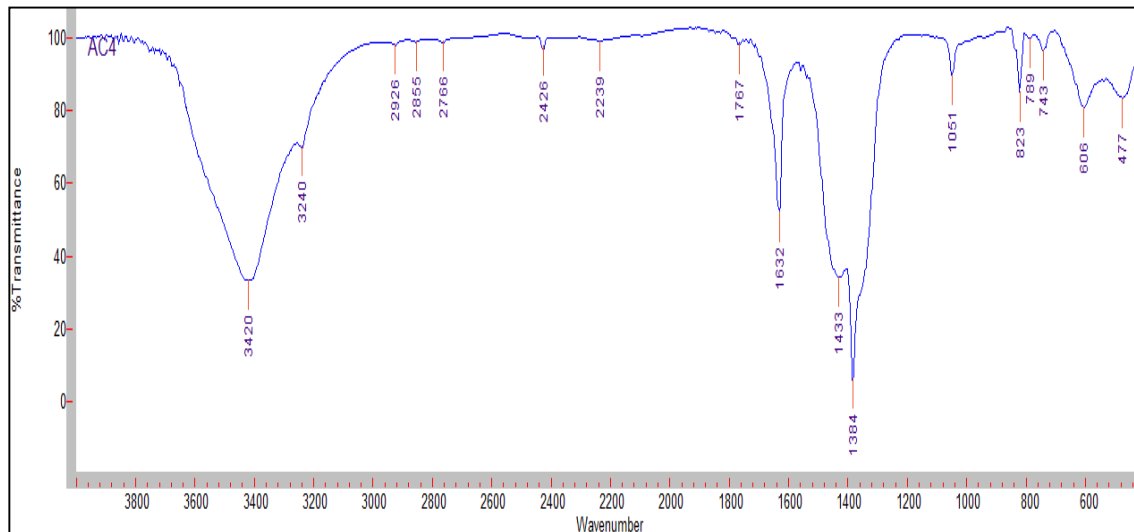


Figura 167 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione AC4 con acqua

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1433 cm^{-1}

Silicati: 1051, 789 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica.

Sostanza organica: 2926, 2855, 2766, 1767, 1632, 1384 cm^{-1}

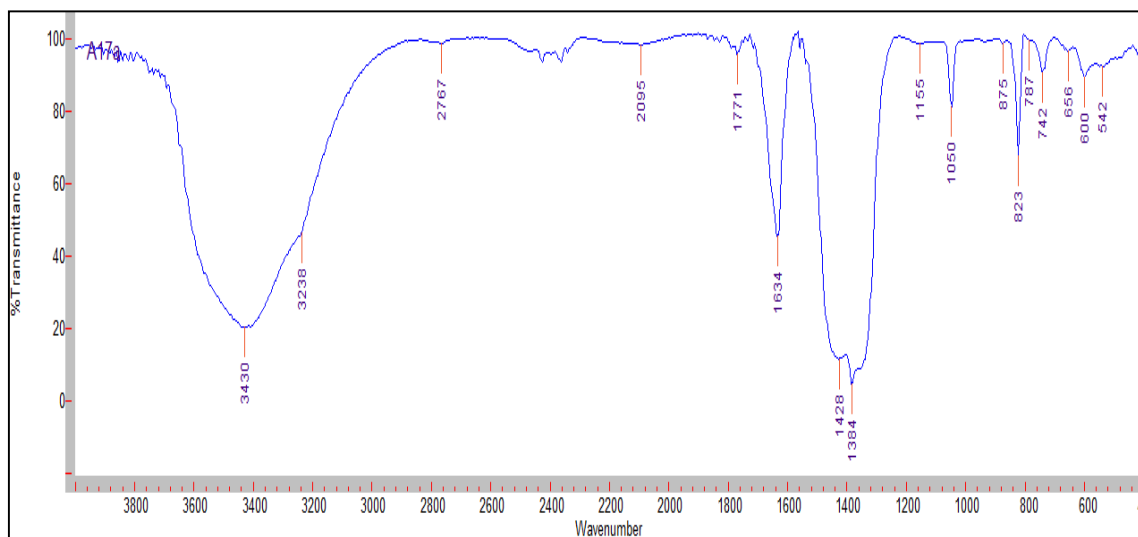


Figura 168 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione A17a con acqua

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1428, 875 cm^{-1}

Silicati: 1155, 1050, 787 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo quelli sicuramente non riferibili alla componente inorganica.

Sostanza organica: 2767, 1771, 1634, 1384 cm^{-1}

5.3 APPENDICE LAINO

5.3.1 *Diffrazione di Raggi X*

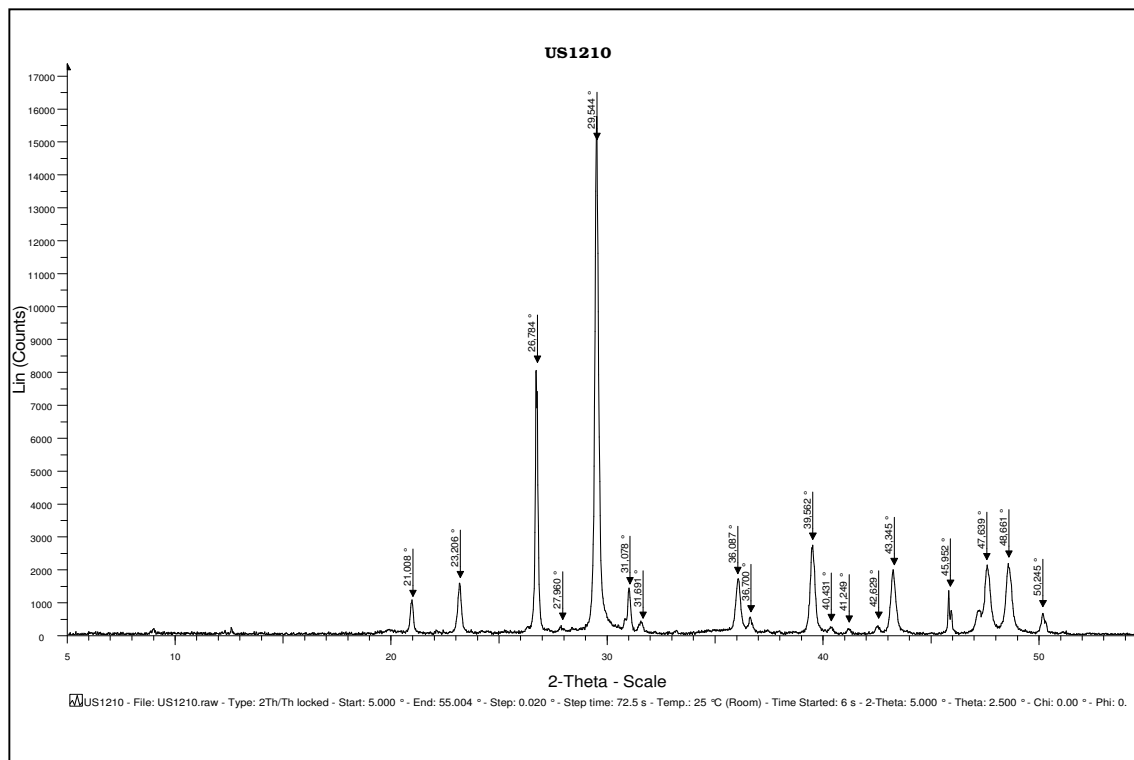


Figura 169 – Diffattogramma del campione US1210

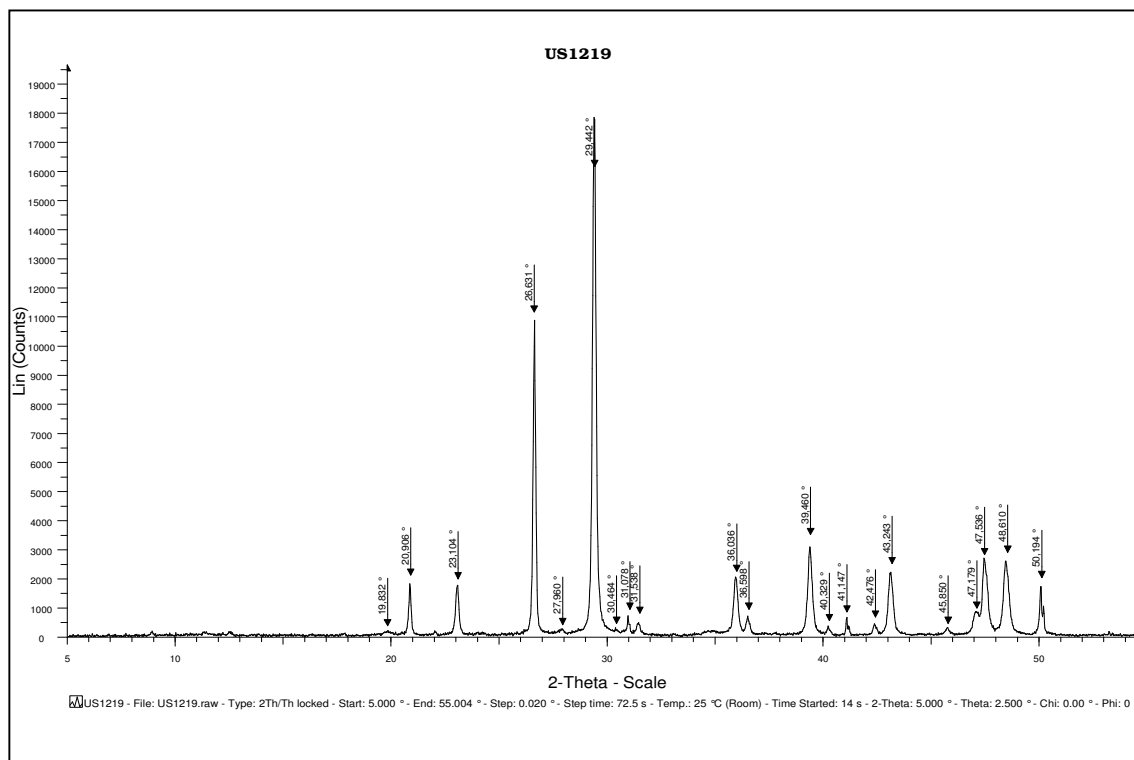


Figura 170 – Diffattogramma del campione US1219

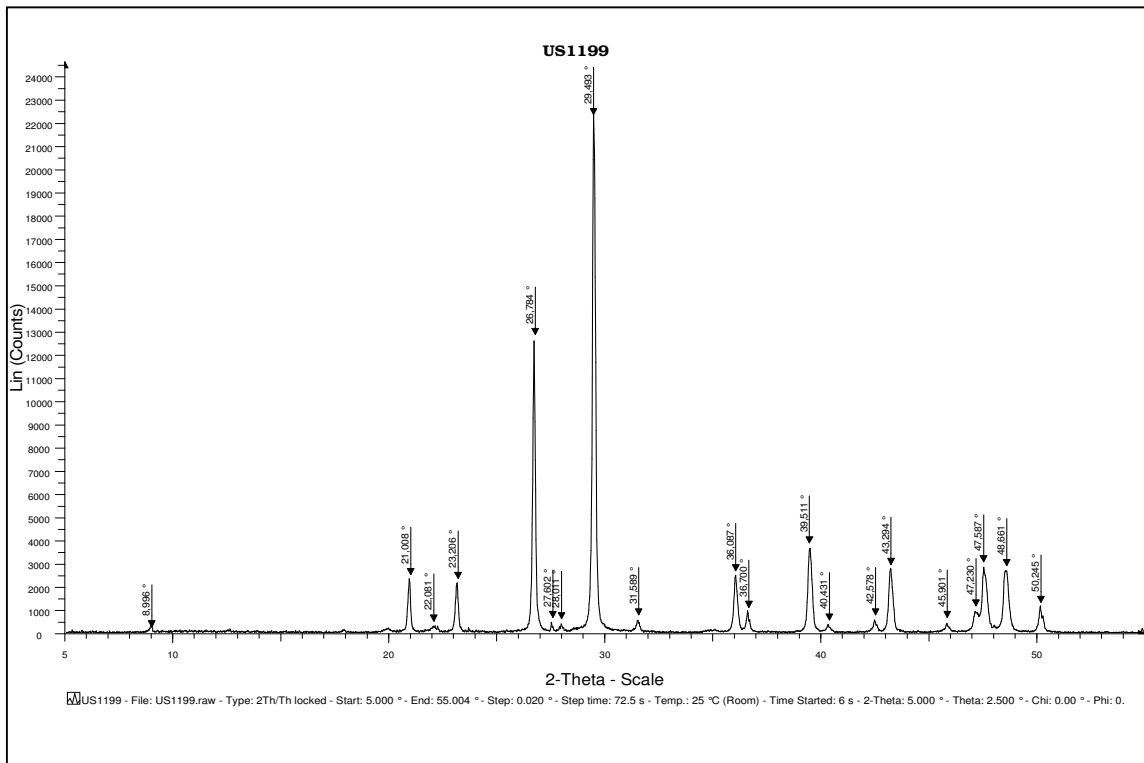


Figura 171 – Diffrattogramma del campione US 1199

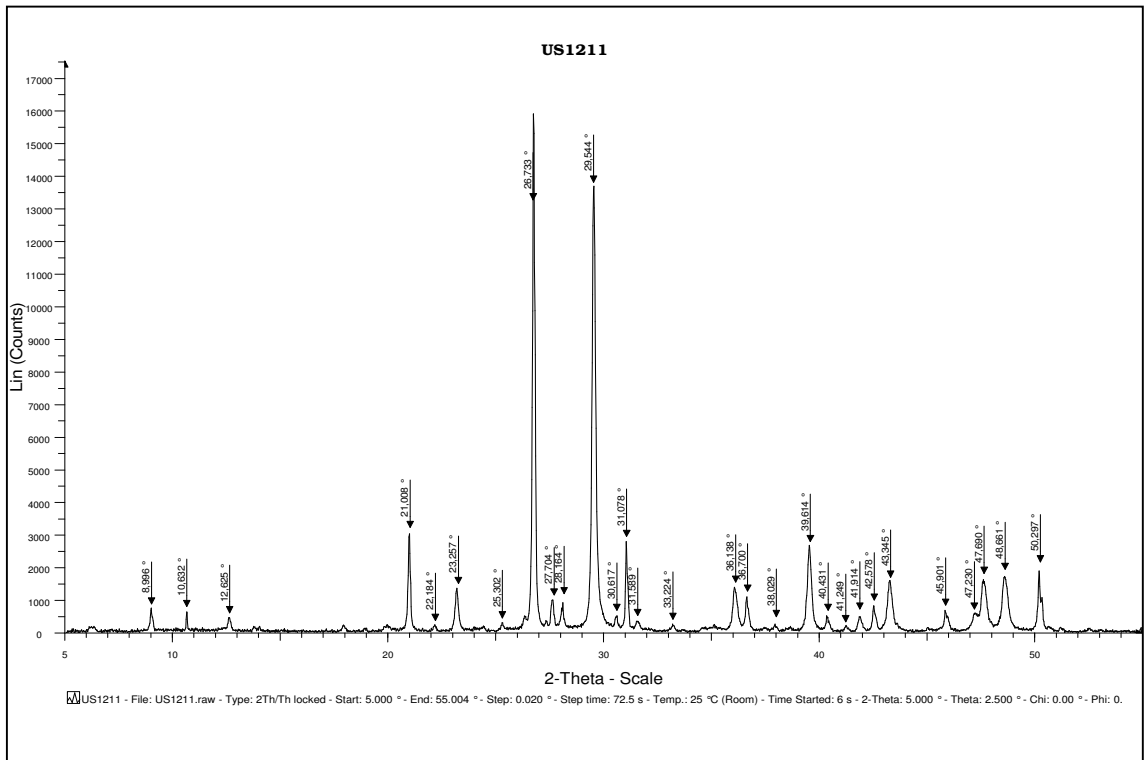


Figura 172 – Diffrattogramma del campione US1211

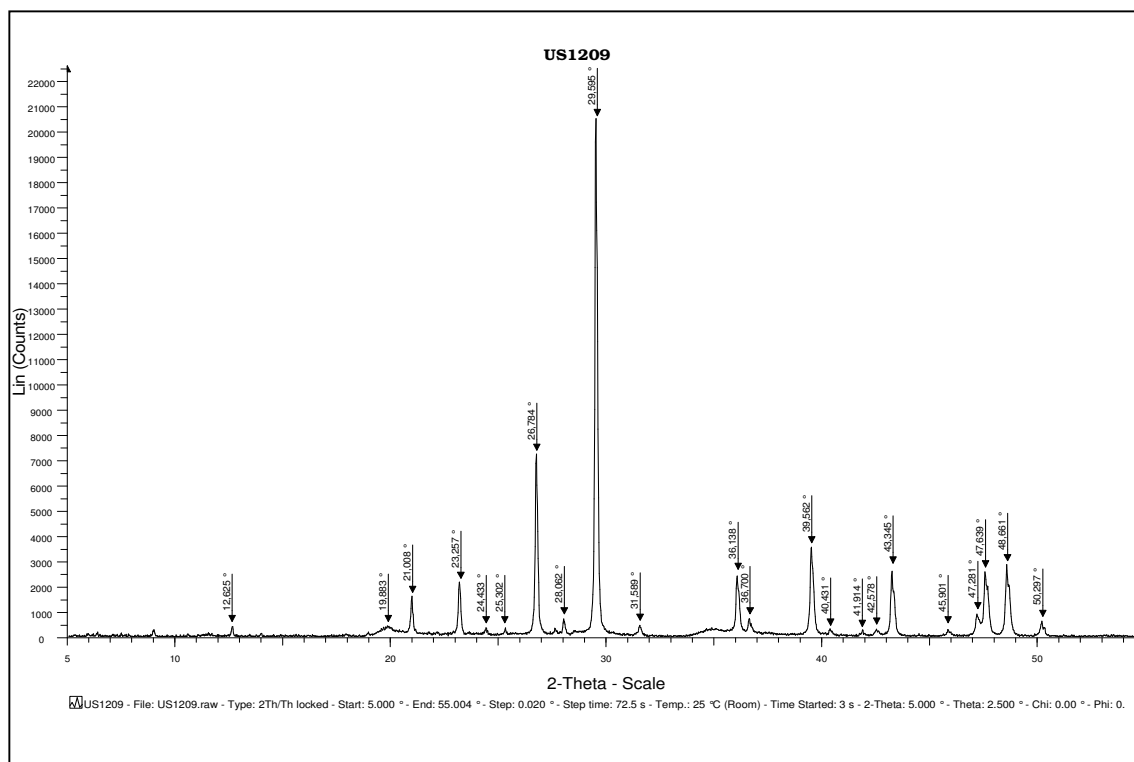


Figura 173 – Diffratogramma del campione US1209

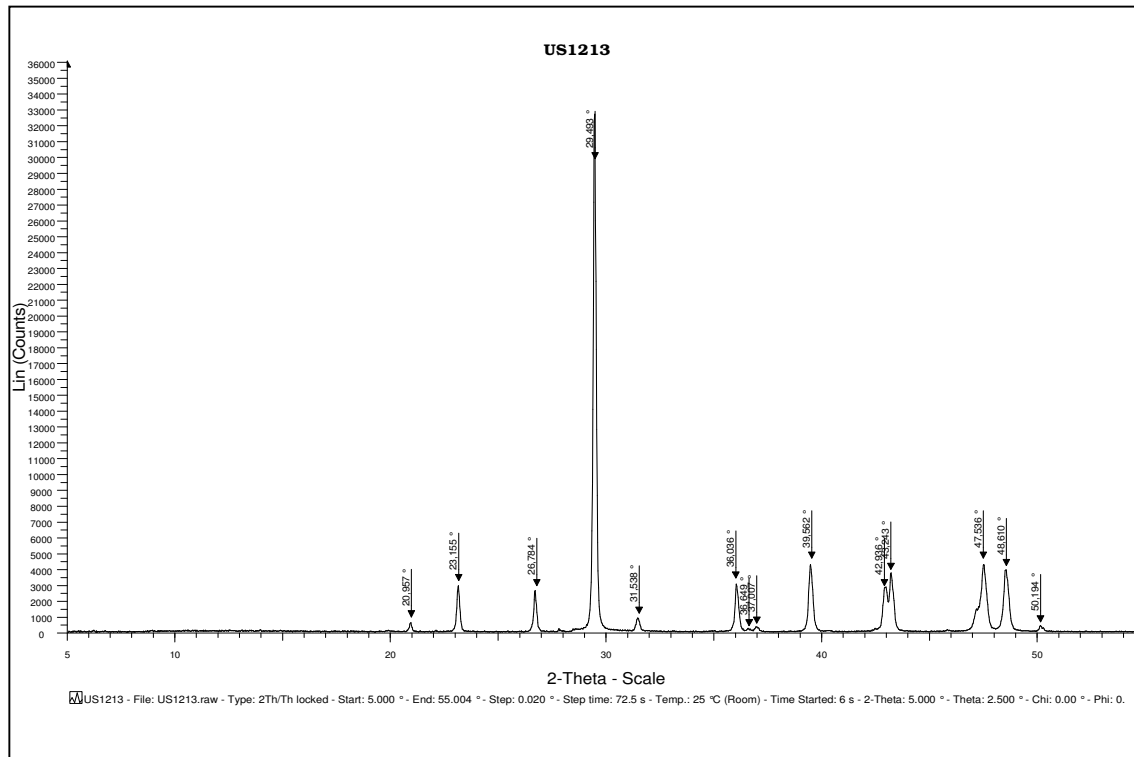


Figura 174 – Diffratogramma del campione US1213

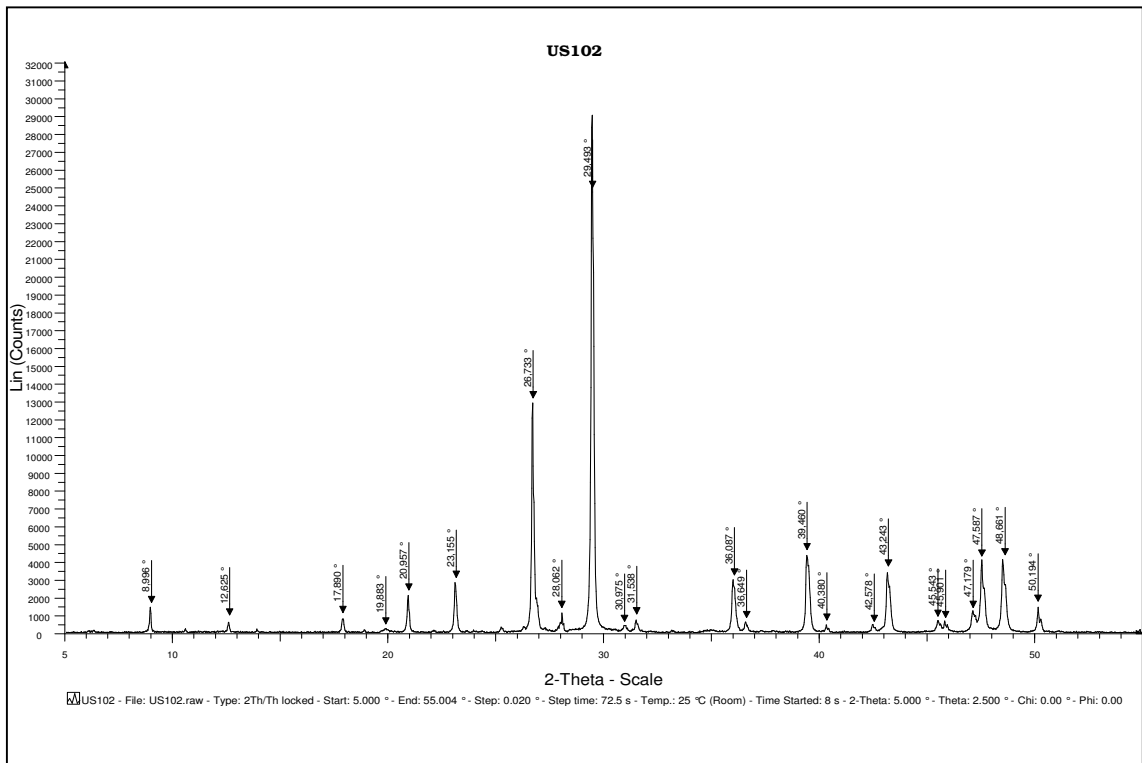


Figura 175 – Diffrattogramma del campione US102

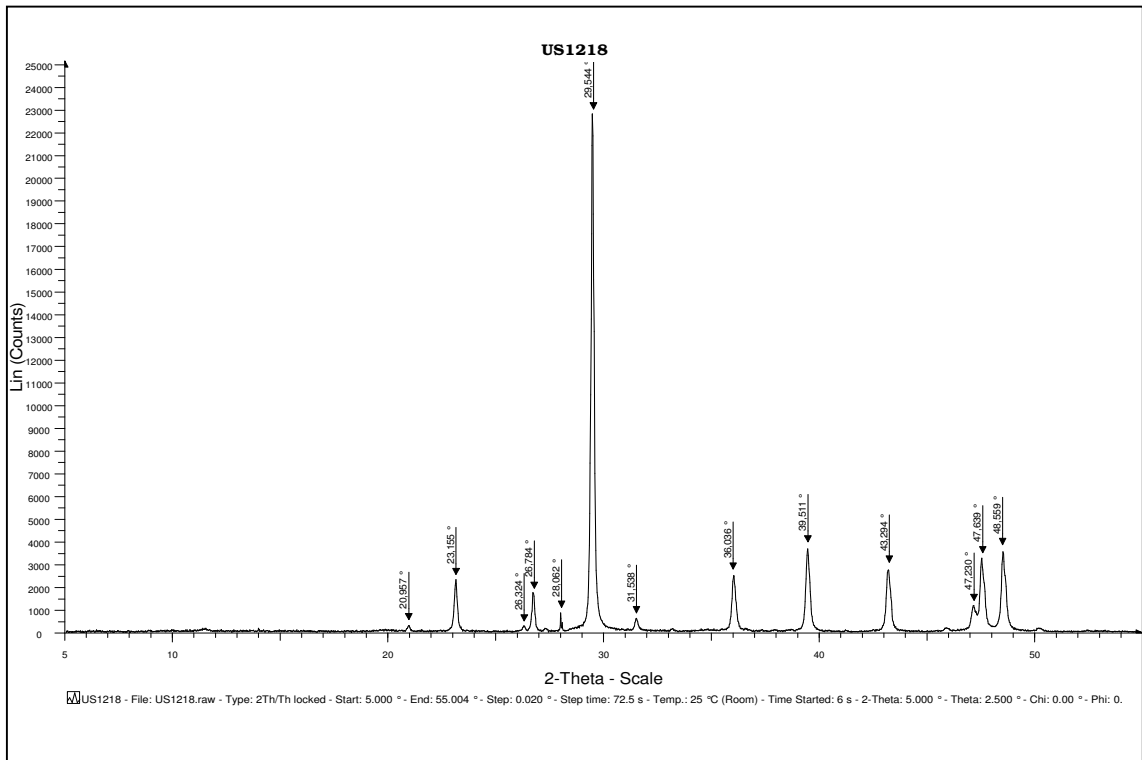


Figura 176 – Diffrattogramma del campione US1218

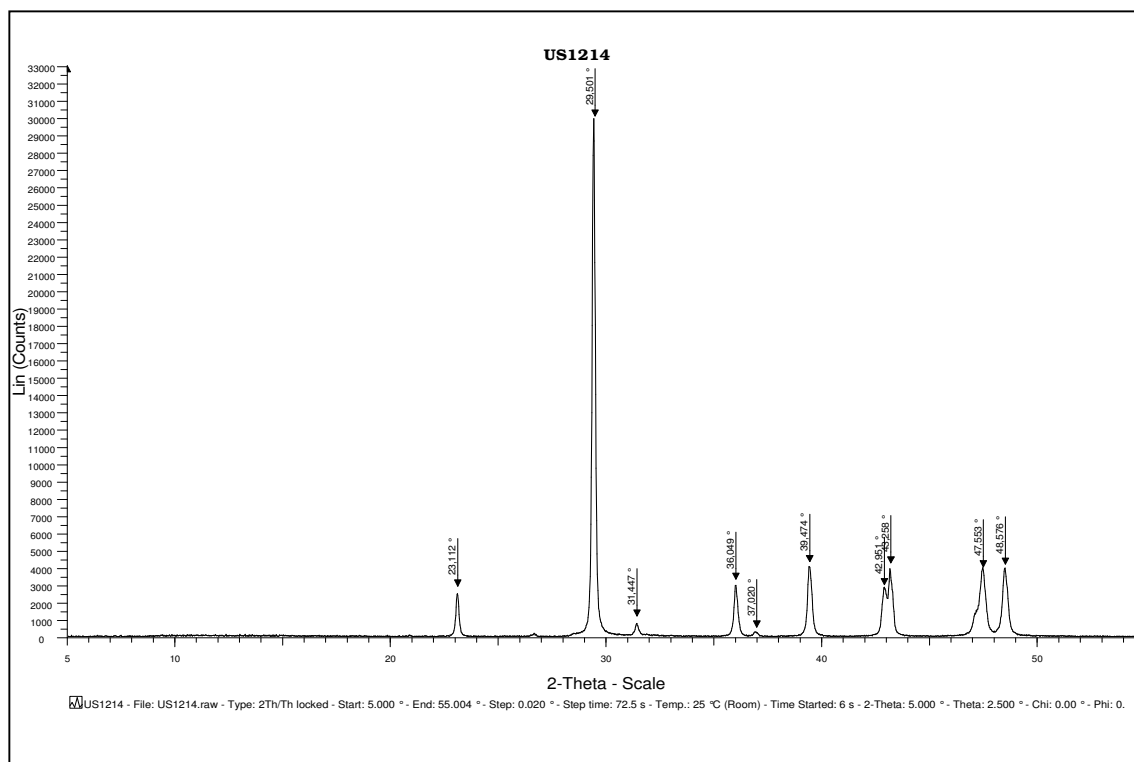


Figura 177 – Diffrattogramma del campione US1214

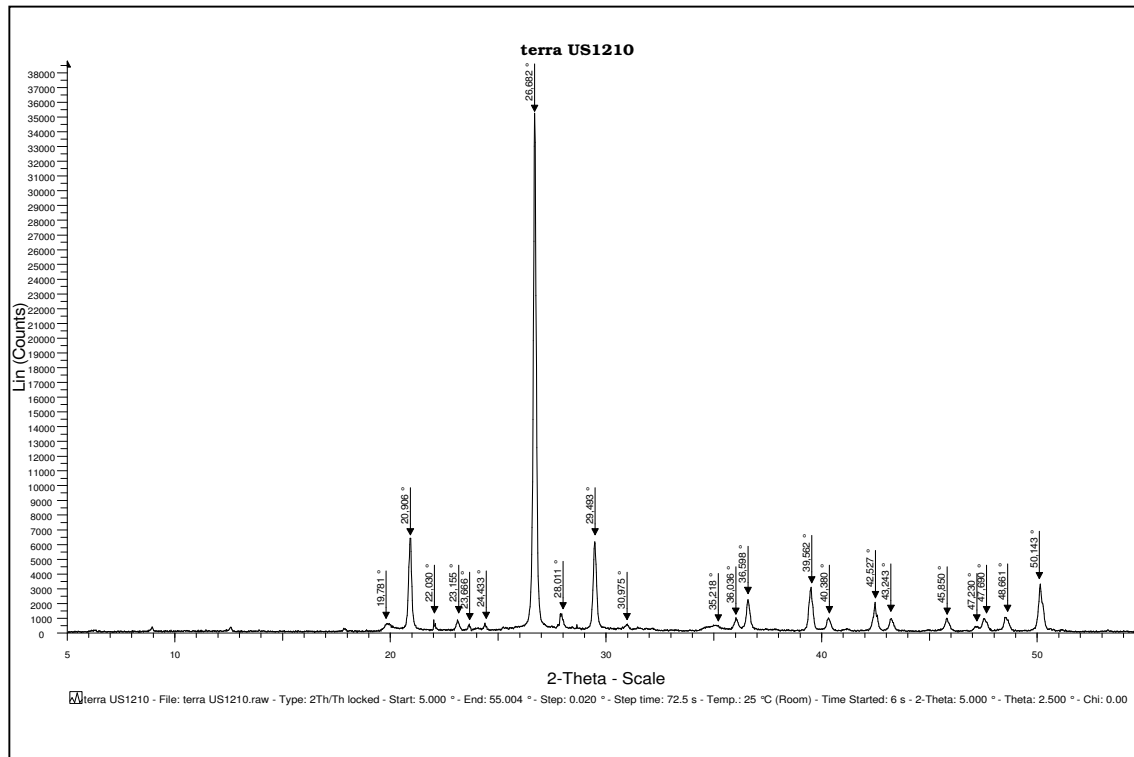


Figura 178 – Diffrattogramma del campione Terra US1210

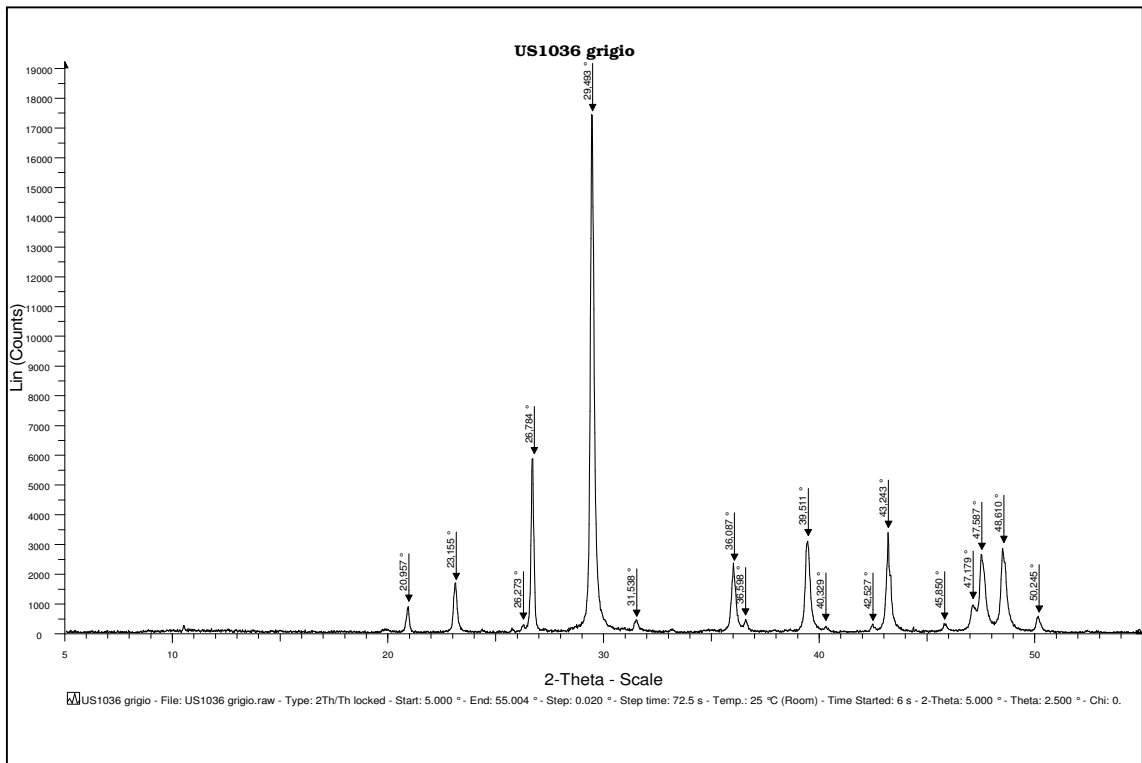


Figura 179 – Diffratogramma del campione US 1036 grigio

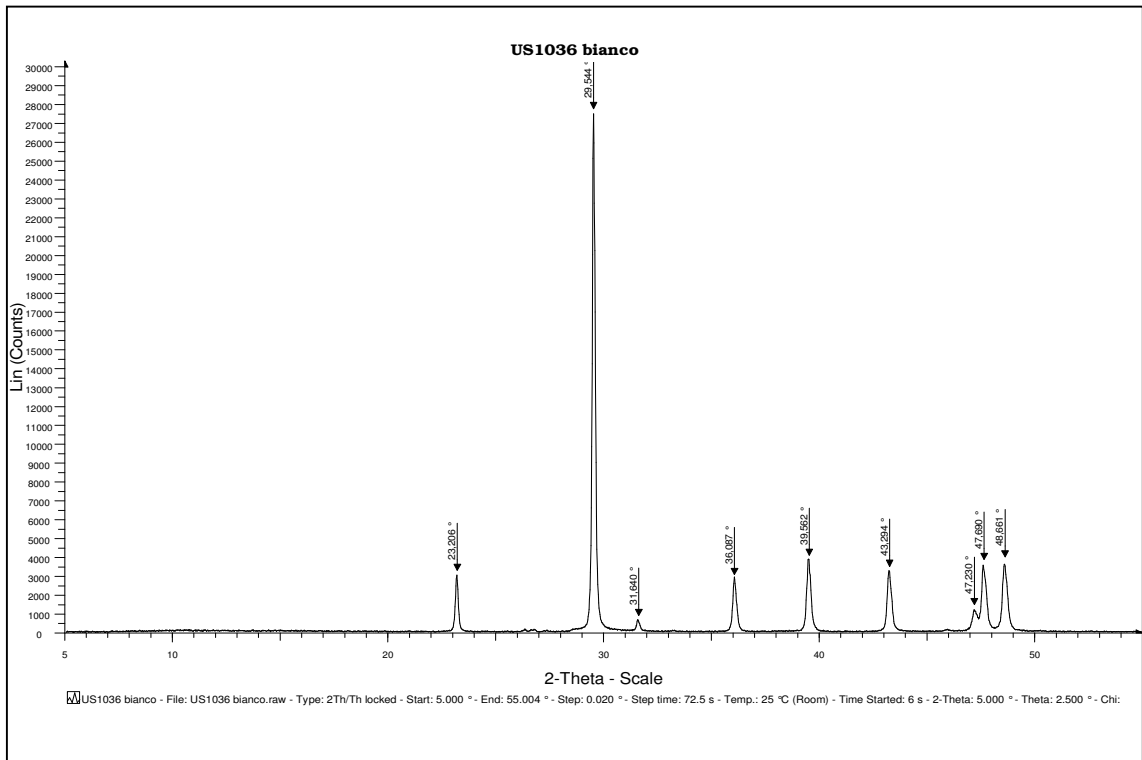


Figura 180 – Diffratogramma del campione US 1036 bianco

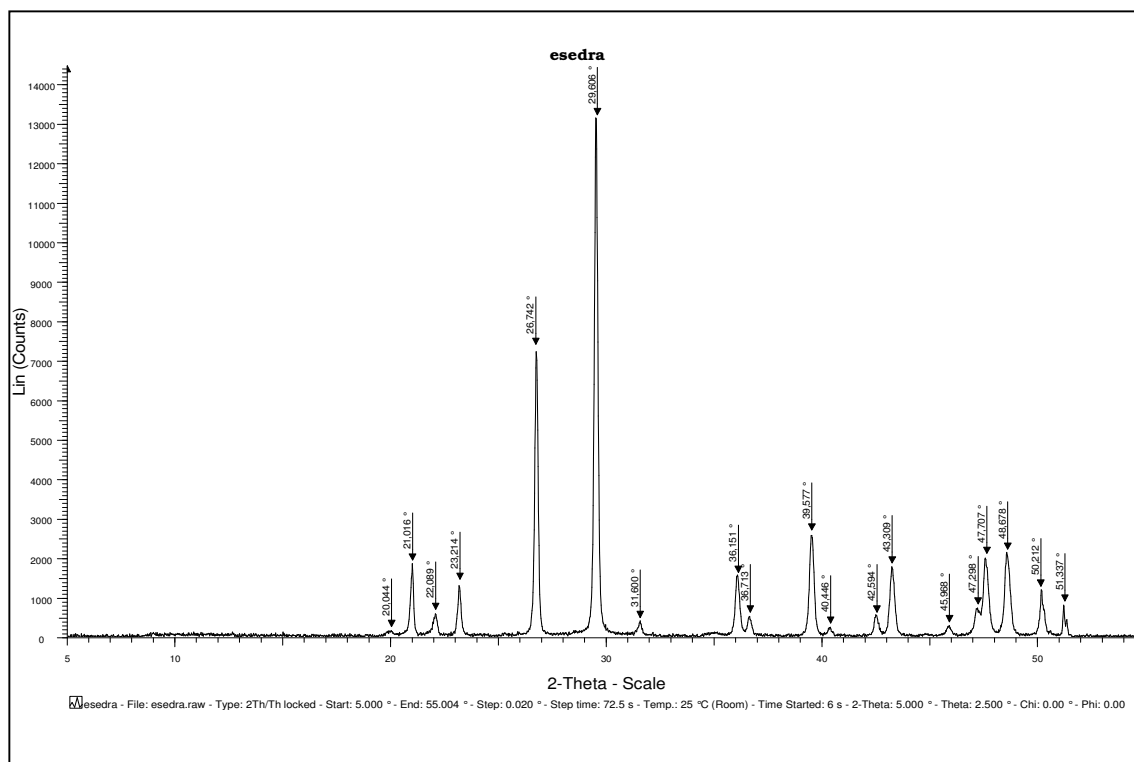


Figura 181 – Diffrattogramma del campione Esedra

5.3.2 Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier

5.3.2.1 Spettri su polveri

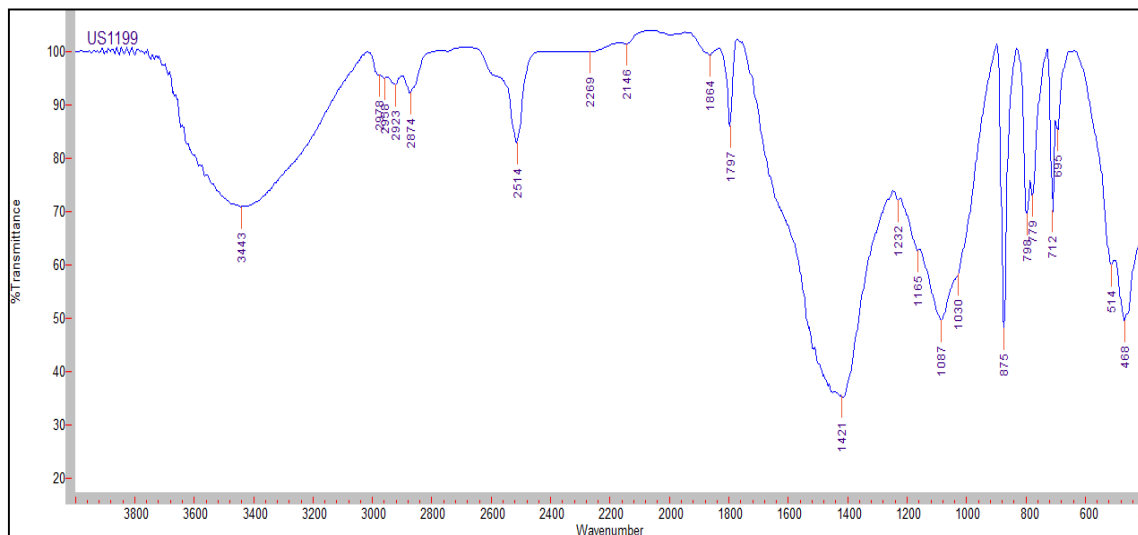


Figura 182 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1199 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1797, 1421, 875, 712 cm^{-1}

quarzo: 1864, 1165, 1087, 798, 779, 695, 514, 468 cm^{-1}

silicati: 1030 cm^{-1}

sostanze organiche: 2978, 2938, 2923, 2874, 2148, 1232 cm^{-1}

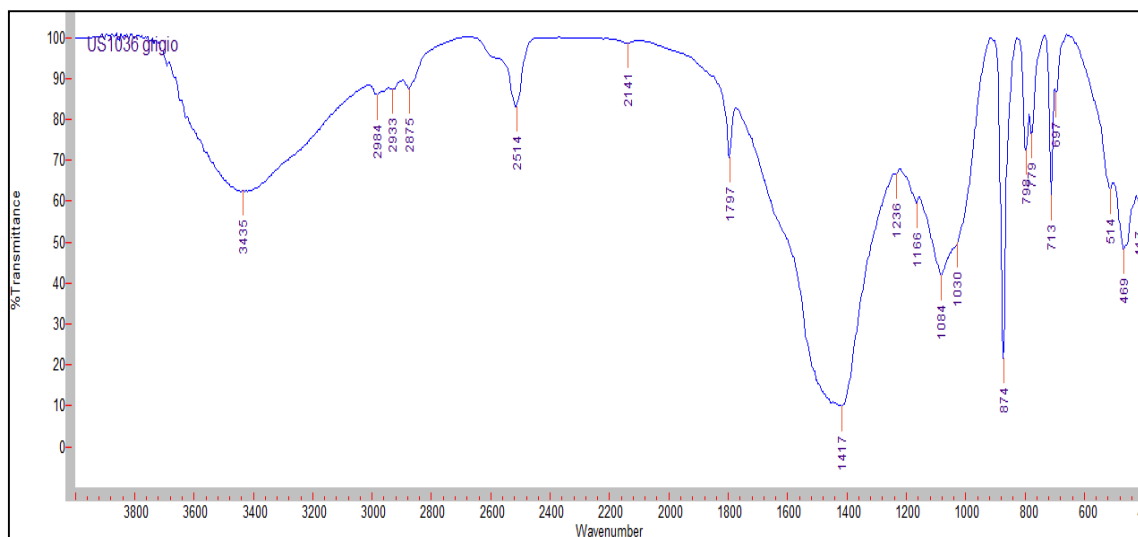


Figura 183 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1036 grigio disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1797, 1417, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1168, 1084, 798, 779, 697, 514, 469 cm^{-1}

silicati: 1030 cm^{-1}

sostanze organiche: 2984, 2933, 2875, 2141, 1236 cm^{-1}

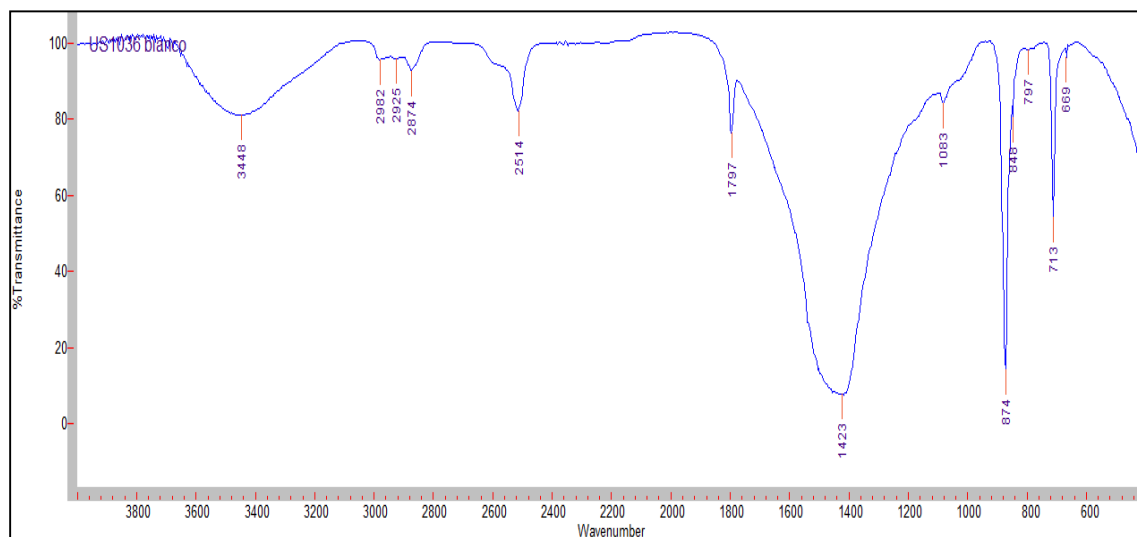


Figura 184 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1036 bianco disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1797, 1423, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1083, 797 cm^{-1}

sostanze organiche: 2982, 2925, 2874 cm^{-1}

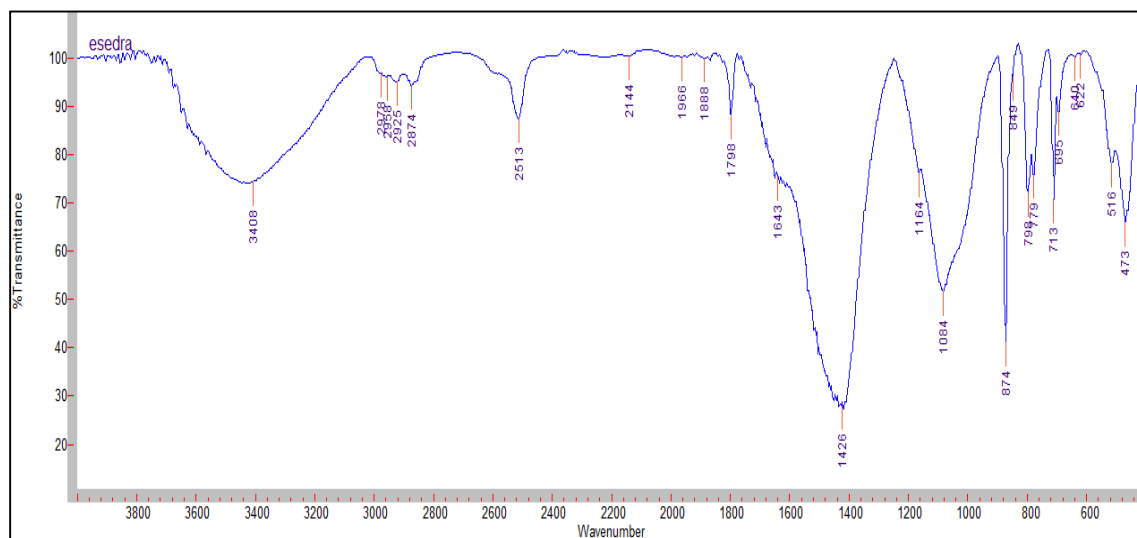


Figura 185 – Spettro FTIR in trasmissione del campione Esedra disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2513, 1798, 1426, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1164, 1084, 799, 779, 516, 473 cm^{-1}

sostanze organiche: 2978, 2958, 2925, 2874, 2144, 1966, 1888 cm^{-1}

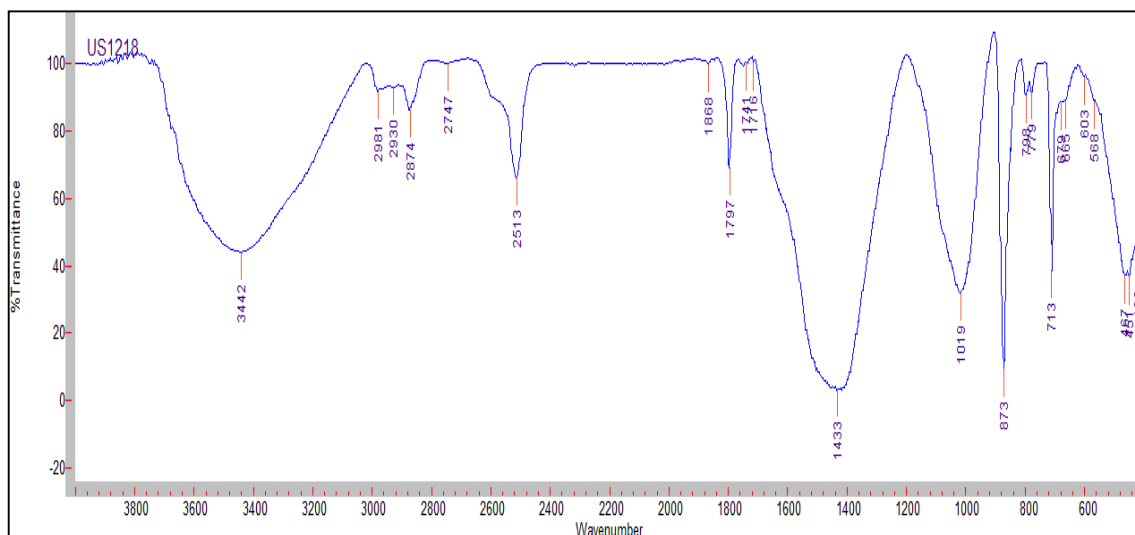


Figura 186 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1218 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2513, 1797, 1433, 873, 713 cm^{-1}

quarzo: 1019, 799, 779, 467, 451 cm^{-1}

silicati: 1019, 603, 568 cm^{-1}

sostanze organiche: 2981, 2930, 2874, 2747, 1868, 1741, 1716 cm^{-1}

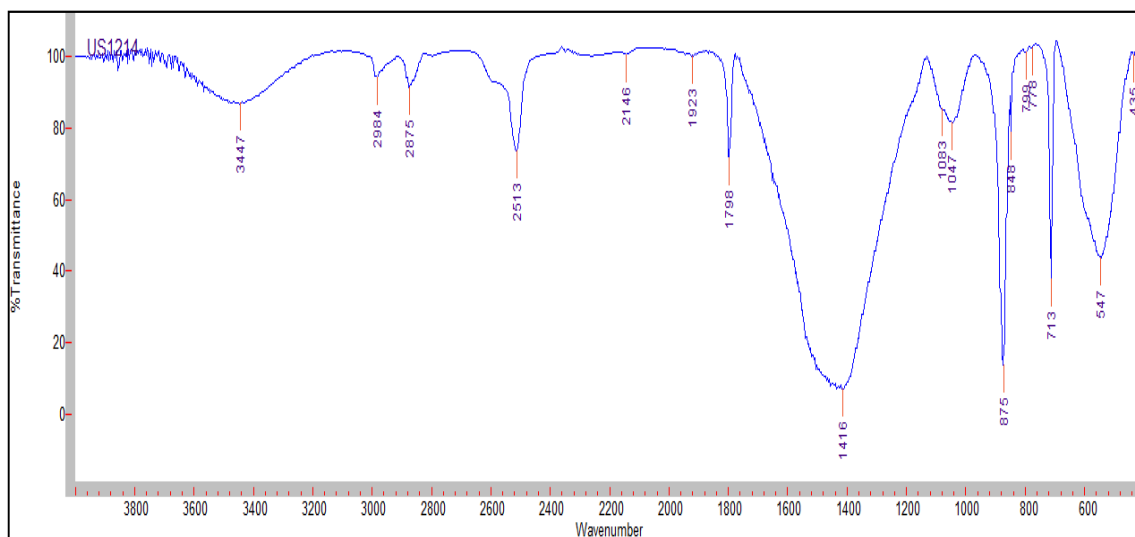


Figura 187 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1214 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2513, 1798, 1416, 875, 713 cm^{-1}

quarzo: 1083, 799, 778 cm^{-1}

silicati: 1047, 547 cm^{-1}

sostanze organiche: 2984, 2875, 2146, 1923 cm^{-1}

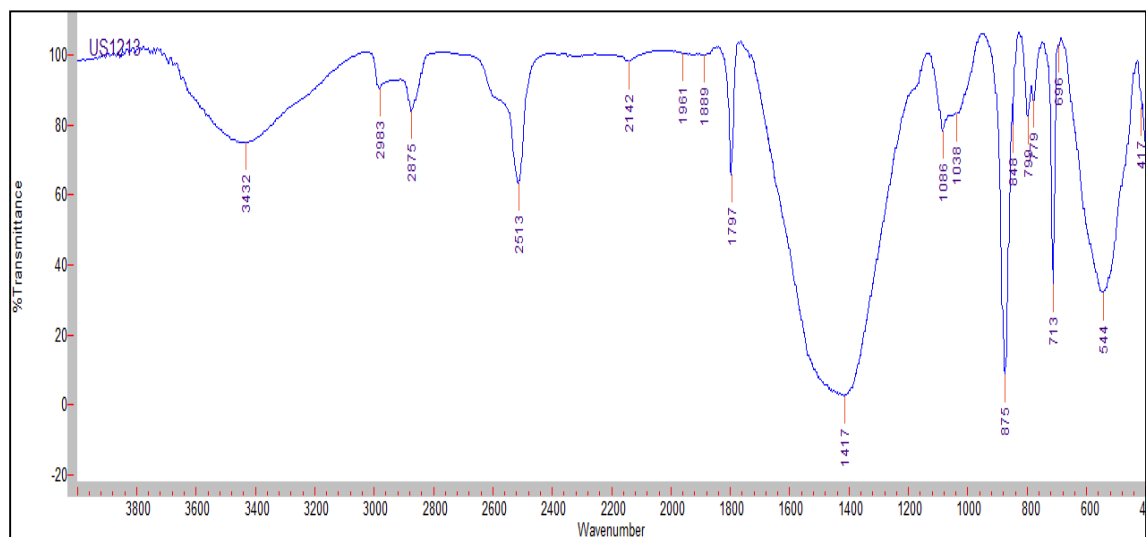


Figura 188 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1213 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2513, 1797, 1417, 875, 713 cm^{-1}

quarzo: 1086, 799, 779 cm^{-1}

silicati: 1038, 543 cm^{-1}

sostanze organiche: 2983, 2875, 2142, 1961, 1889 cm^{-1}

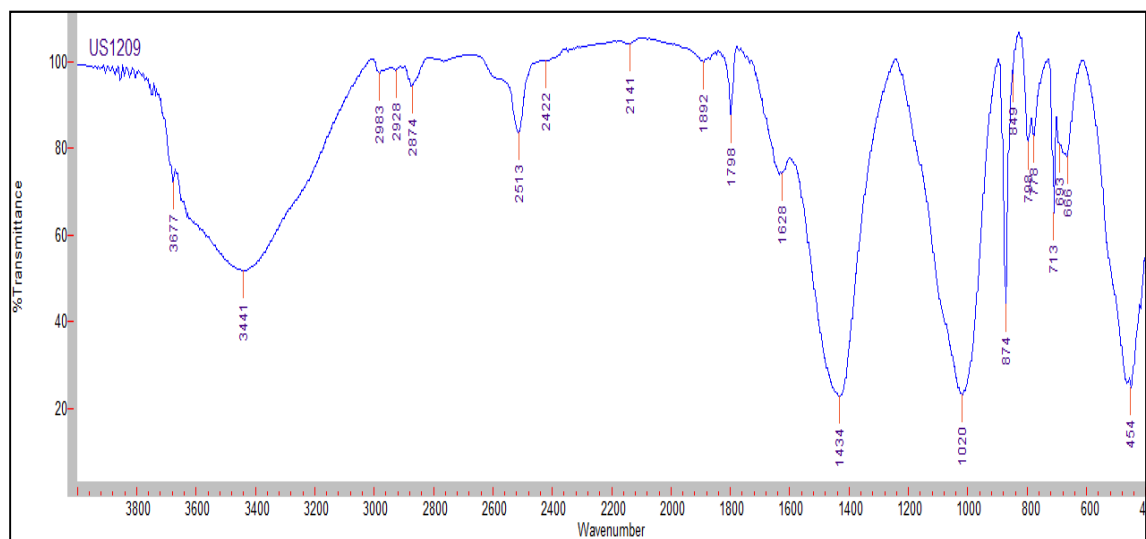


Figura 189 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1209 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2513, 1798, 1434, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 798, 778, 454 cm^{-1}

silicati: 3677, 1020, 418 cm^{-1}

sostanze organiche: 2983, 2928, 2874, 2422, 2141, 1892, 1628 cm^{-1}

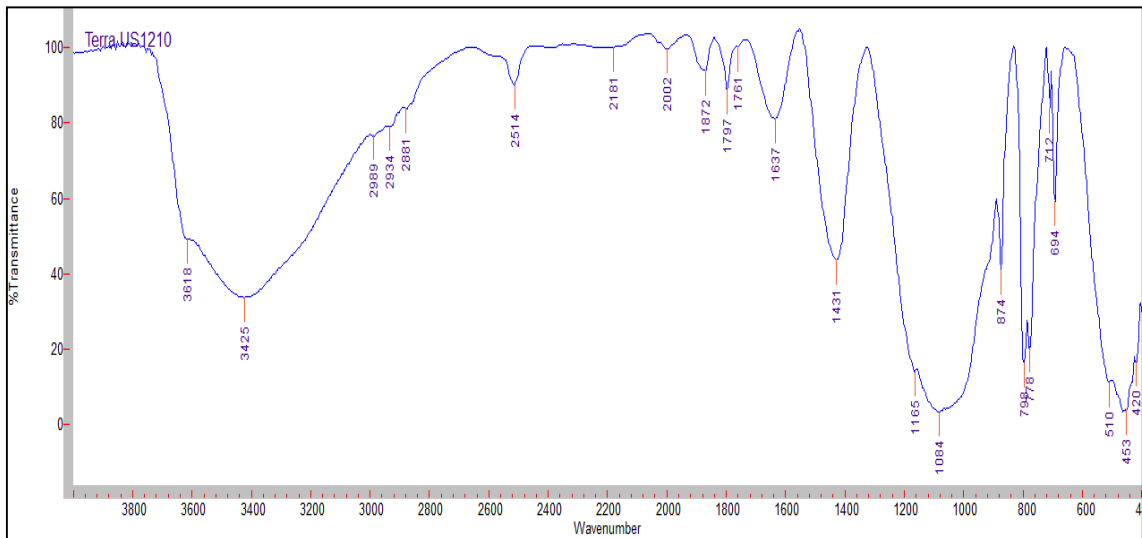


Figura 190 – Spettro FTIR in trasmissione del campione Terra US1210 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1797, 1431, 874, 712 cm^{-1}

quarzo: 1165, 1084, 798, 778, 694, 510, 453 cm^{-1}

silicati: 3618 cm^{-1}

sostanze organiche: 2989, 2934, 2881, 2181, 2002, 1761, 1637 cm^{-1}

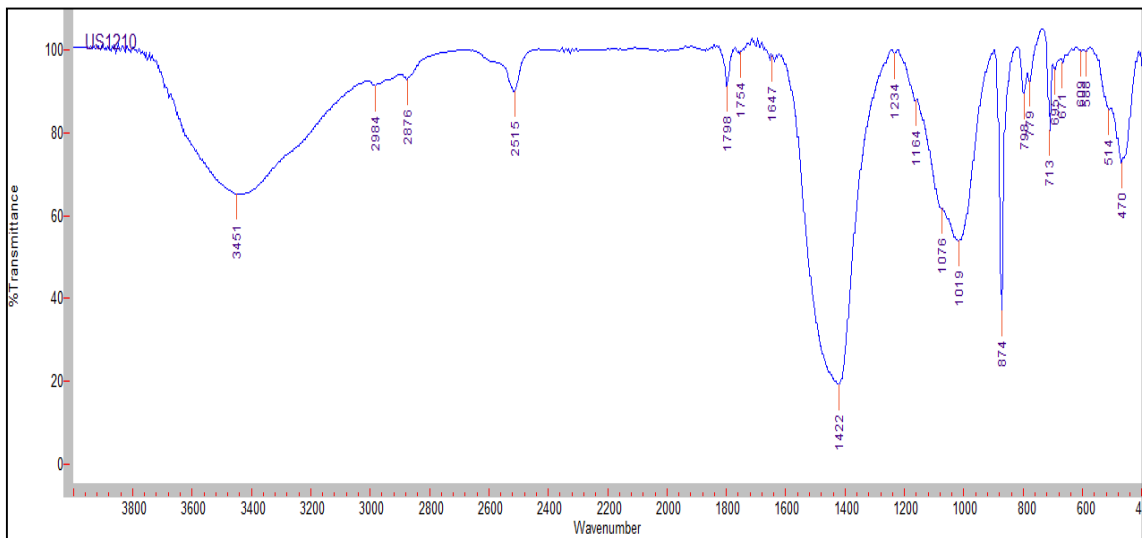


Figura 191 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1210 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1798, 1422, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1164, 1076, 798, 779, 695, 514, 470 cm^{-1}

silicati: 1019 cm^{-1}

sostanze organiche: 2984, 2876, 1754, 1647, 1234 cm^{-1}

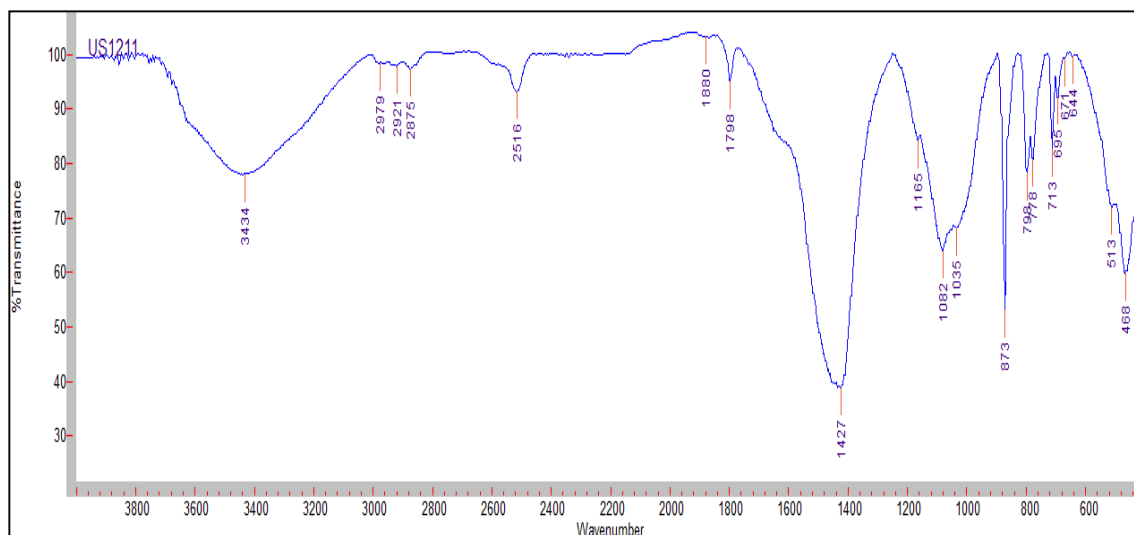


Figura 192 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1211 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2516, 1798, 1427, 873, 713 cm^{-1}

quarzo: 1165, 1082, 798, 778, 695, 513, 468 cm^{-1}

silicati: 1035, 417 cm^{-1}

sostanze organiche: 2979, 2921, 2876, 1880 cm^{-1}

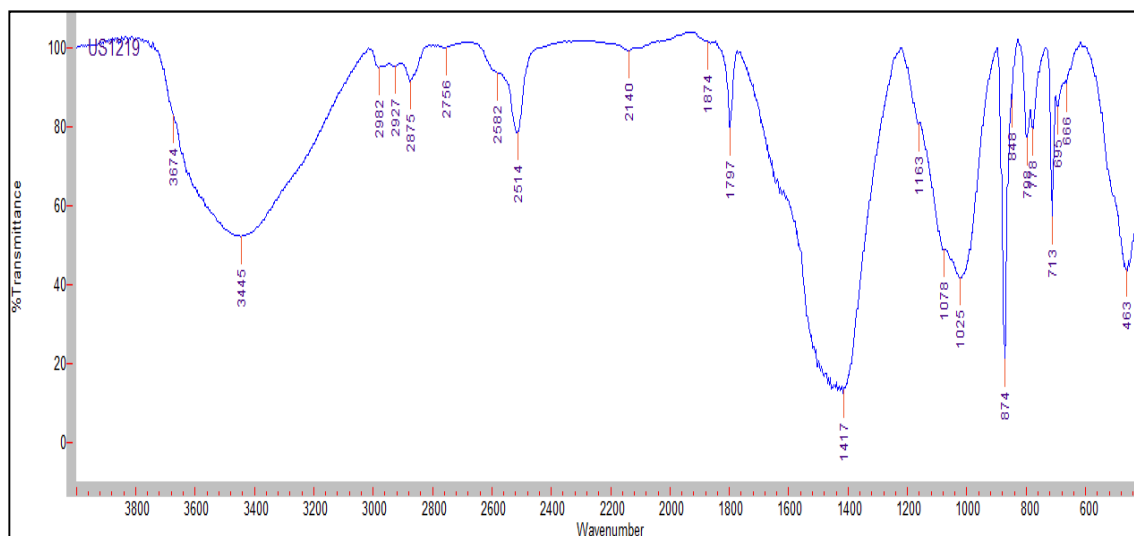


Figura 193 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US1219 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1797, 1417, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1163, 1078, 798, 778, 695, 463 cm^{-1}

silicati: 3674, 1025, 416 cm^{-1}

sostanze organiche: 2982, 2927, 2875, 2756, 2140, 1874 cm^{-1}

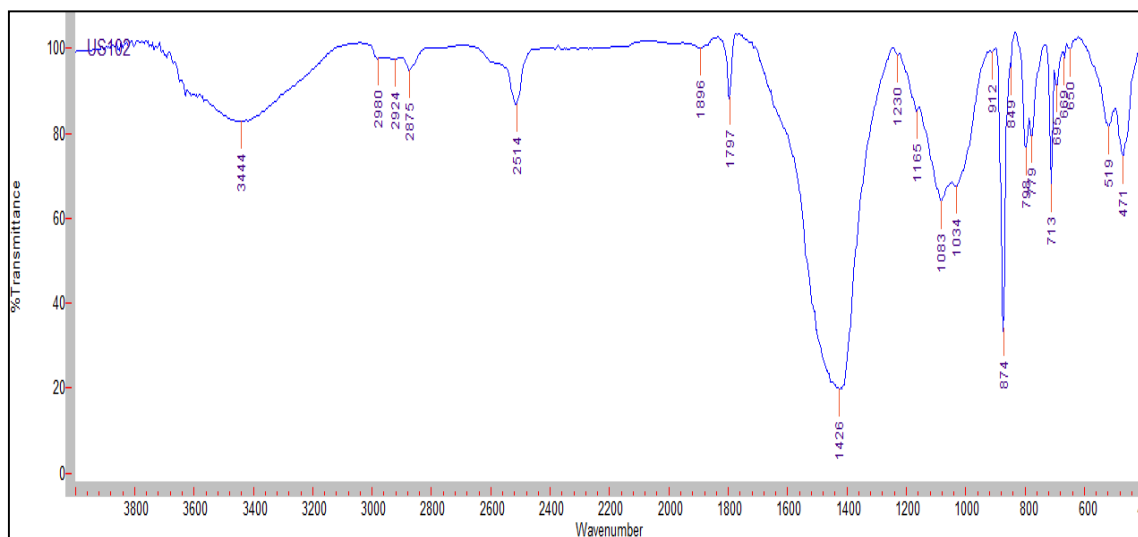


Figura 194 – Spettro FTIR in trasmissione del campione US102 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1797, 1426, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1165, 1083, 798, 779, 695, 519, 471 cm^{-1}

silicati: 1034, 650 cm^{-1}

sostanze organiche: 2980, 2924, 2875, 1896, 1230 cm^{-1}

5.3.2.2 Estrazioni in cloruro di metilene

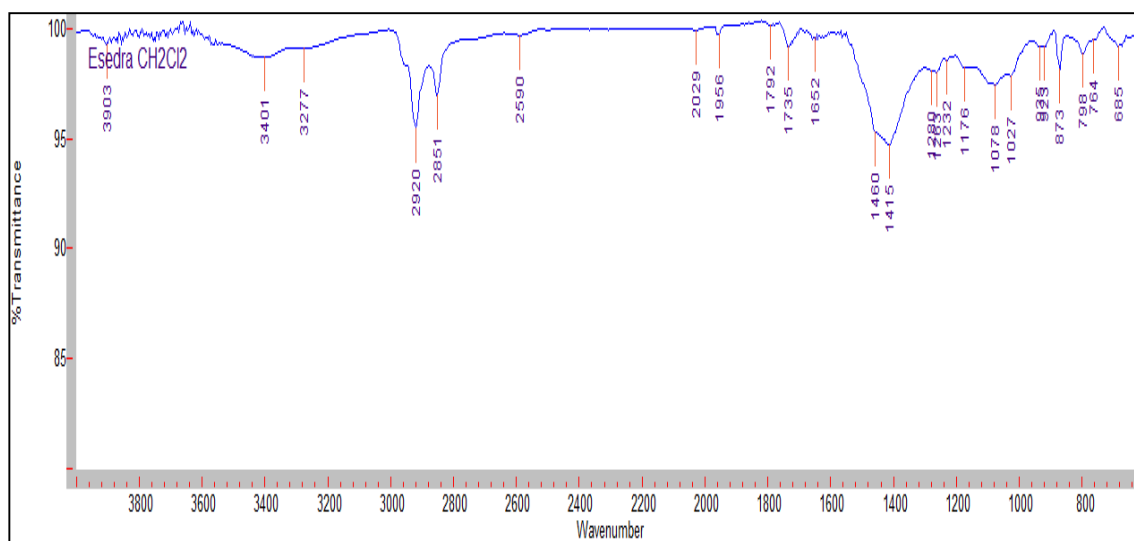


Figura 195 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Esedra con cloruro di metilene

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1792, 1415, 873 cm^{-1}

Quarzo: 1176, 1078, 798 cm^{-1}

Silicati: 1027 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2920, 2851, 2029, 1956, 1735, 1652, 1280, 1263, 764 cm^{-1}

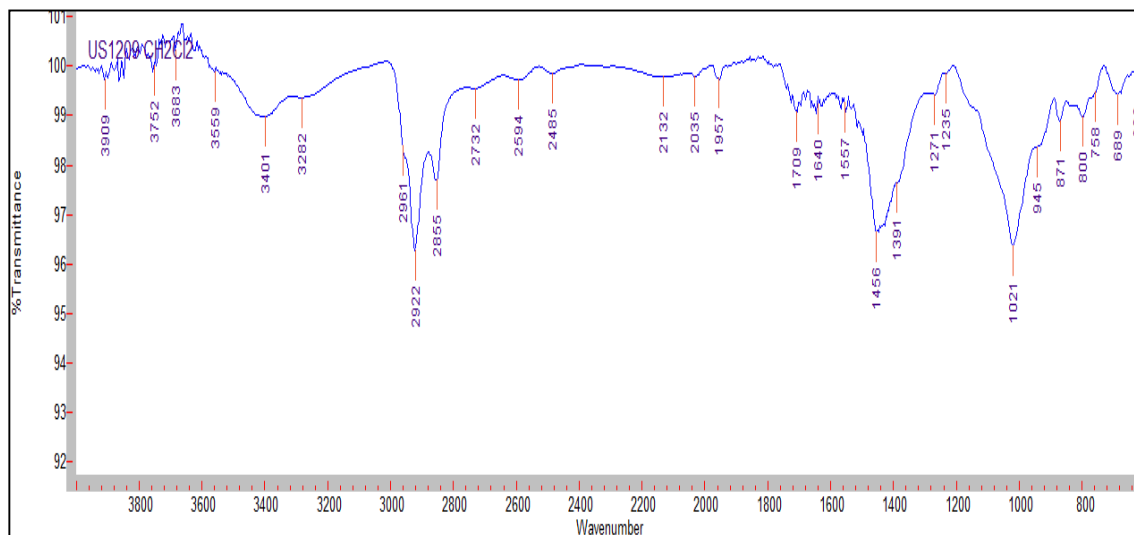


Figura 196 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione US1209 con cloruro di metilene

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1456, 871 cm^{-1}

Silicati: 1021 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2961, 2922, 2855, 1957, 1709, 1640, 1557, 1391, 1271, 1235 cm^{-1}

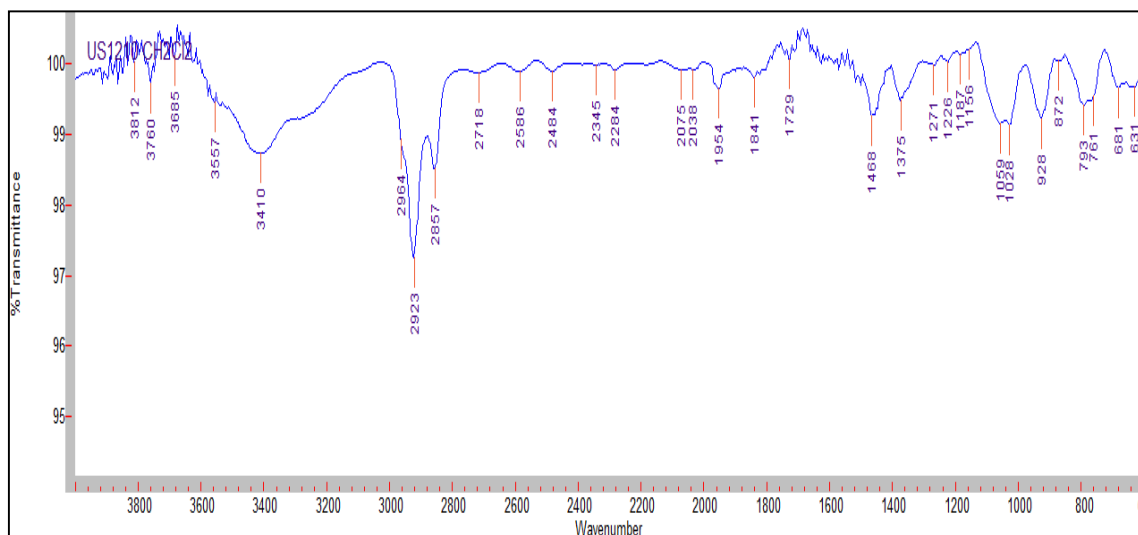


Figura 197 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione US1210 con cloruro di metilene
Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.
Bande di assorbimento di:
Calcite: 1468, 872 cm^{-1}
Quarzo: 1187, 1156, 1059, 793 cm^{-1}
Silicati: 1028 cm^{-1}
Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2964, 2923, 2857, 1954, 1841, 1729, 1652, 1375, 1271, 1226 cm^{-1}

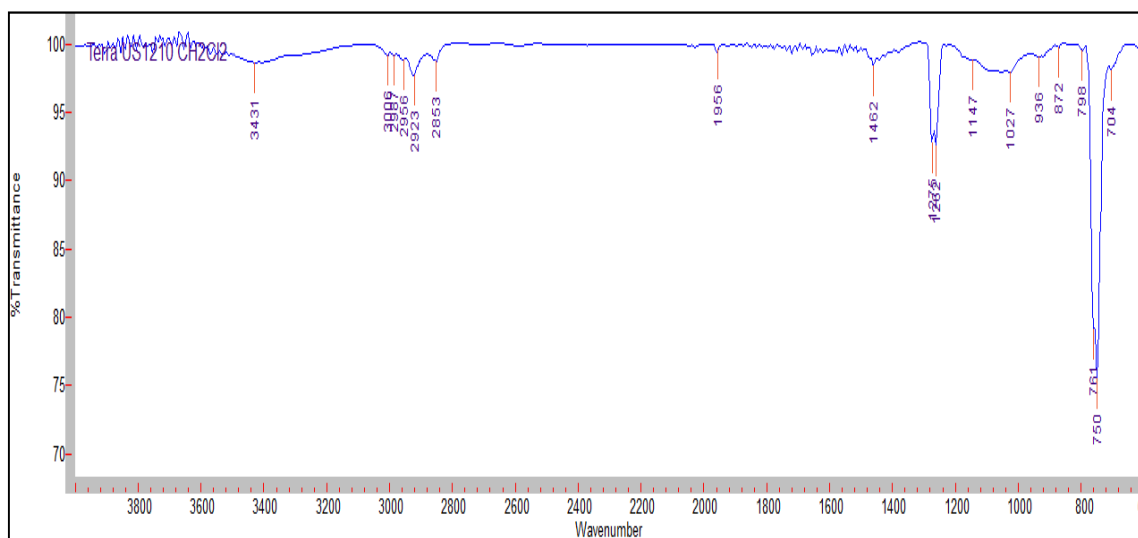


Figura 198 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Esedra con cloruro di metilene
Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.
Bande di assorbimento di:
Calcite: 1462, 872 cm^{-1}
Quarzo: 1147, 798 cm^{-1}
Silicati: 1027 cm^{-1}
Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2967, 2956, 2923, 2853, 1956, 1276, 1262 cm^{-1}

5.3.2.3 Estrazioni in cloroformio

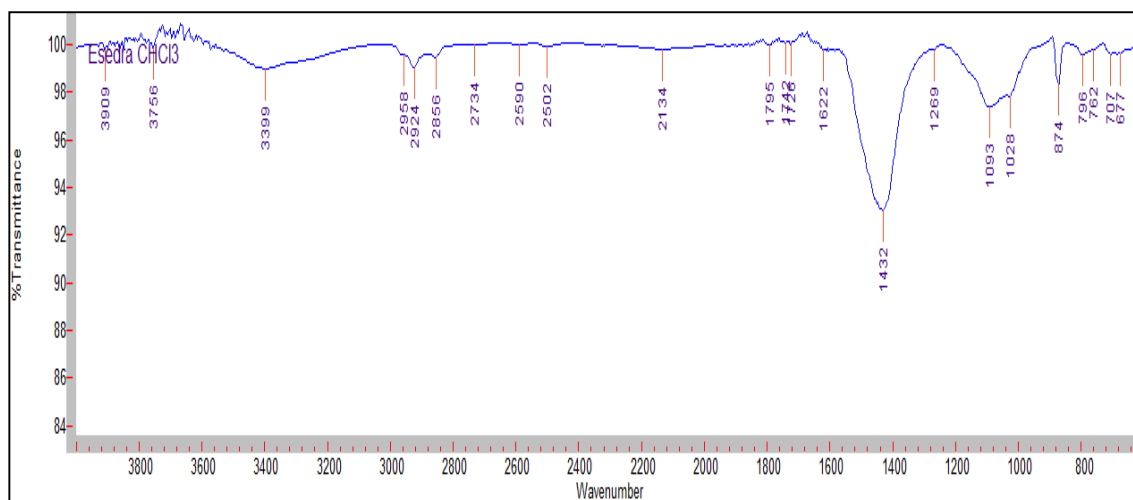


Figura 199 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Eshedra con cloroformio

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1795, 1432, 874 cm^{-1}

Quarzo: 1093, 796 cm^{-1}

Silicati: 1028 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2958, 2924, 2856, 1742, 1726, 1622, 1269 cm^{-1}

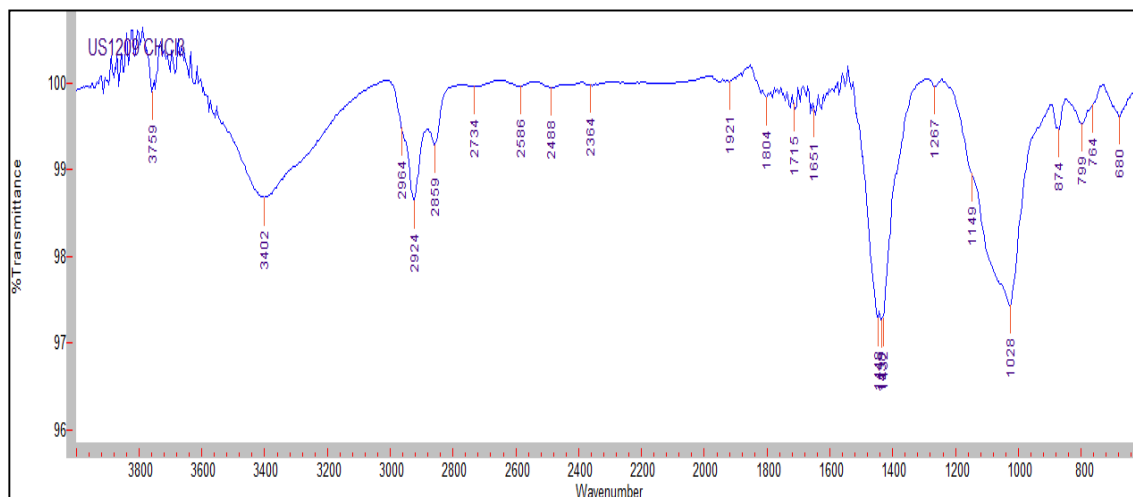


Figura 200 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione US1209 con cloroformio

alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1432, 874 cm^{-1}

Quarzo: 1149, 799 cm^{-1}

Silicati: 1028 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2964, 2924, 2859, 1921, 1715, 1651, 1267 cm^{-1}

5.3.2.4 Estrazioni in cloroformio-etanolo

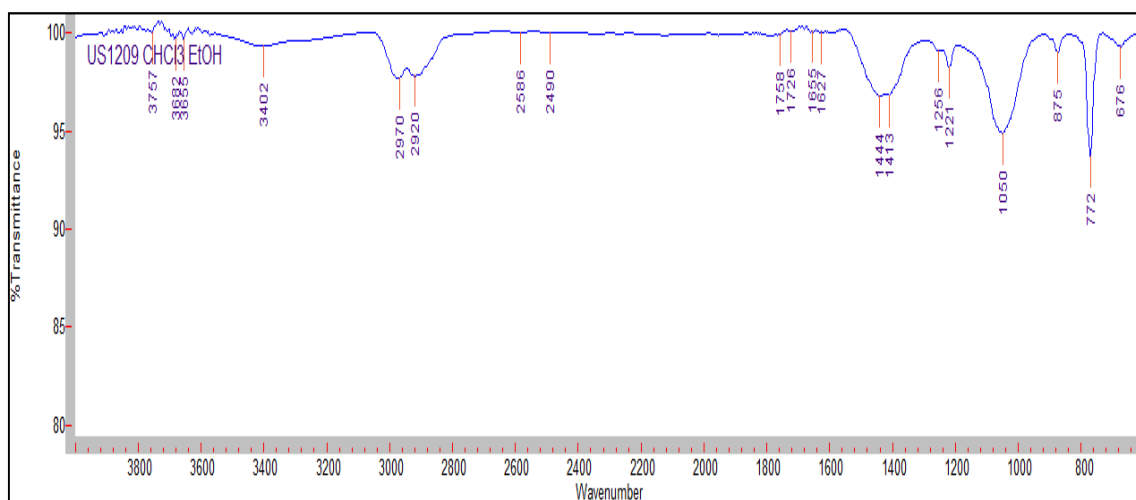


Figura 201 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione US1209 estratto con cloroformio etanolo 1:1

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1444, 875 cm^{-1}

Silicati: 1050 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2970, 2920, 1758, 1726, 1655, 1627, 1256, 1221 cm^{-1}

Il picco a 772 cm^{-1} è relativo al solvente

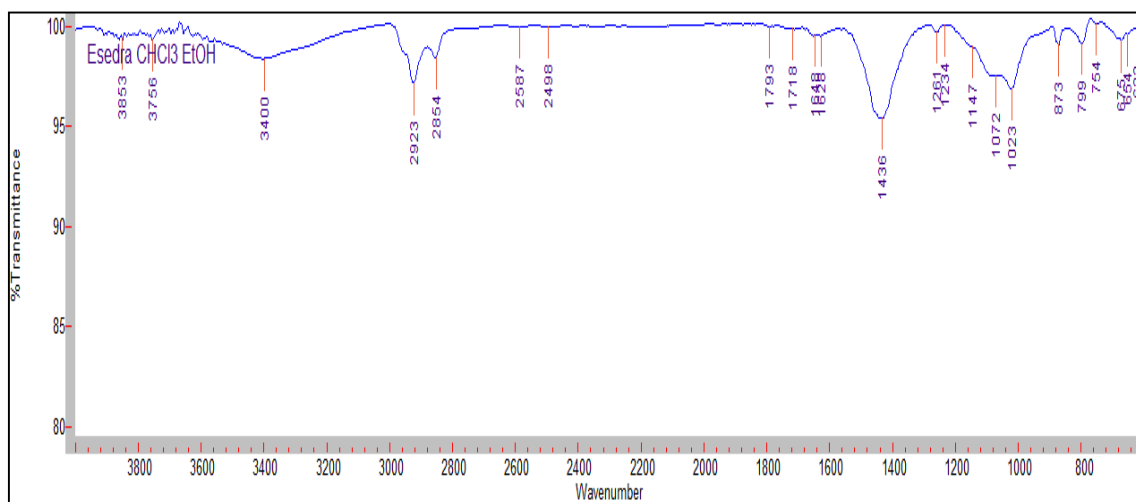


Figura 202 – Spettro FTIR in trasmissione del residuo ottenuto dopo estrazione del campione Esedra con cloroformio etanolo 1:1

Alcuni dei picchi presenti sono riconducibili a componenti inorganici del campione, rimasti accidentalmente nell'estratto.

Bande di assorbimento di:

Calcite: 1793, 1436, 873 cm^{-1}

Quarzo: 1147, 1072, 799 cm^{-1}

Silicati: 1023 cm^{-1}

Vengono di seguito attribuiti alla sostanza organica solo i picchi sicuramente non riferibili alla componente inorganica: 2923, 2854, 1648, 1628, 1261, 754 cm^{-1}

5.4 APPENDICE

BARADELLO

5.4.1 Diffrazione di Raggi X

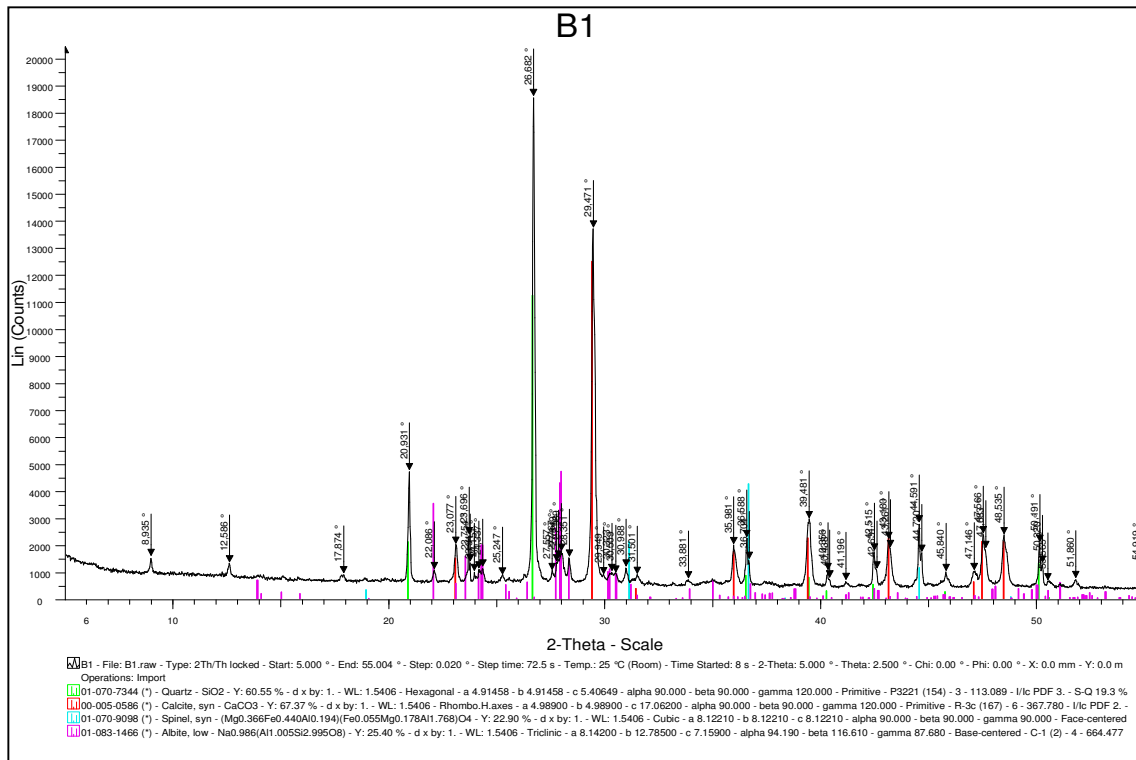


Figura 203 – Diffratogramma del campione B1

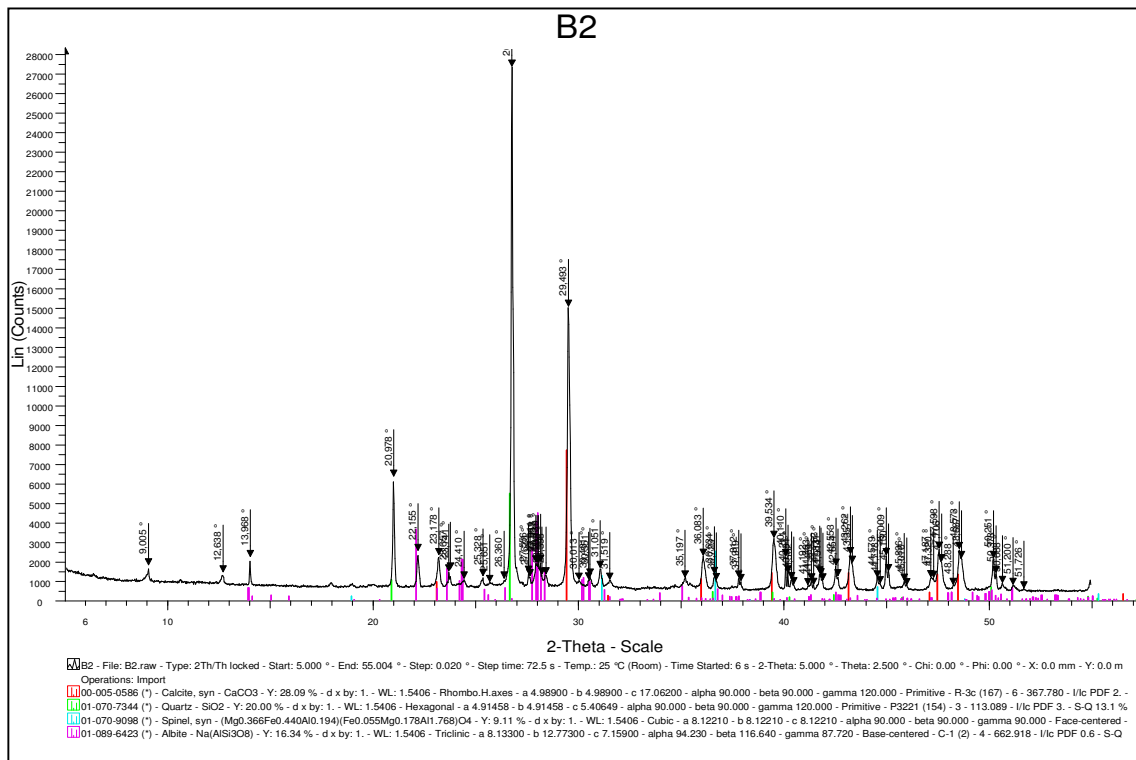


Figura 204 – Diffratogramma del campione B2

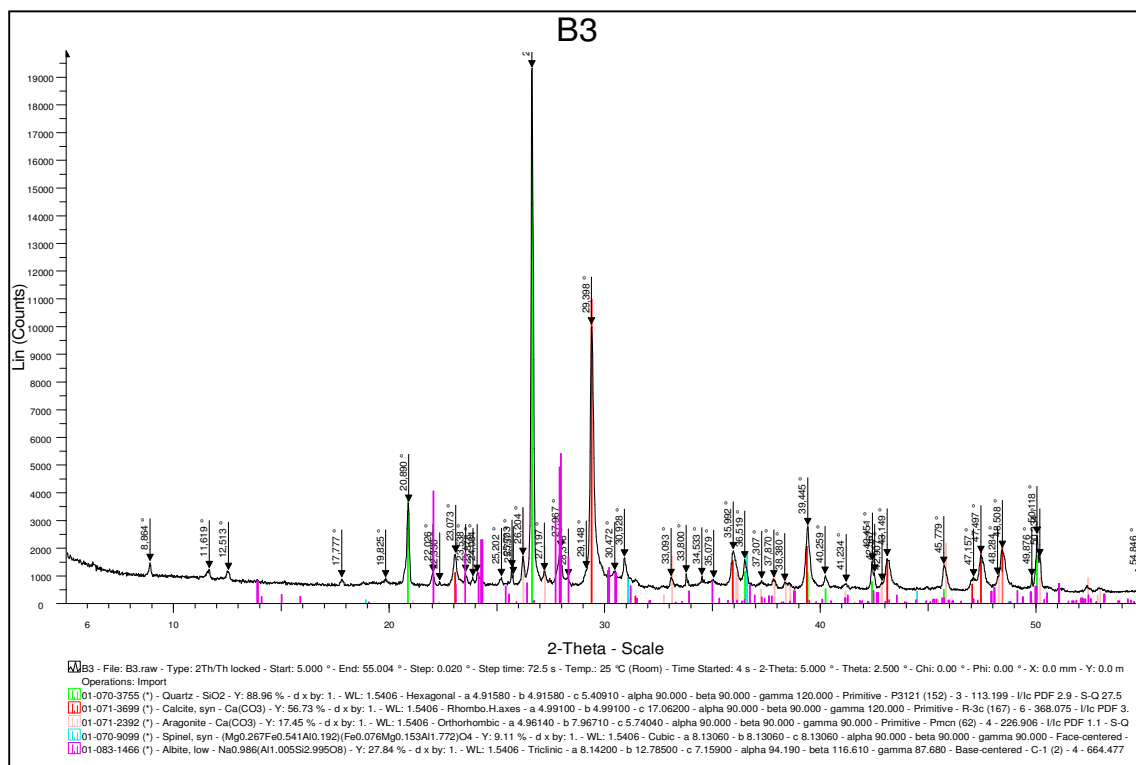


Figura 205 – Diffratogramma del campione B3

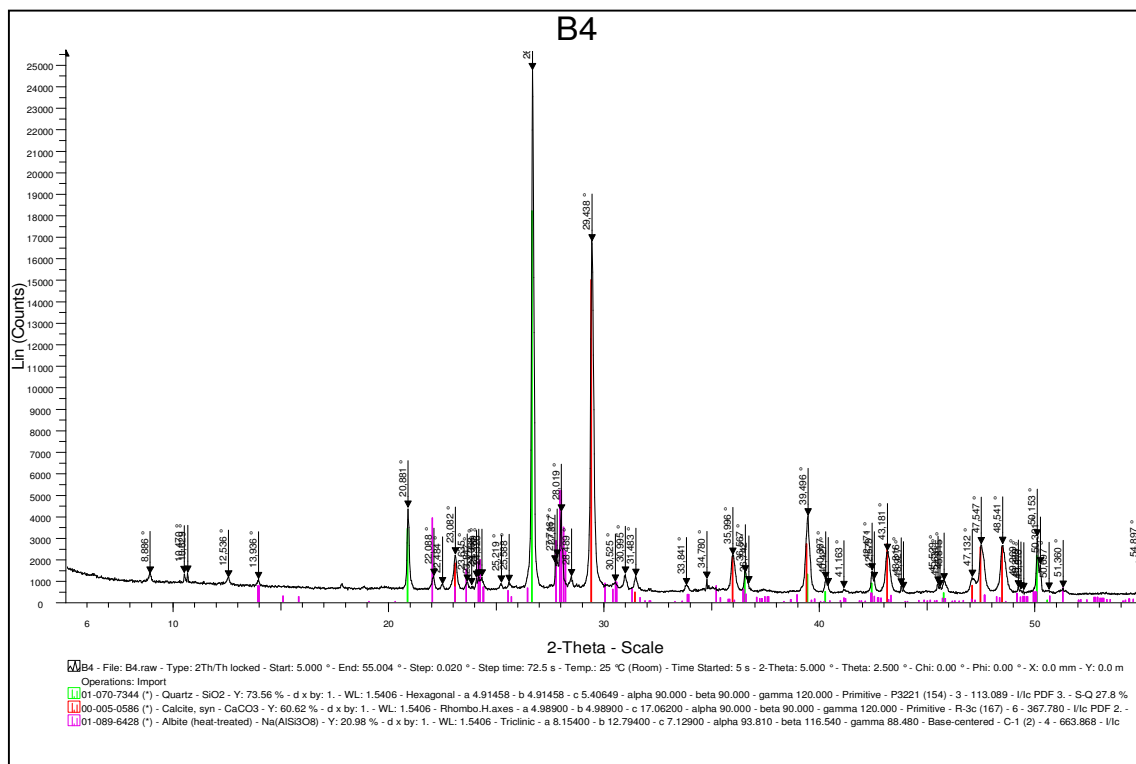


Figura 206 – Diffratogramma del campione B4

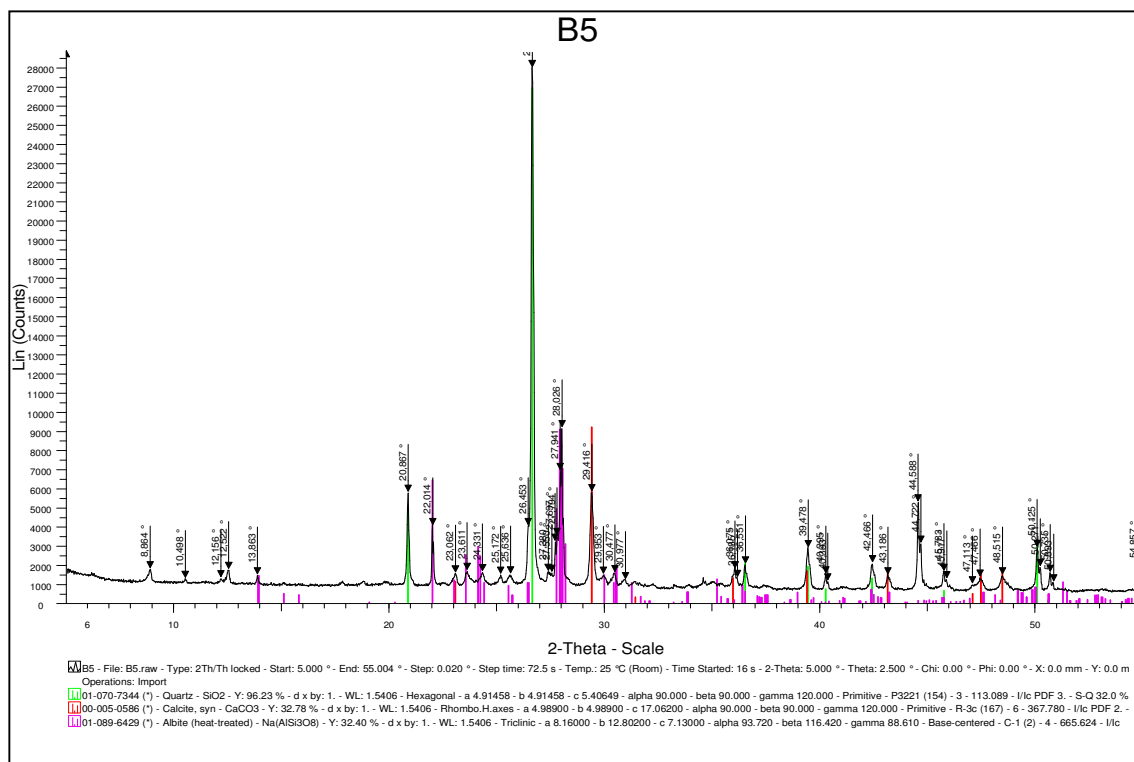


Figura 207 – Diffratogramma del campione B5

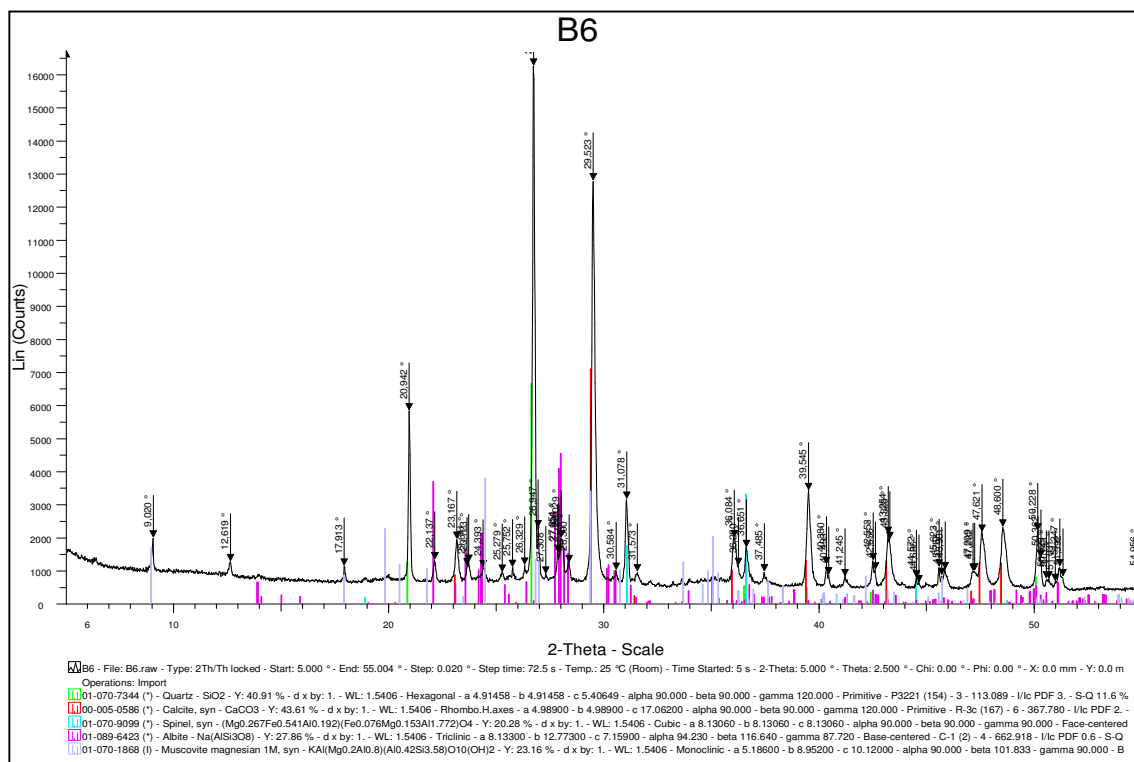


Figura 208 – Diffratogramma del campione B6

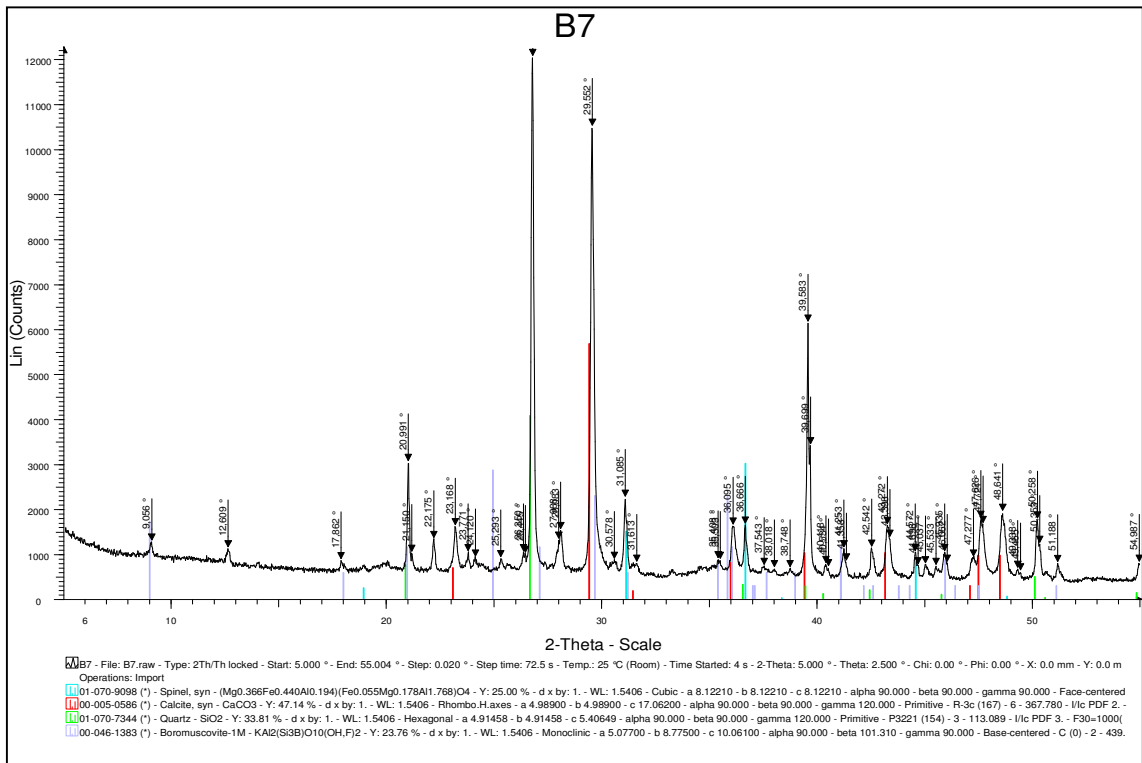


Figura 209 – Diffrattogramma del campione B7

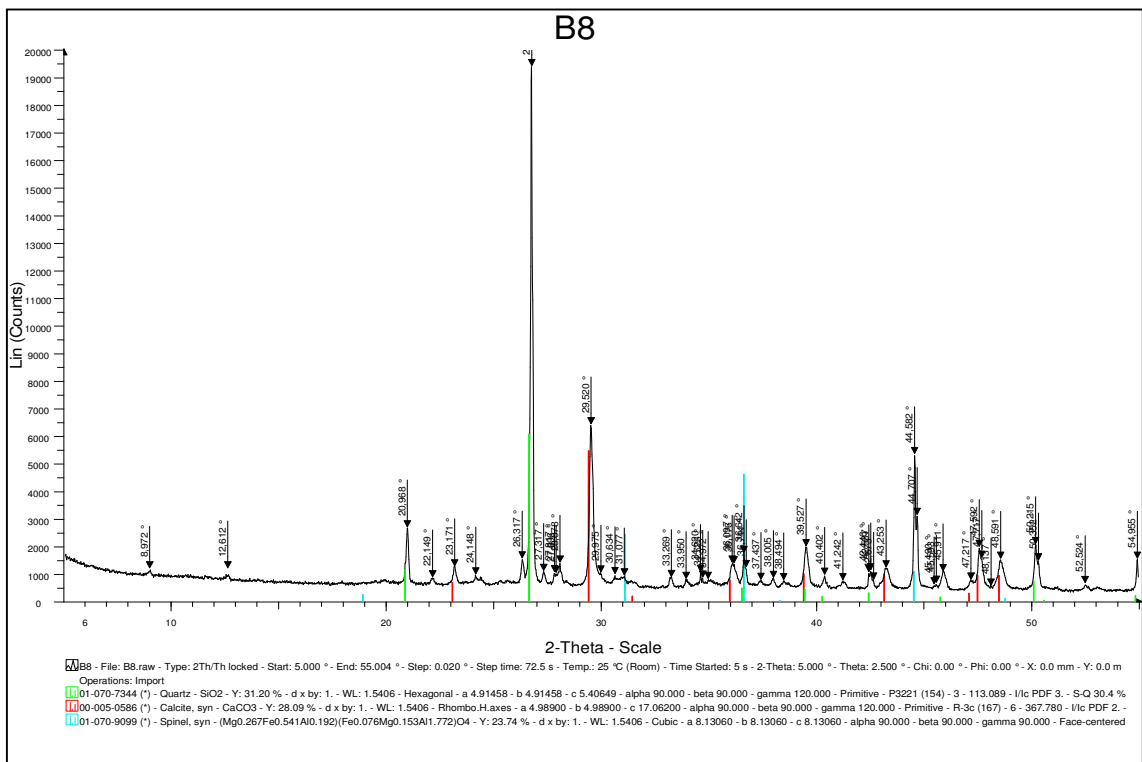


Figura 210 – Diffrattogramma del campione B8

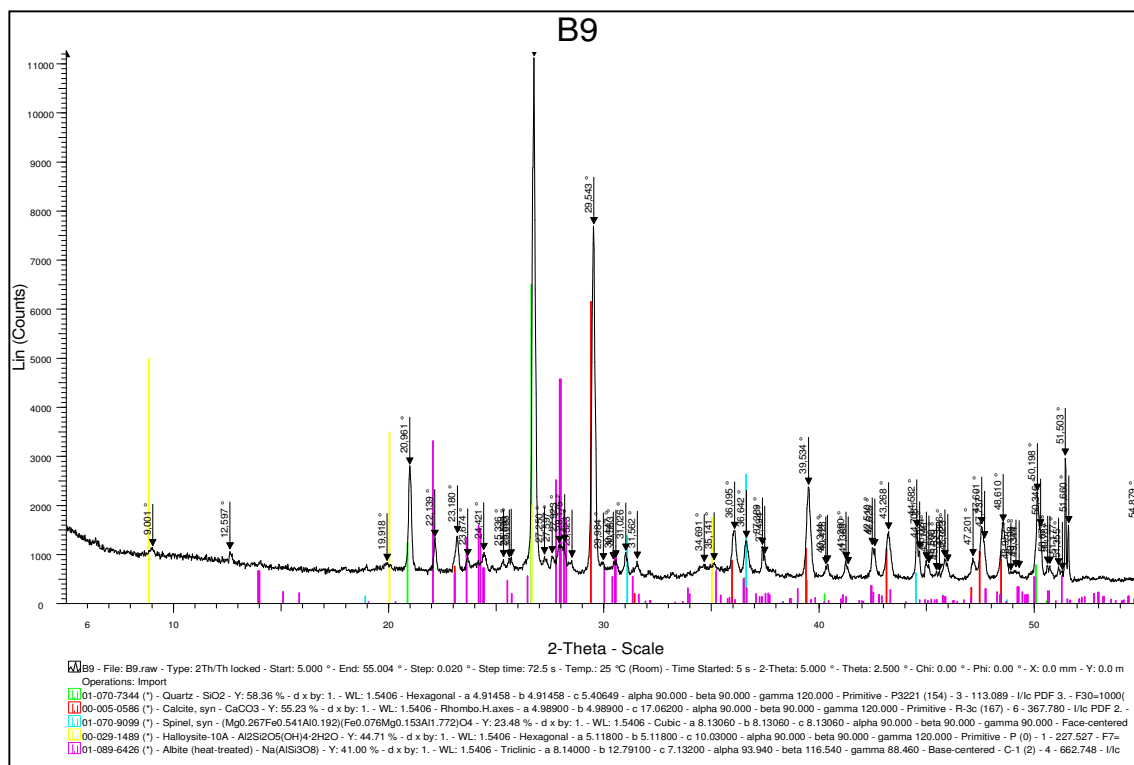


Figura 211 – Diffrattogramma del campione B9

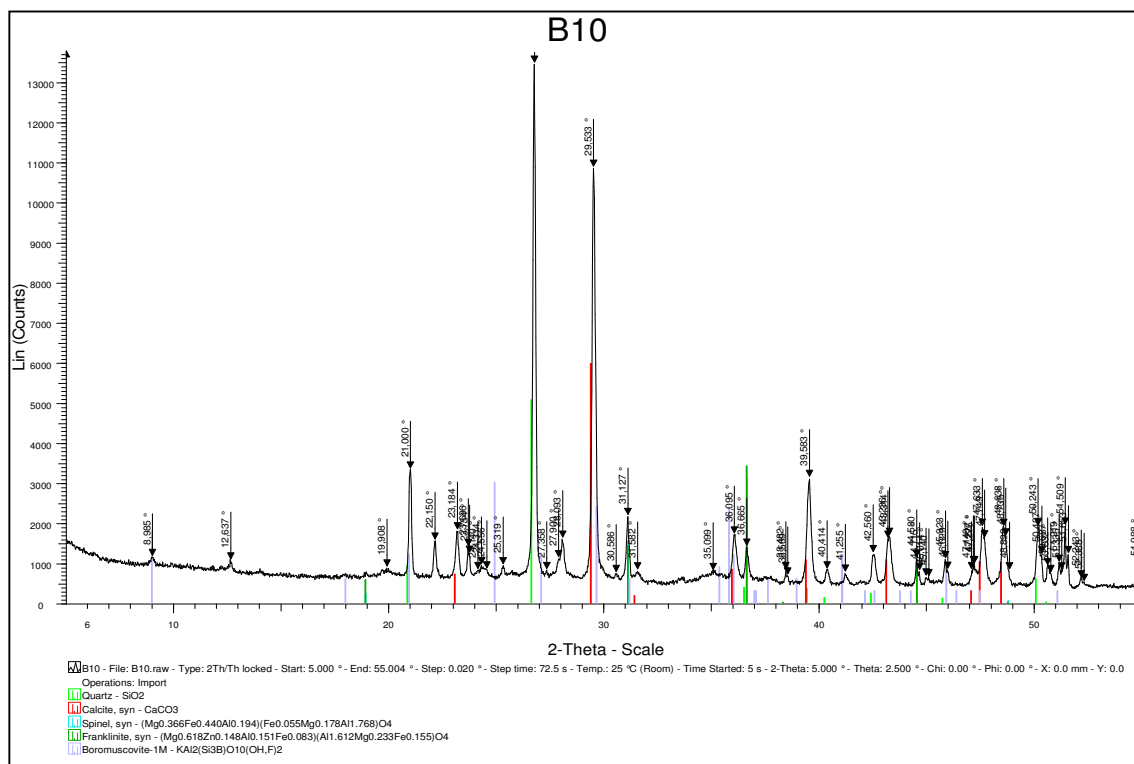


Figura 212 – Diffrattogramma del campione B10

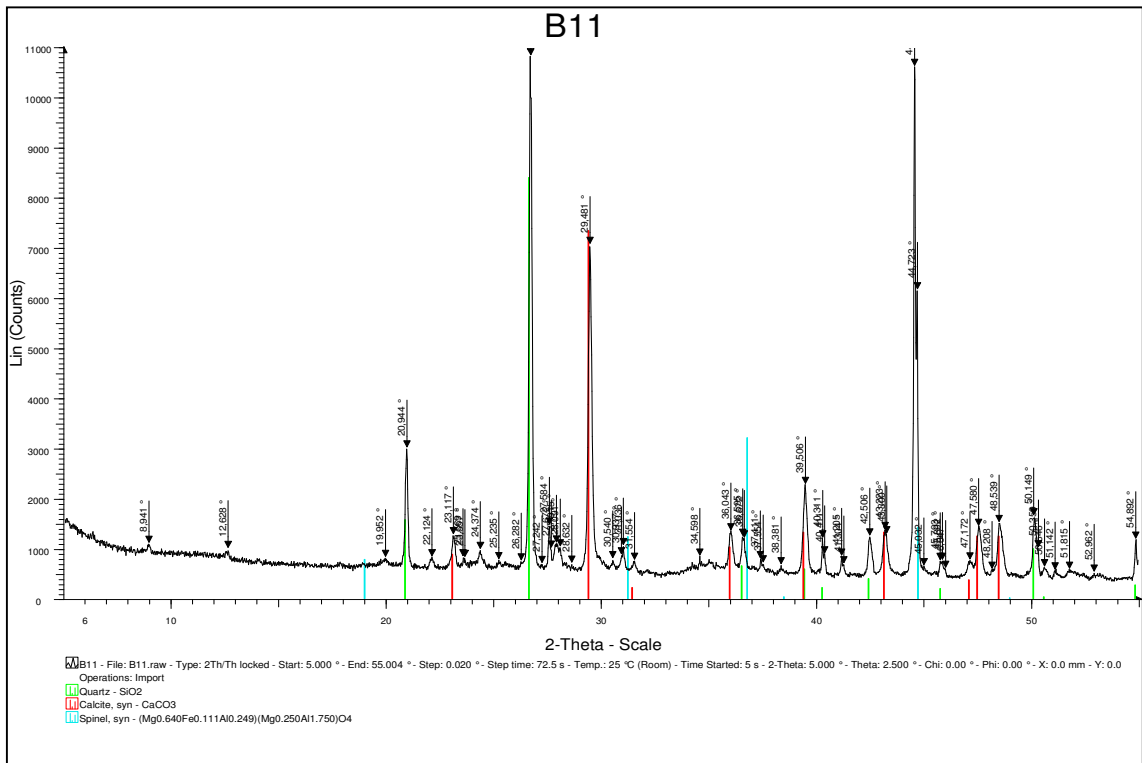


Figura 213 – Diffrattogramma del campione B11

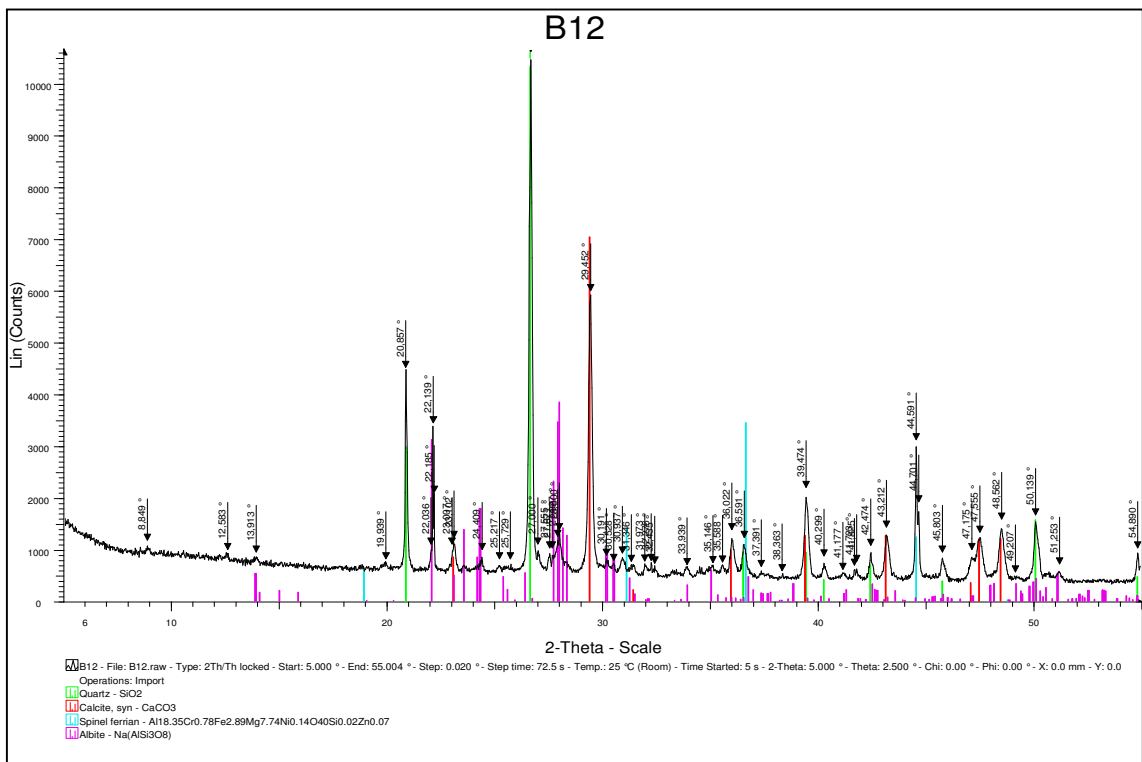


Figura 214 – Diffrattogramma del campione B12

5.4.2 Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier

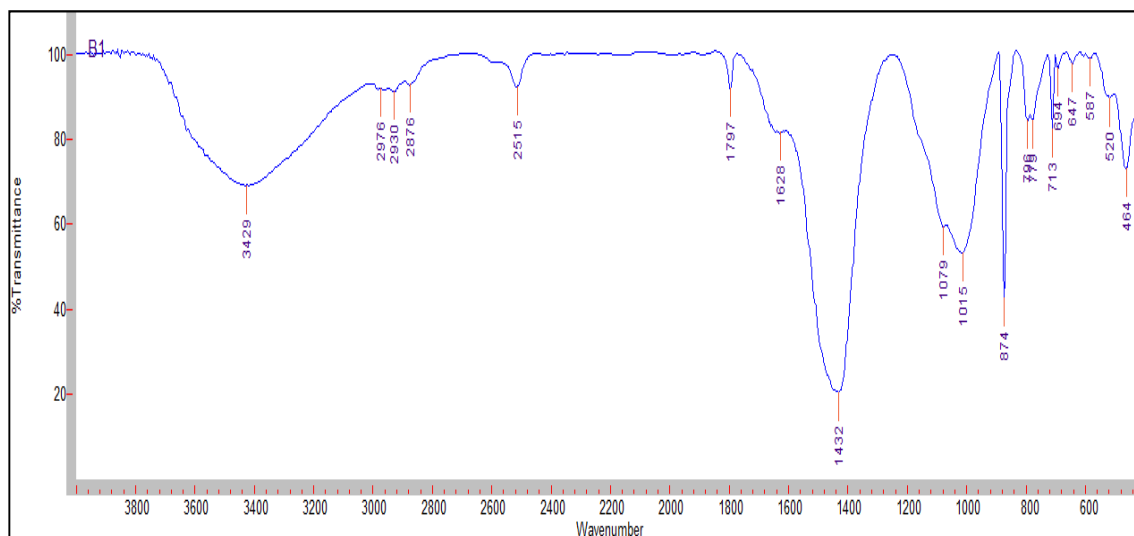


Figura 215 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B1 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1797, 1432, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1079, 796, 778, 694, 520, 464 cm^{-1}

silicati: 1015, 647, 587 cm^{-1}

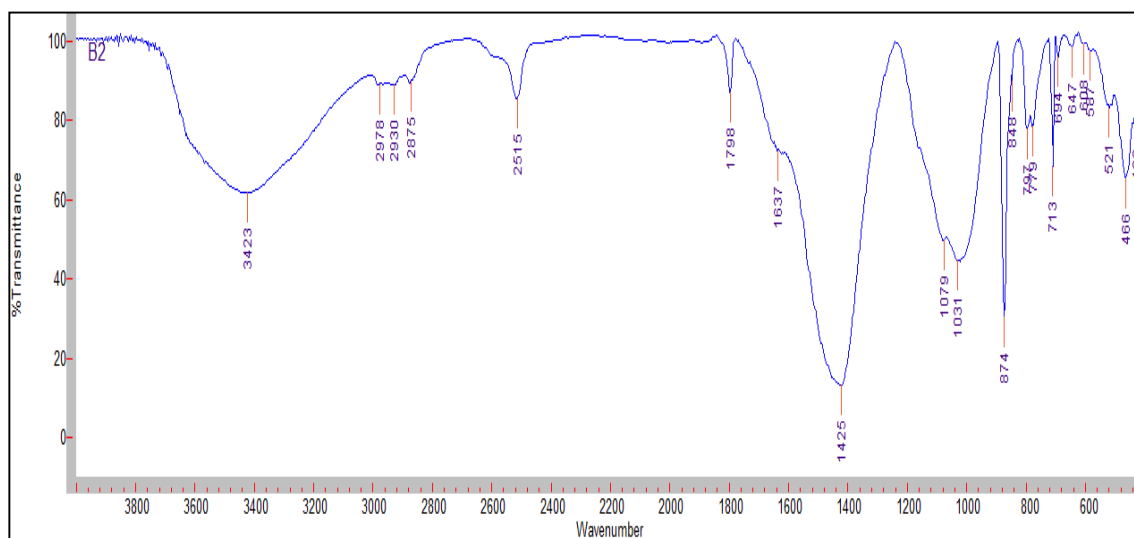


Figura 216 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B2 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1798, 1425, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1079, 797, 779, 694, 521, 466 cm^{-1}

silicati: 1031, 647, 587 cm^{-1}

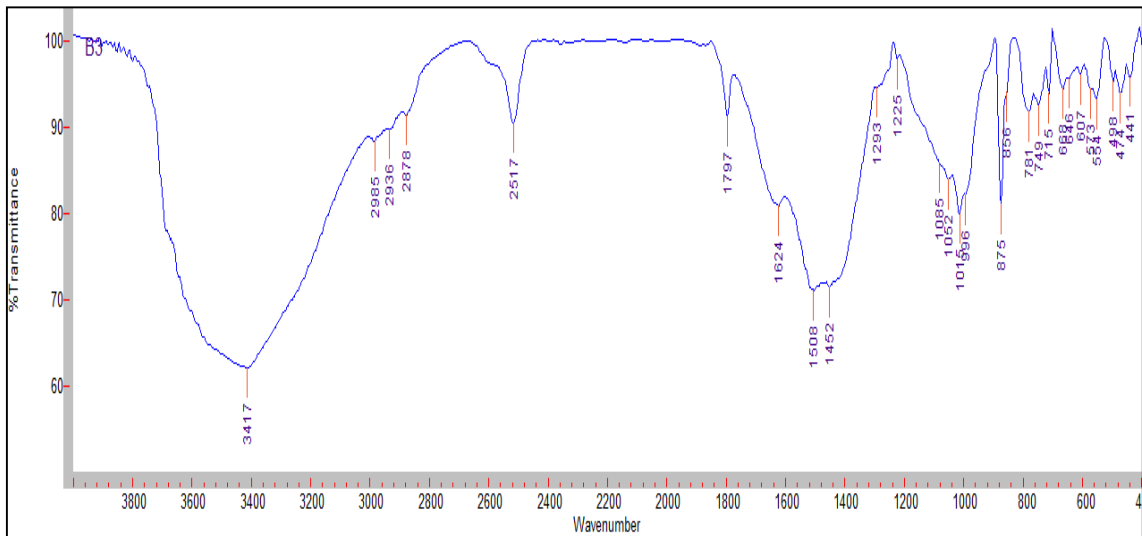


Figura 217 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B3 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2517, 1797, 1452, 875, 715 cm^{-1}

silicati: 1085, 1052, 1015, 996, 646, 573 cm^{-1}

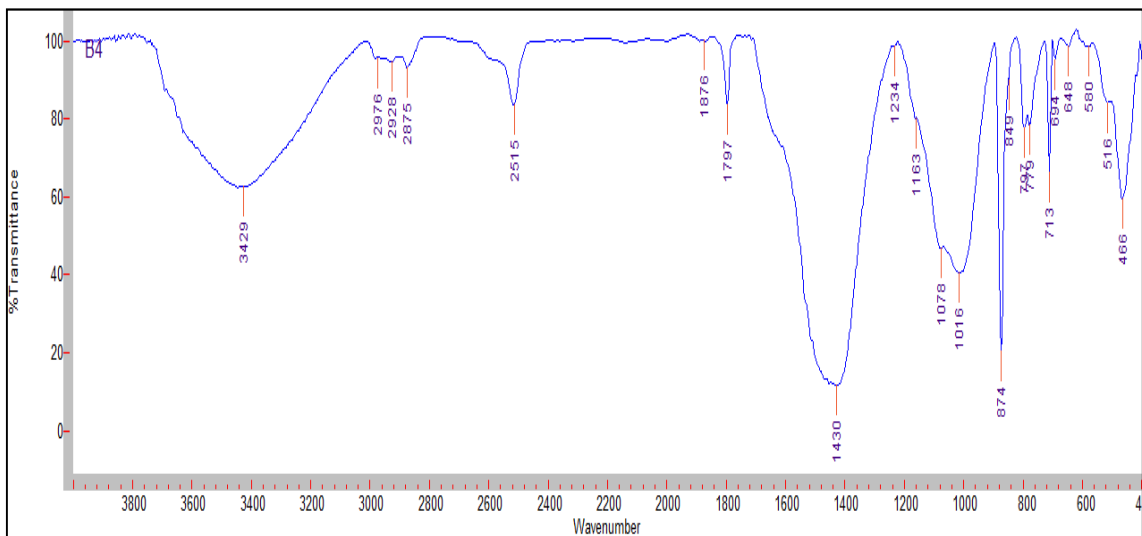


Figura 218 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B4 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1797, 1430, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1078, 797, 779, 694, 516, 466 cm^{-1}

silicati: 1016, 648, 580 cm^{-1}

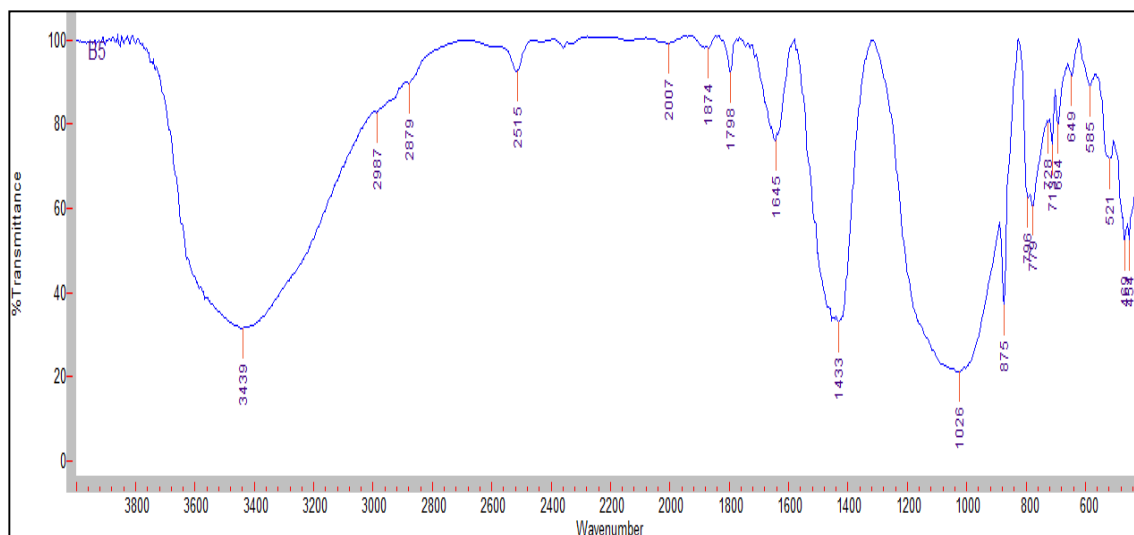


Figura 219 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B5

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1798, 1433, 875, 713 cm^{-1}

quarzo: 1026, 796, 779, 694, 521, 469 cm^{-1}

silicati: 1026, 649, 585 cm^{-1}

sostanza organica: 2987, 2879, 1645 cm^{-1}

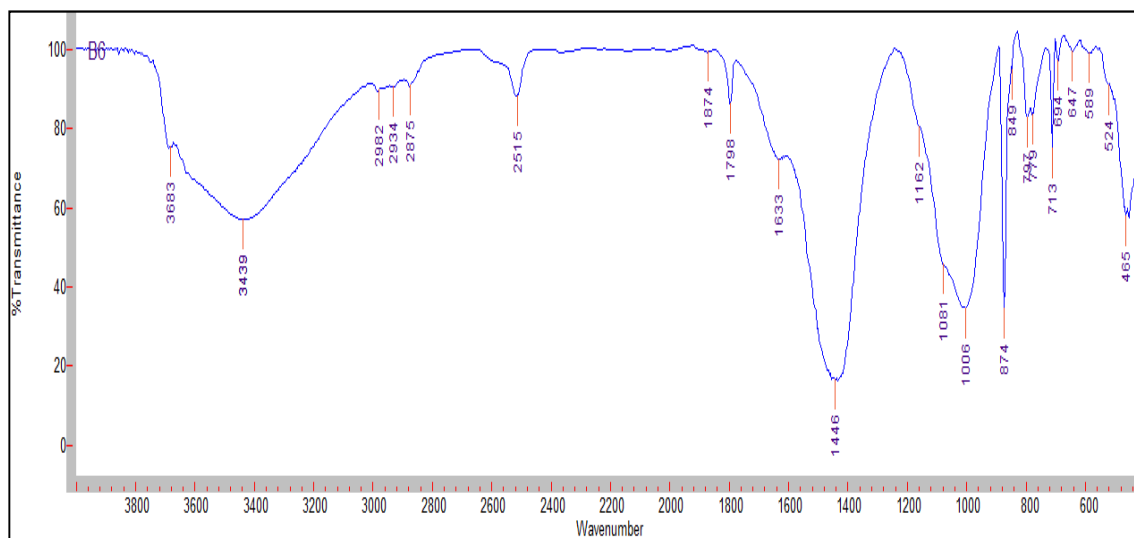


Figura 220 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B6 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1798, 1446, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1162, 1081, 797, 779, 694, 524, 465 cm^{-1}

silicati: 1006, 647, 589 cm^{-1}

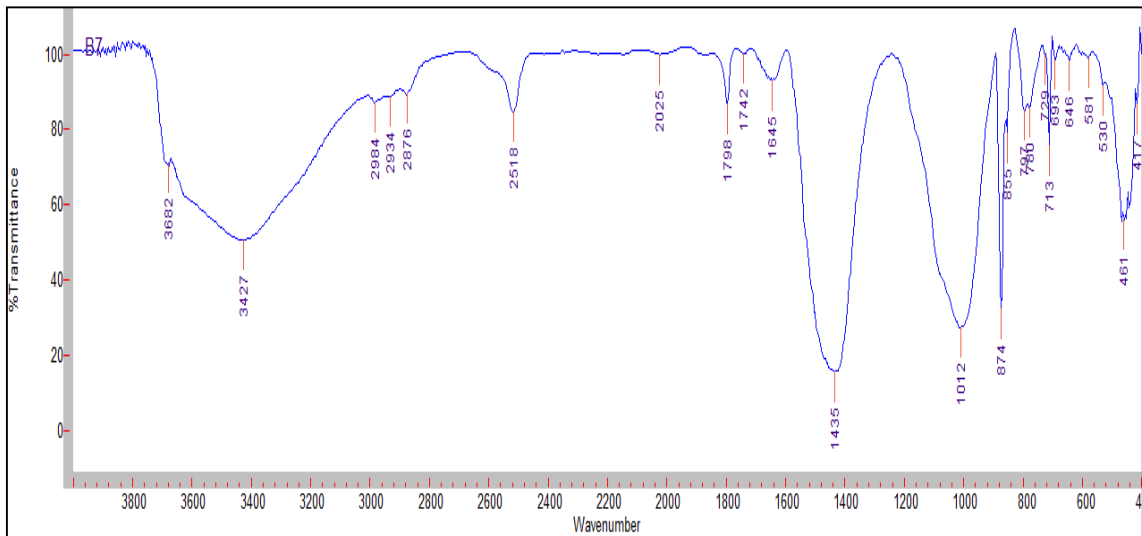


Figura 221 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B7 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2518, 1798, 1435, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 797, 780, 693, 530, 461 cm^{-1}

silicati: 1012, 646, 581 cm^{-1}

sostanza organica: 2984, 2934, 2876, 1742, 1645 cm^{-1}

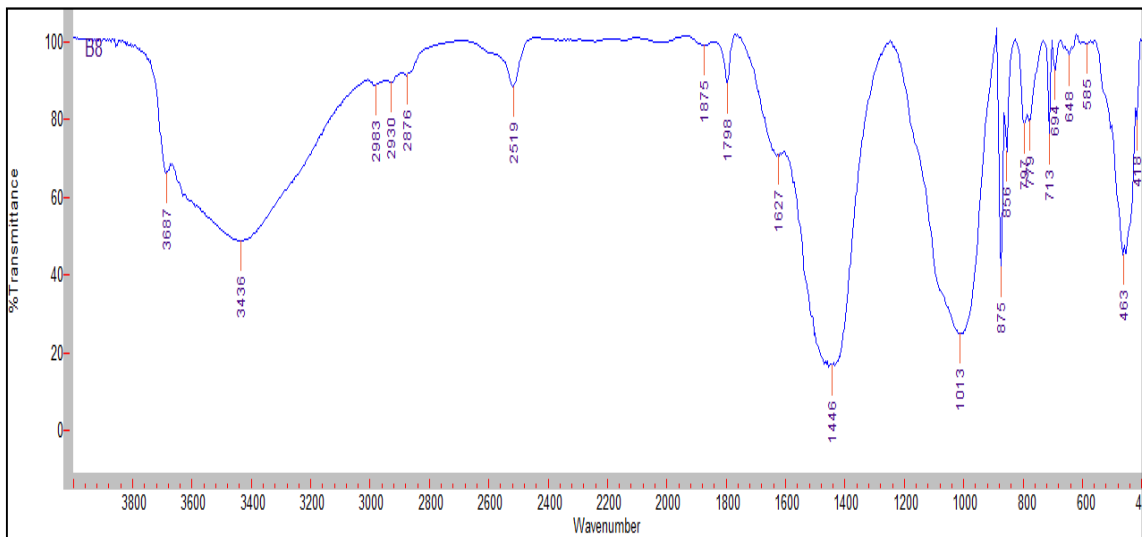


Figura 222 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B8 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2519, 1798, 1446, 875, 713 cm^{-1}

quarzo: 797, 779, 694, 463 cm^{-1}

silicati: 1013, 648, 585 cm^{-1}

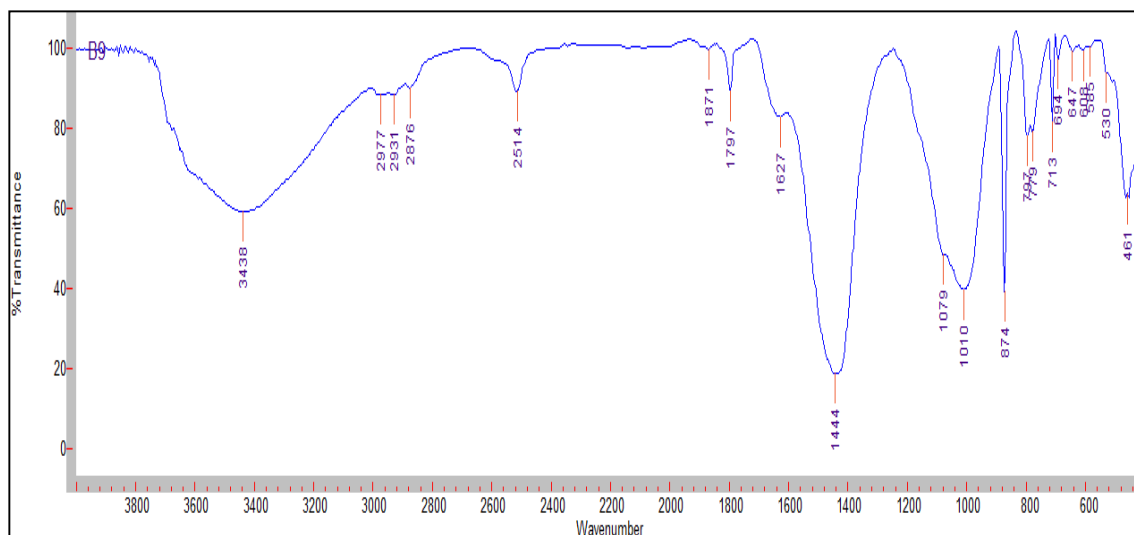


Figura 223 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B9 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1797, 1444, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1079, 797, 779, 694, 530, 461 cm^{-1}

silicati: 1010, 647, 585 cm^{-1}

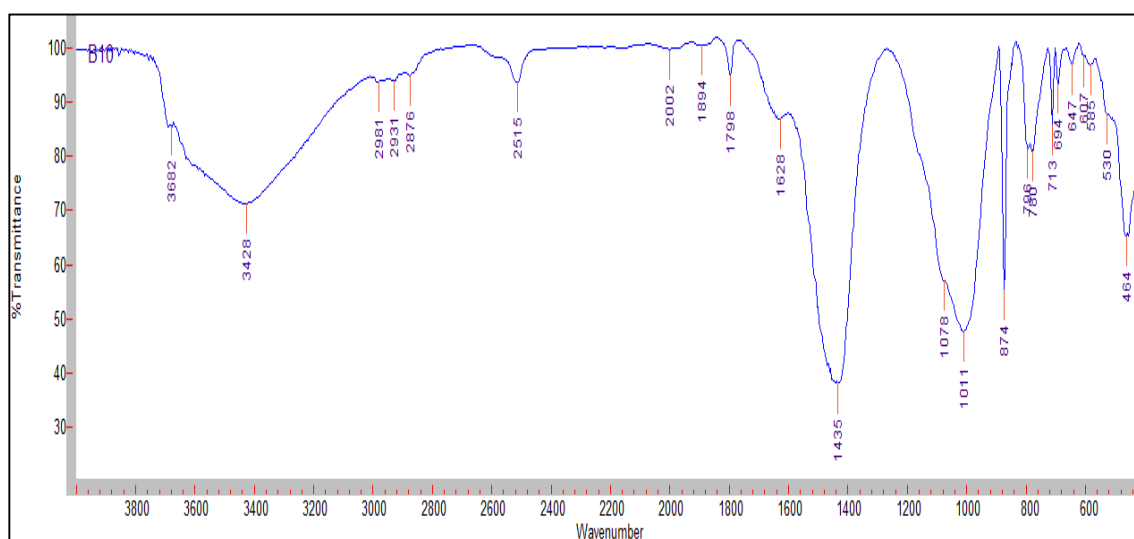


Figura 224 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B10 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1798, 1435, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1078, 796, 780, 694, 530, 464 cm^{-1}

silicati: 1011, 647, 585 cm^{-1}

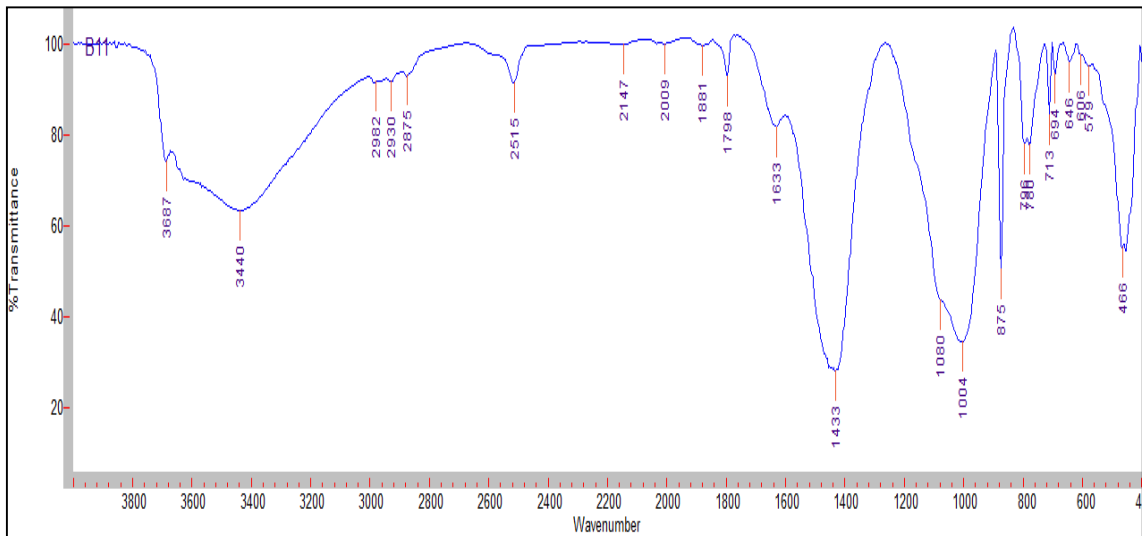


Figura 225 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B11 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1798, 1433, 875, 713 cm^{-1}

quarzo: 1080, 796, 780, 694, 466 cm^{-1}

silicati: 1004, 646, 579 cm^{-1}

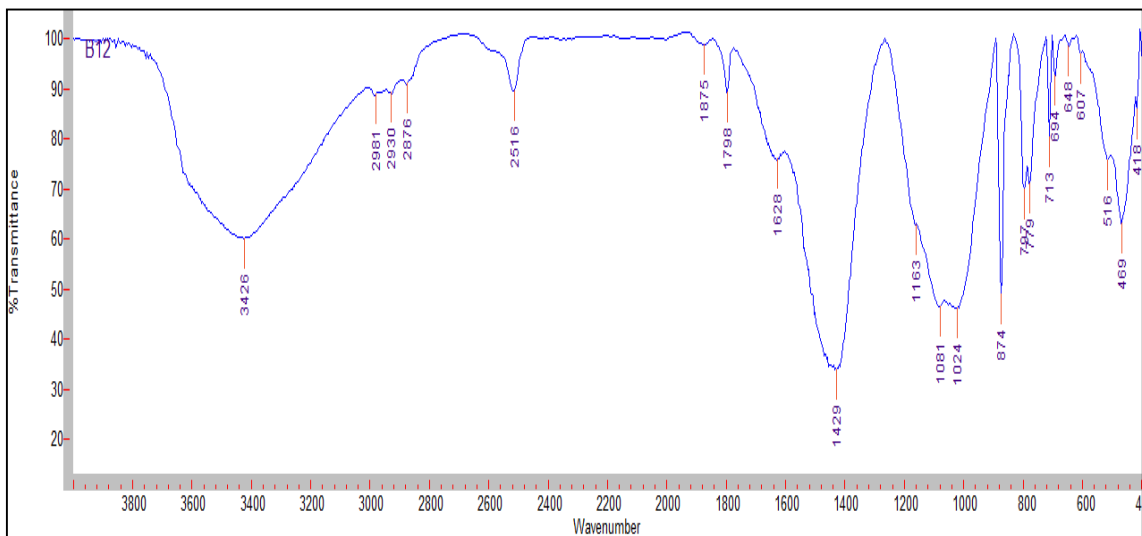


Figura 226 – Spettro FTIR in trasmissione del campione B12 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2516, 1798, 1429, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1163, 1081, 797, 779, 694, 516, 469 cm^{-1}

silicati: 1024, 648 cm^{-1}

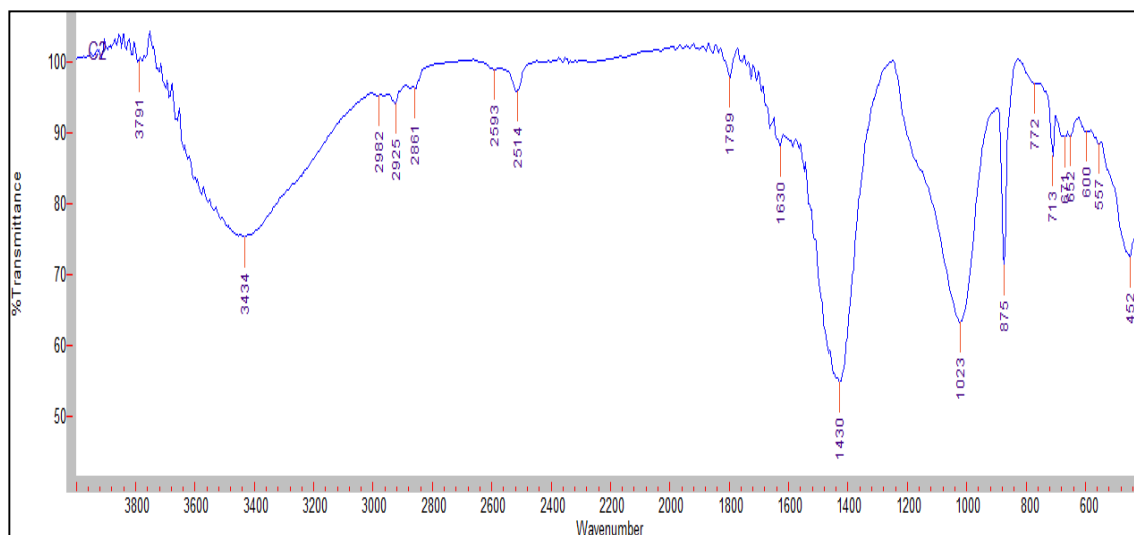


Figura 227 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C2 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1799, 1430, 875, 713 cm^{-1}

silicati: 3791, 1023, 652, 452 cm^{-1}

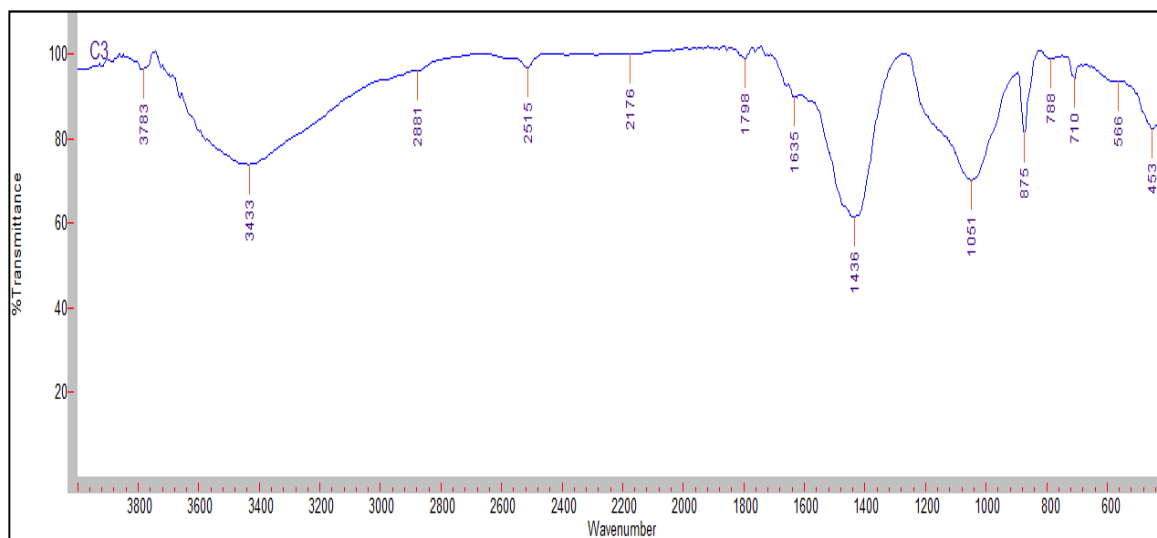


Figura 228 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C3

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1798, 1436, 875, 710 cm^{-1}

silicati: 3783, 1051, 768, 566, 453 cm^{-1}

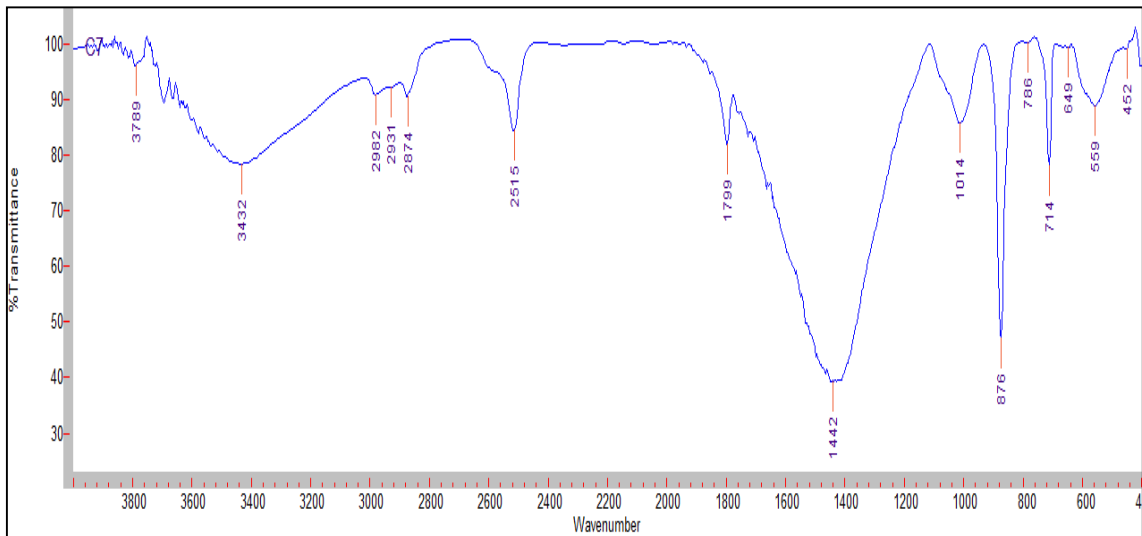


Figura 229 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C7 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1799, 1442, 876, 714 cm^{-1}

silicati: 3789, 1014, 649, 559 cm^{-1}

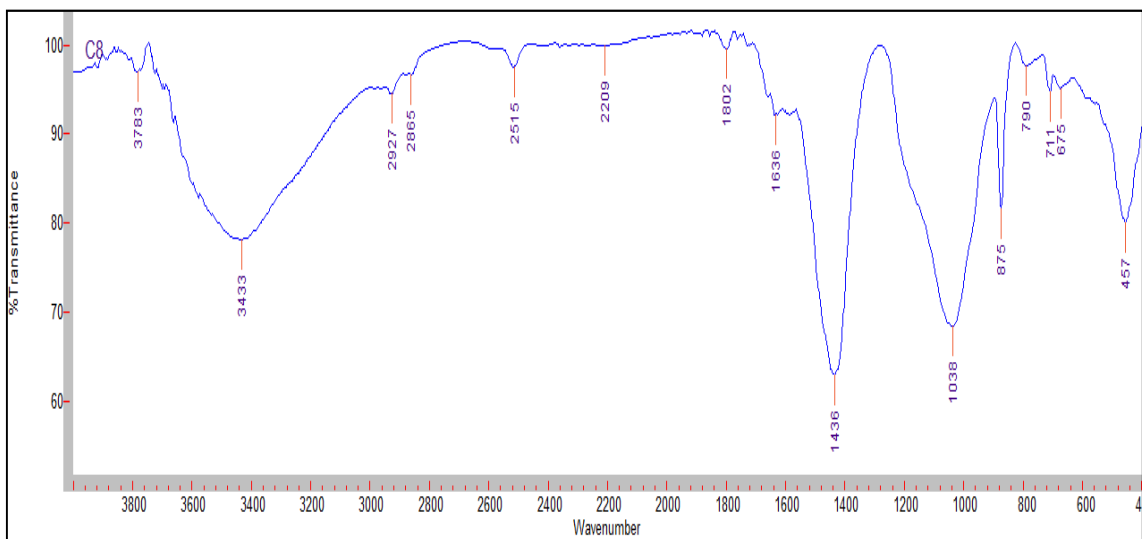


Figura 230 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C8 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1436, 875, 711 cm^{-1}

silicati: 3783, 1038, 675, 457 cm^{-1}

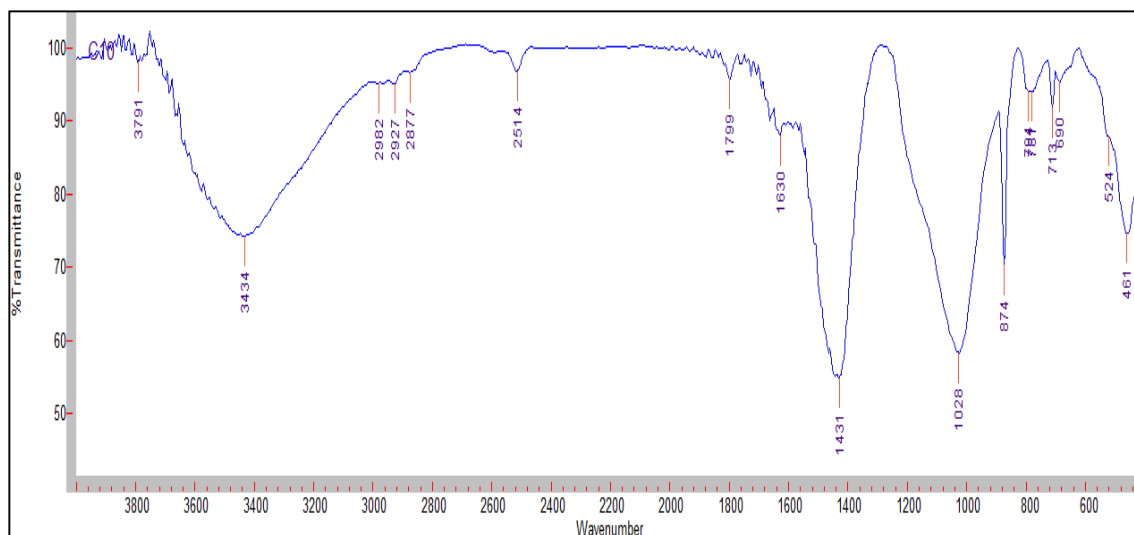


Figura 231 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C10 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1799, 1431, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 794, 781, 690, 524, 461 cm^{-1}

silicati: 3791, 1028 cm^{-1}

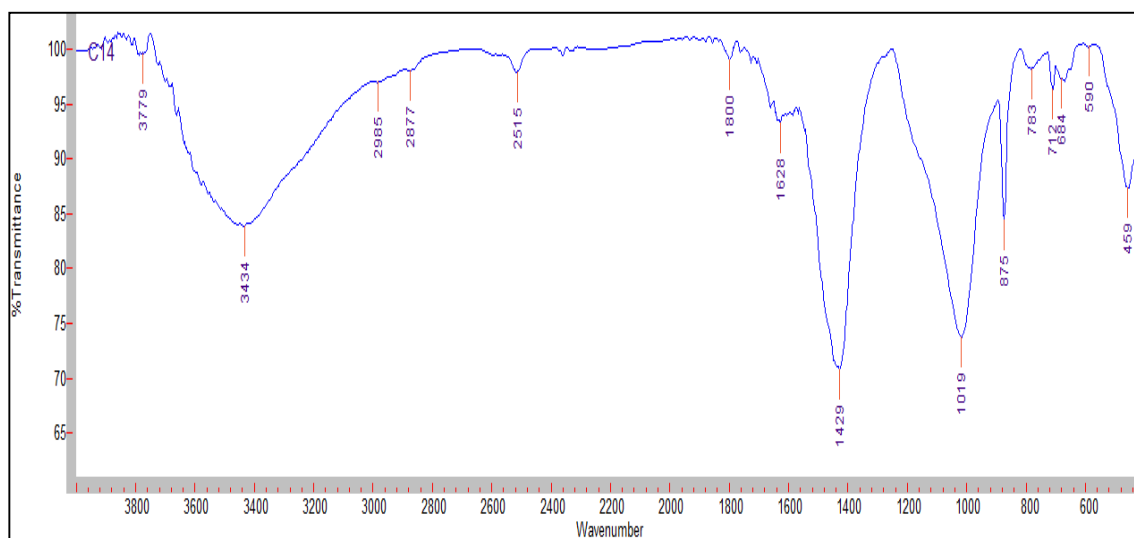


Figura 232 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C14 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1800, 1429, 875, 712 cm^{-1}

silicati: 3779, 1019, 684, 590, 459 cm^{-1}

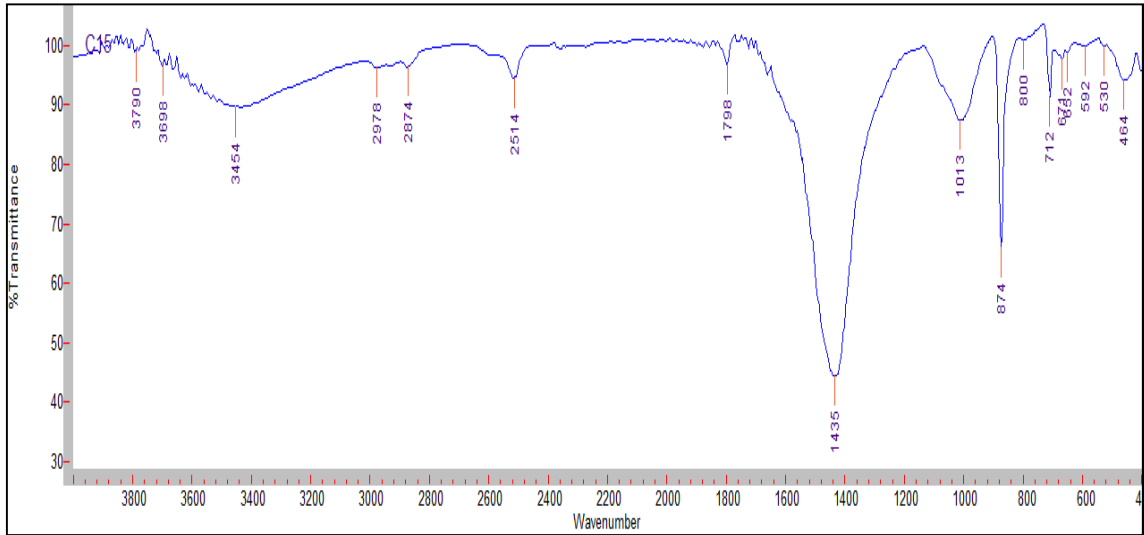


Figura 233 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C15 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1798, 1435, 874, 712 cm^{-1}

silicati: 3790, 1013, 671, 652, 464 cm^{-1}

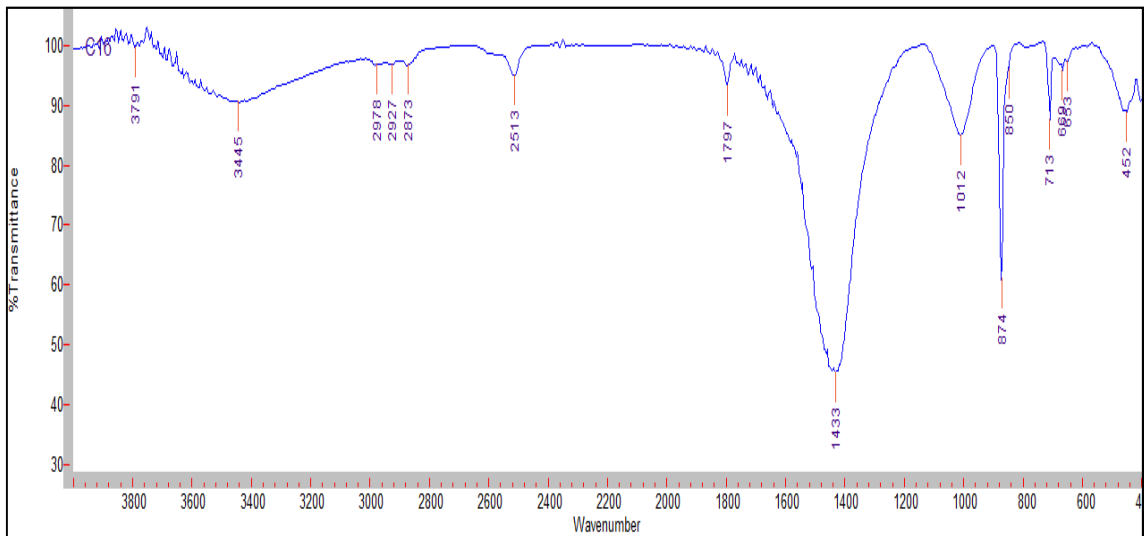


Figura 234 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C16 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2513, 1797, 1433, 874, 713 cm^{-1}

silicati: 3791, 1012, 650, 452 cm^{-1}

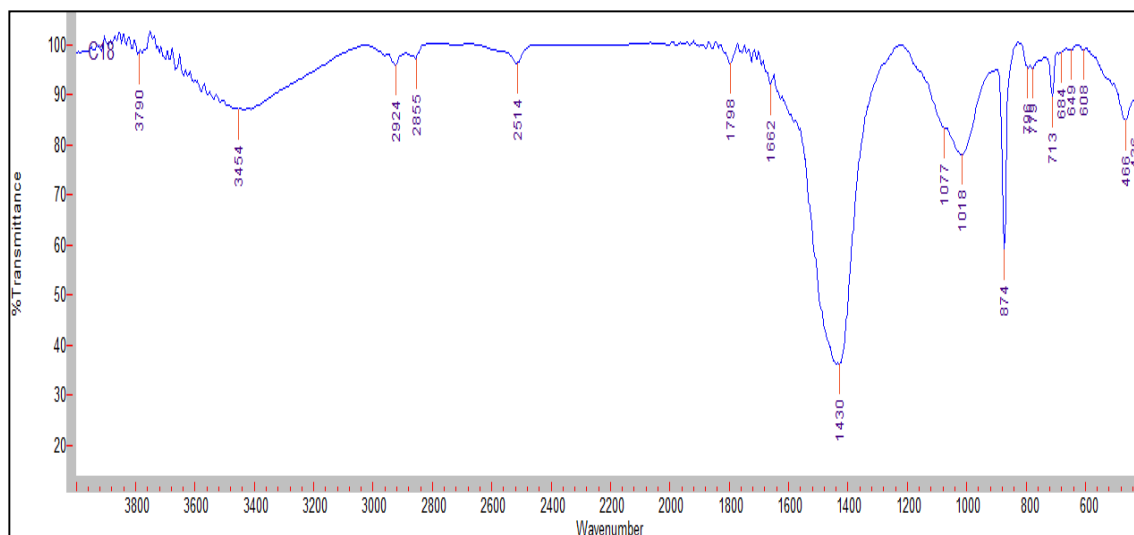


Figura 235 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C18 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1798, 1430, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 1077, 796, 779, 466 cm^{-1}

silicati: 3790, 1018, 649 cm^{-1}

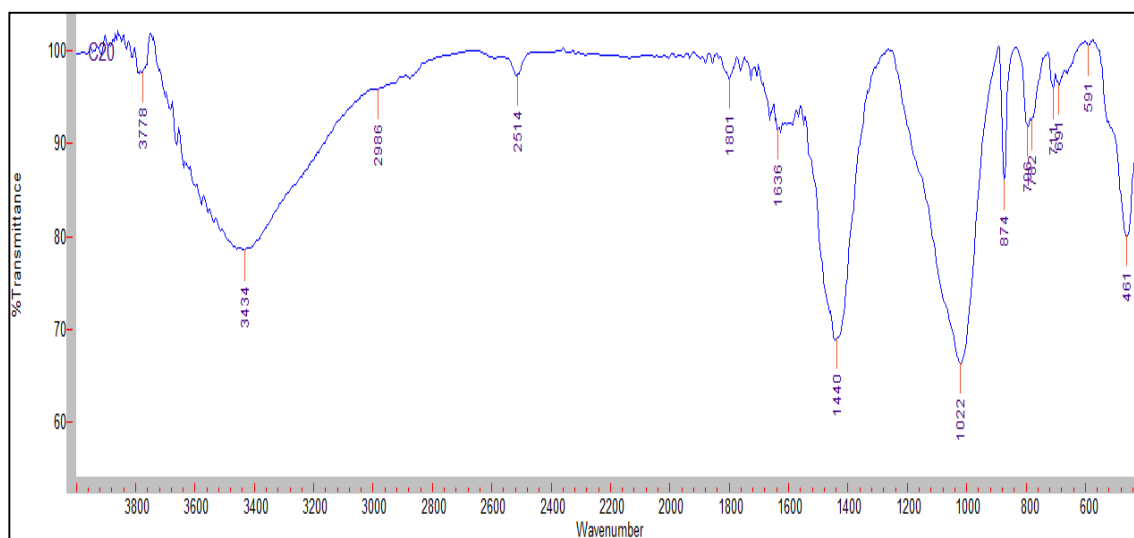


Figura 236 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C20 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2514, 1801, 1440, 874, 711 cm^{-1}

quarzo: 796, 782, 461 cm^{-1}

silicati: 3778, 1022 cm^{-1}

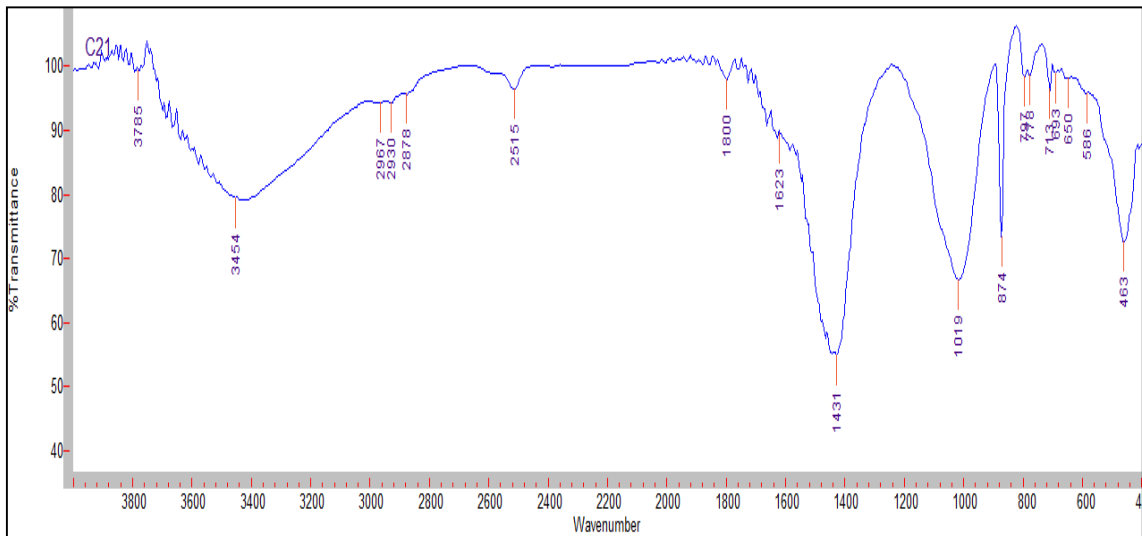


Figura 237 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C21 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1800, 1431, 874, 713 cm^{-1}

quarzo: 797, 778, 693, 463 cm^{-1}

silicati: 3785, 1019, 650, 586 cm^{-1}

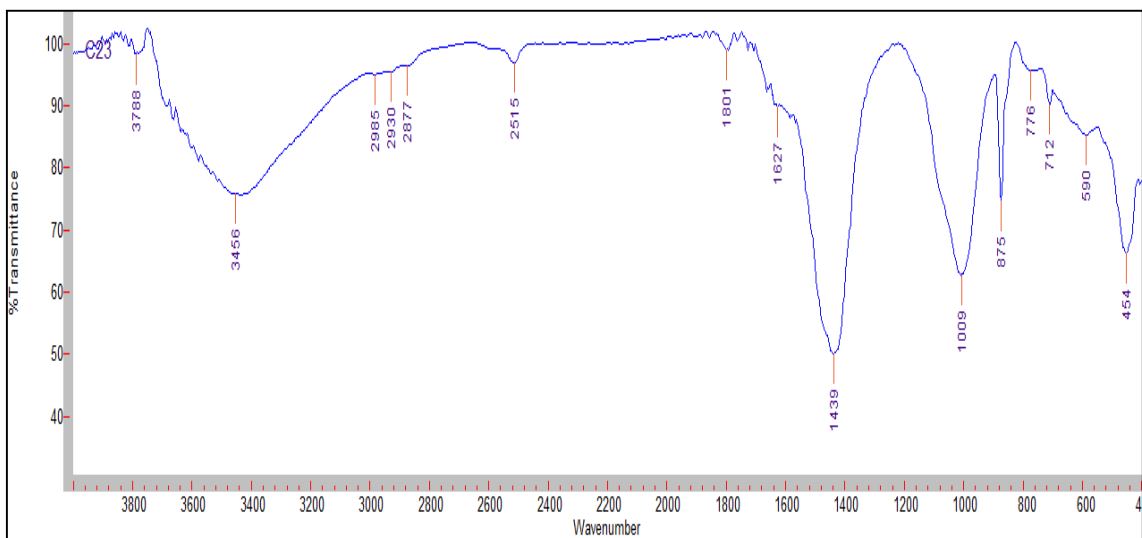


Figura 238 – Spettro FTIR in trasmissione del campione C23 disperso in KBr

Bande di assorbimento di:

calcite: 2515, 1801, 1439, 875, 712 cm^{-1}

silicati: 3788, 1009, 590, 454 cm^{-1}

5.4.3 *Analisi termica*

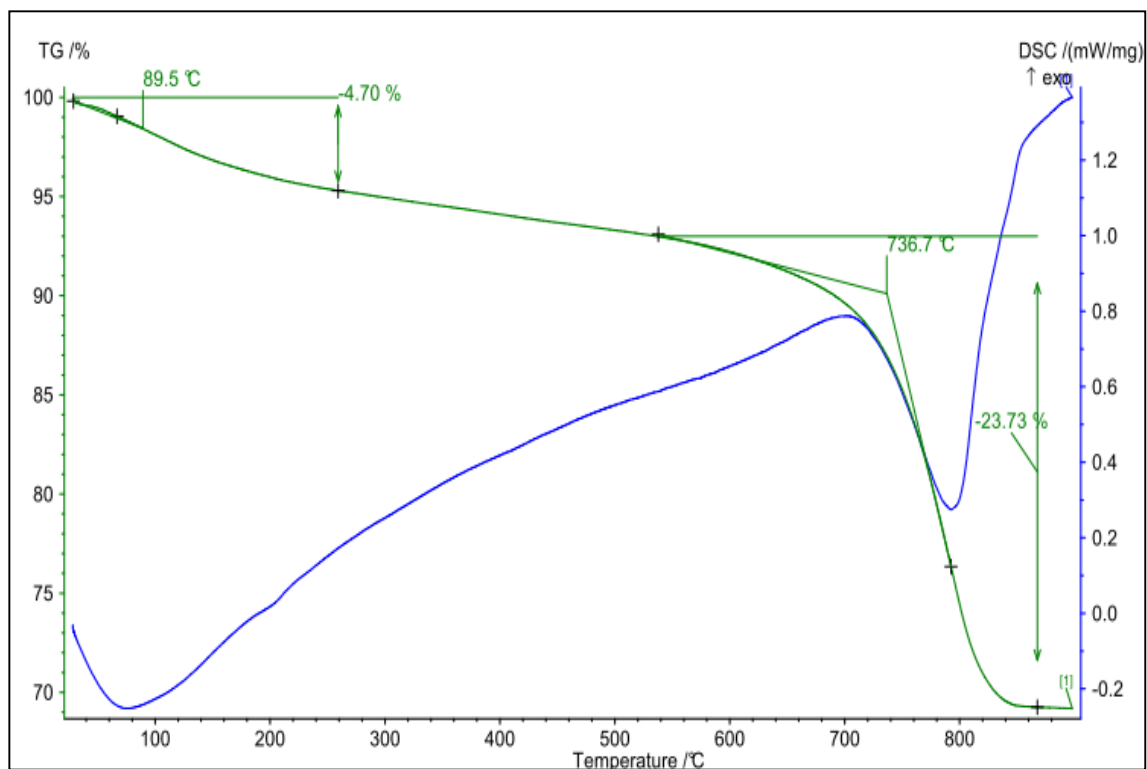


Figura 239 – Termogramma del campione Terra US1210

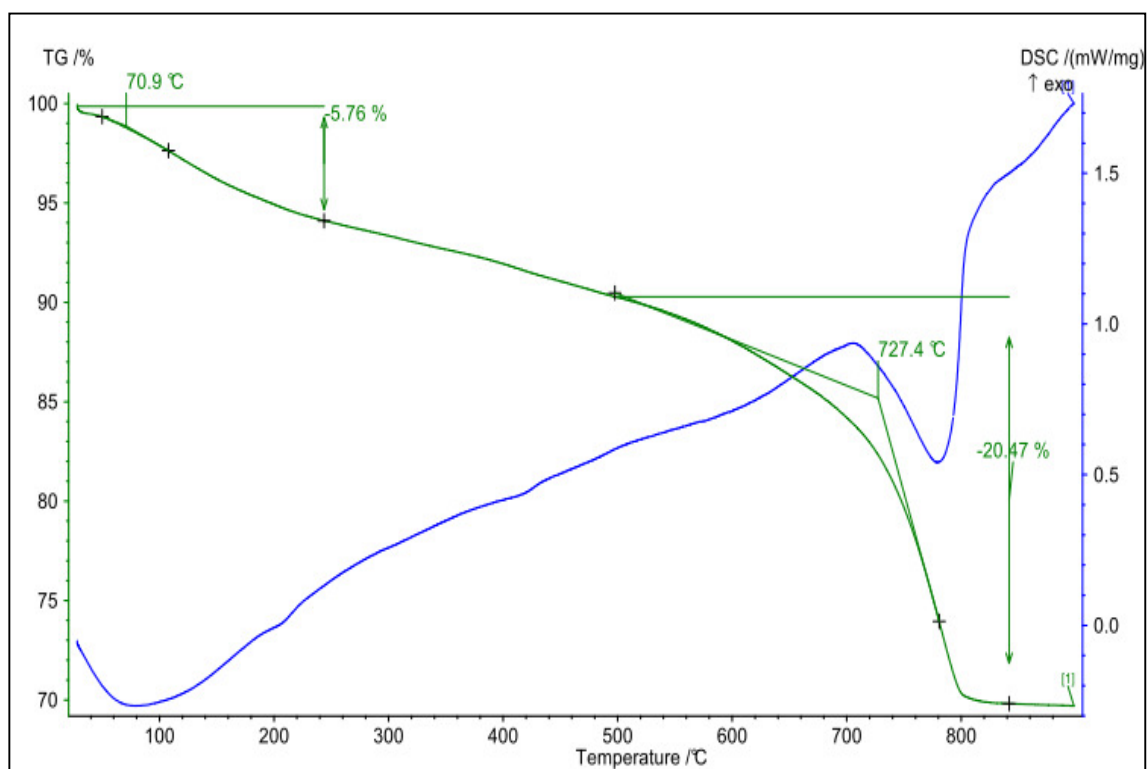


Figura 240 – Termogramma del campione C3

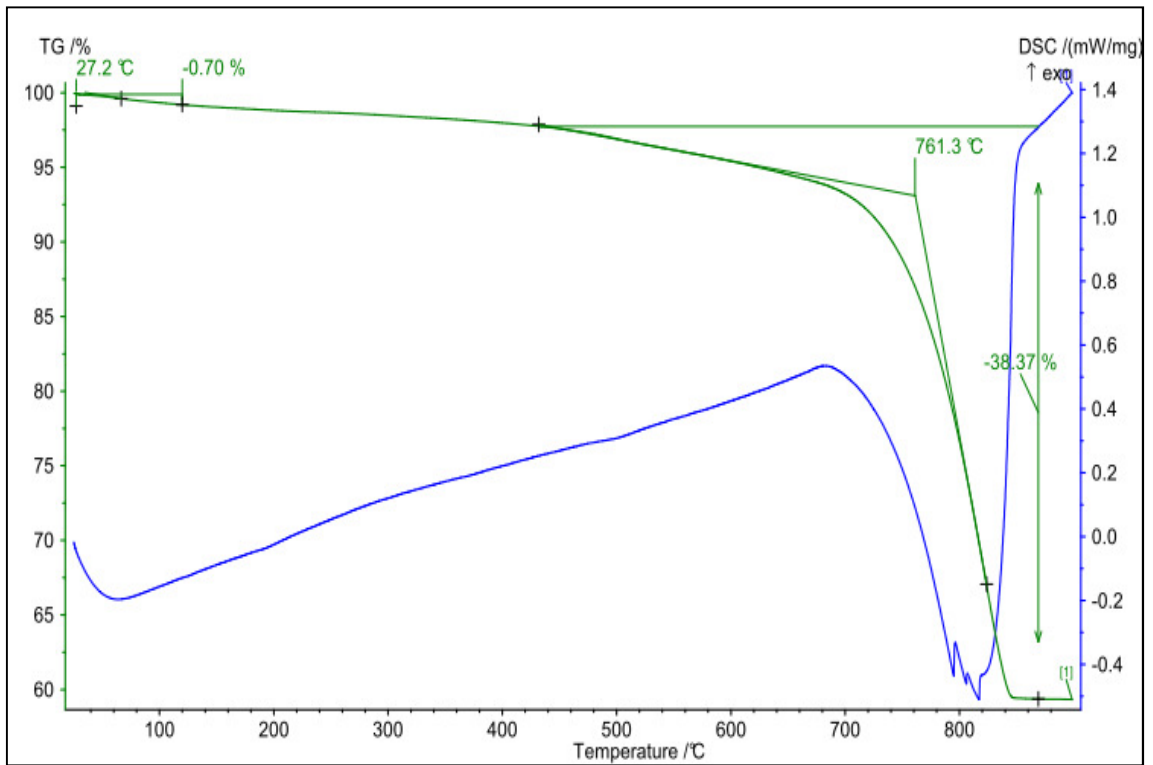


Figura 241 – Termogramma del campione C7

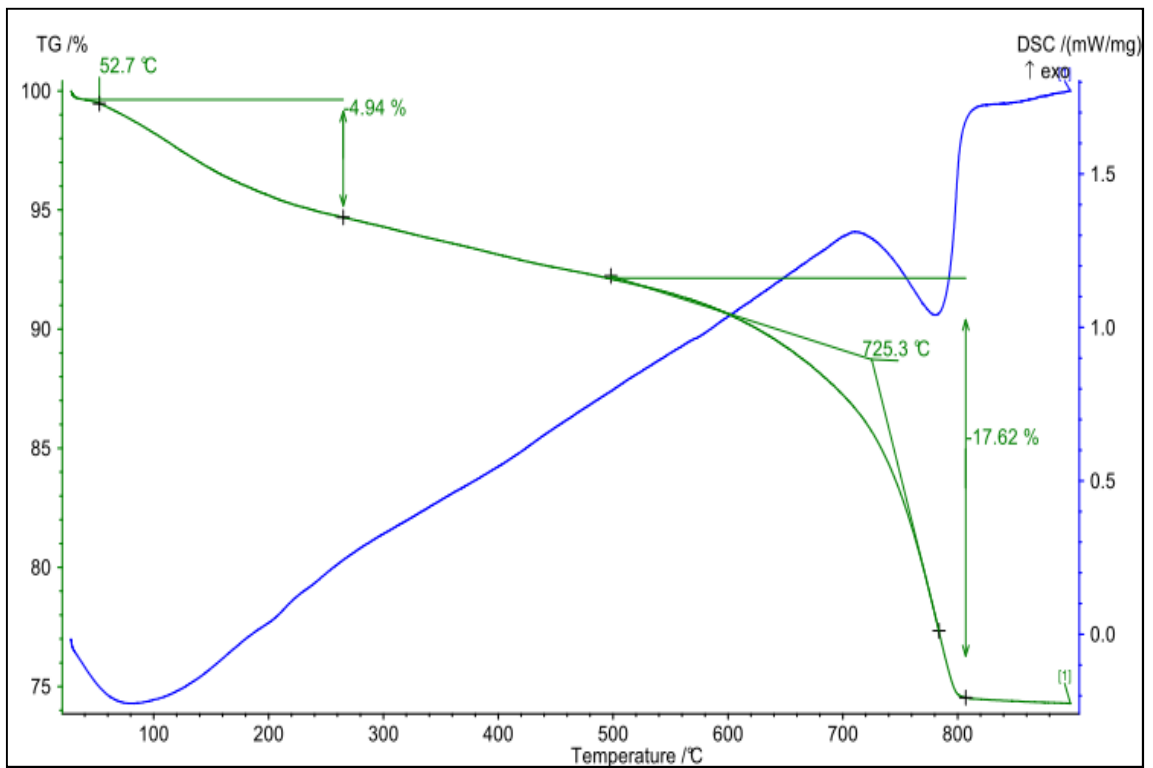


Figura 242 – Termogramma del campione C8

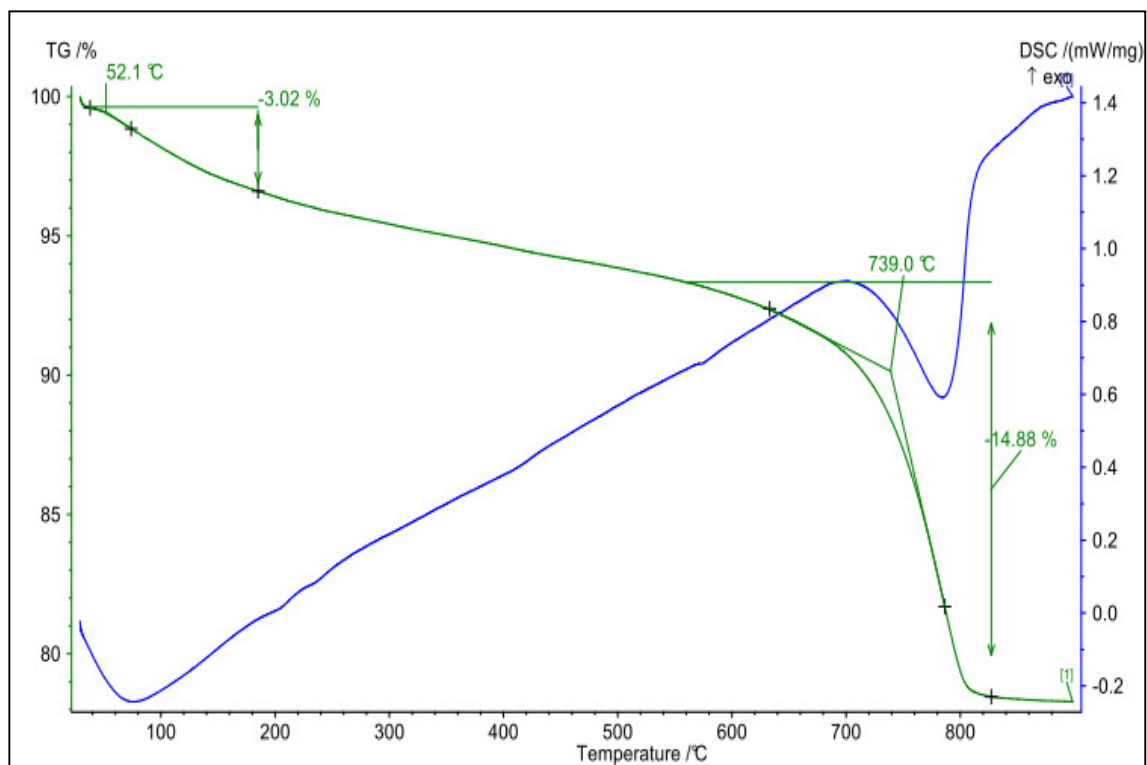


Figura 243 – Termogramma del campione 14

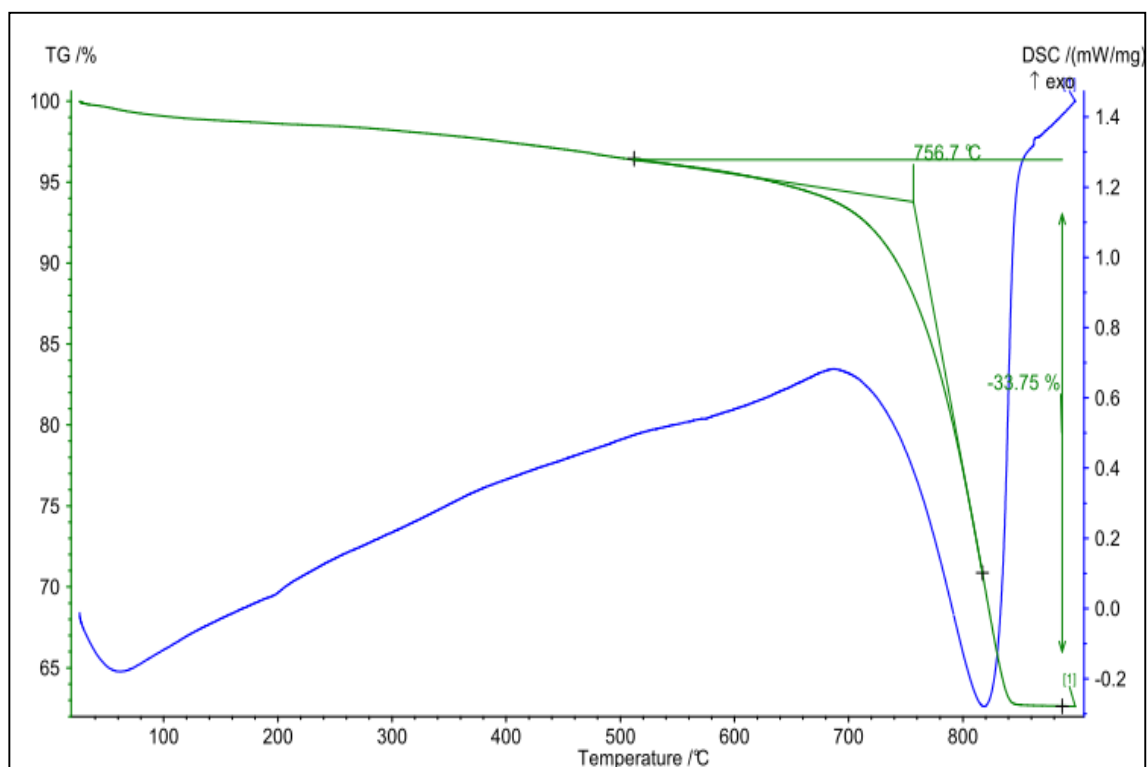


Figura 244 – Termogramma del campione C16

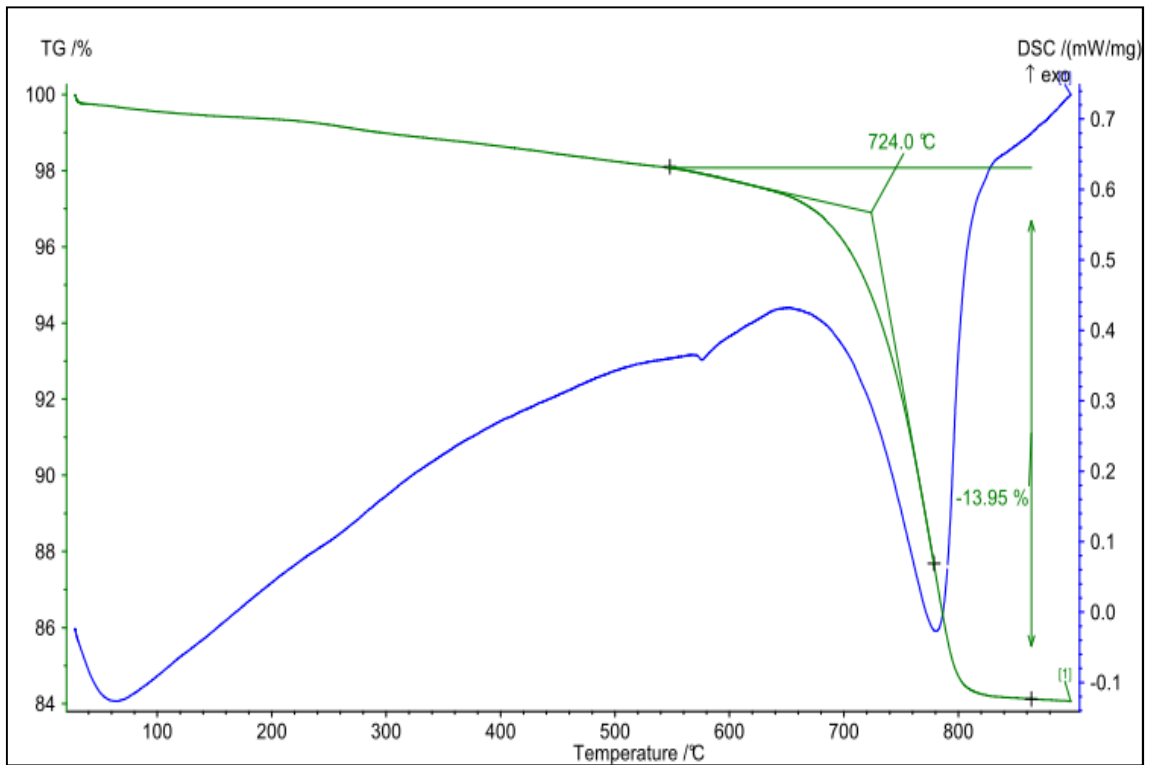


Figura 245 – Termogramma del campione C18

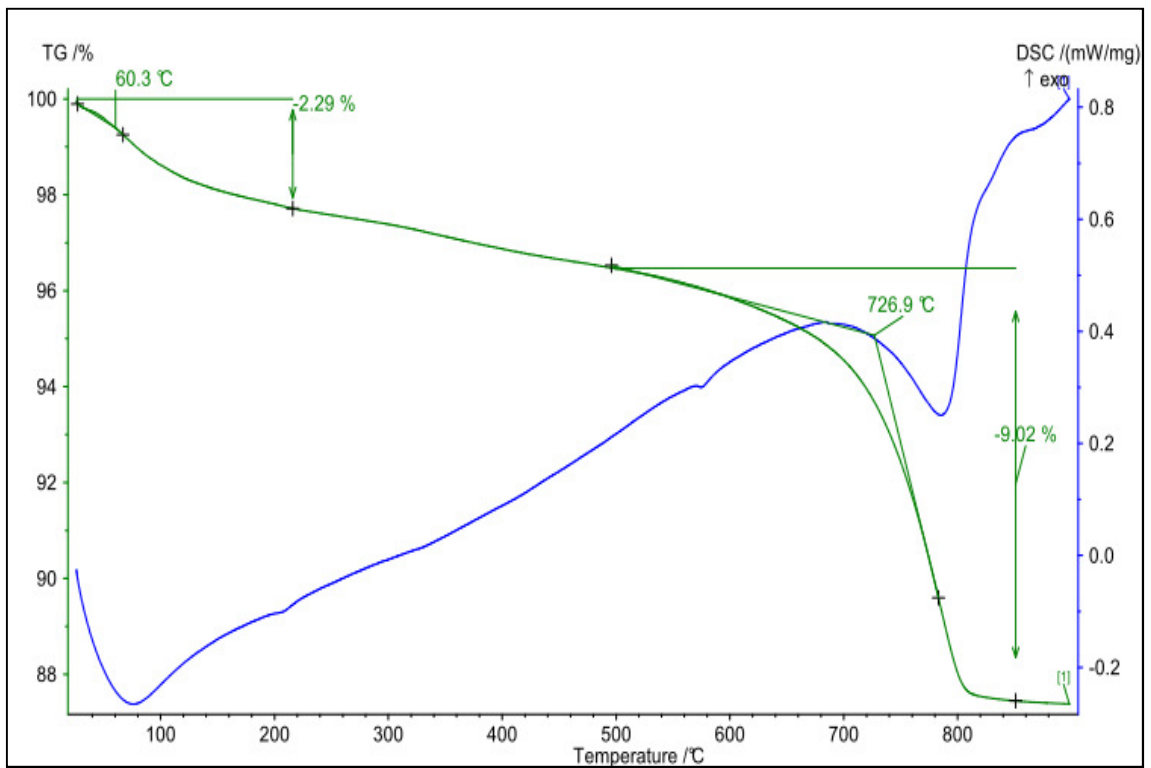


Figura 246 – Termogramma del campione C20

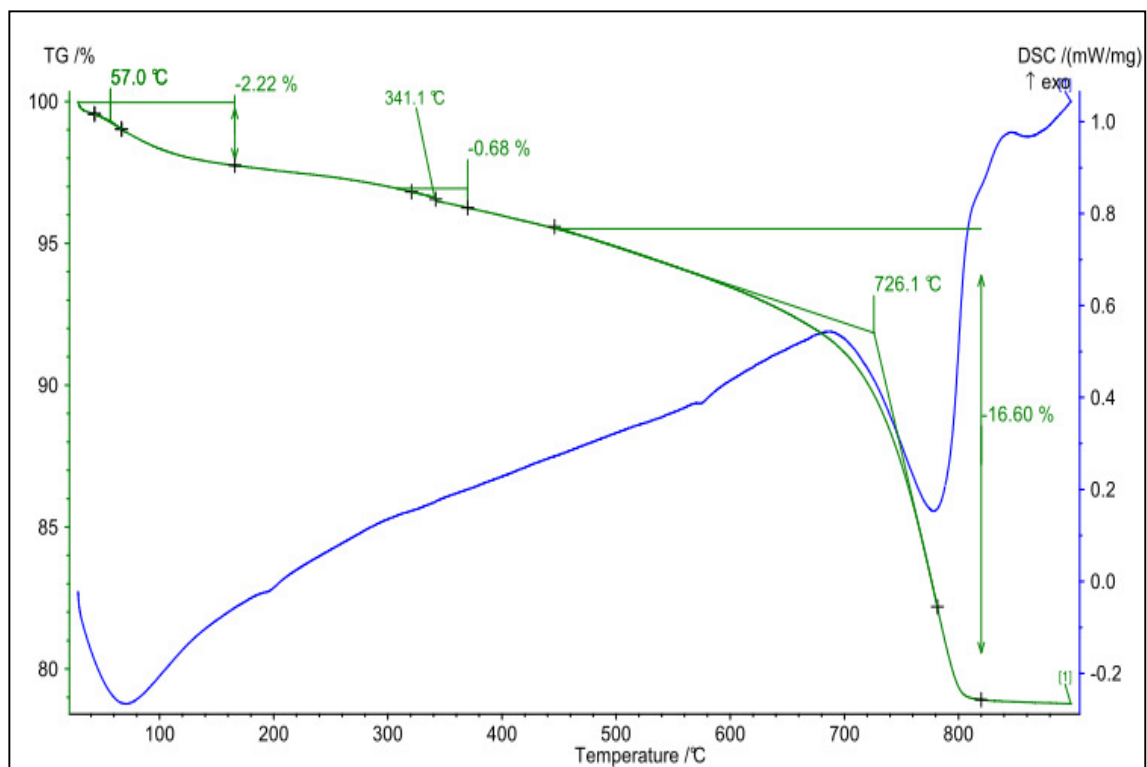


Figura 247 – Termogramma del campione C23

GRAZIE

*Quando si arriva a scrivere questa pagina, l'ultima, ci sente insolitamente leggeri.
Significa che la frenesia è passata, che si può tirare il fiato e fermarsi un momento a pensare a qualcosa di più importante dell'allineamento di una tabella o di un'interruzione di pagina ballerina.
È l'occasione per fare un bilancio, guardare indietro a questi tre anni che, senza retorica, sono volati, e riconoscere il bello di non essere soli.
Tre anni fa avevo scelto questa frase per l'inizio della mia tesi di laurea:*

*“È bello potersi appoggiare agli altri.
Nessuno può sopportare la vita da solo”
Friedrich Hölderlin*

La rimetto qui sopra, come ringraziamento per tutti i miei “appoggi”.

*Grazie a mamma e papà, e credo non ci sia bisogno di dire perché.
Grazie a Roberto, per tutto il suo amore, per la sua comprensione, per la forza che mi trasmette,
con la promessa che non gli infliggerò più la tortura della scrittura di una tesi
(almeno per un po' di tempo... poi chissà!).*

*Grazie ai miei amici, tutti, nessuno escluso, perché ci sono sempre per me.
Grazie a Laura, per questi tre anni e perché la frase in prima pagina è tutta per lei.
Grazie a Barbara, per l'amicizia, la vicinanza, e per non essersi mai arresa con me.
Grazie a Simo, perché per 1000 giorni è stato un insostituibile, splendido, compagno di banco.*

*Grazie a Caste, Luca, Lele, a tutti i ragazzi, i prof, gli ospiti,
che si sono alternati in laboratorio in questi anni, per l'allegria, l'aiuto, tutto.*

*Grazie a Fabri, perché tra tutti ha un posto speciale.
Grazie a Teddy, Francesco, Alessia, Veronica e Ilaria,
perché senza di loro avrei scritto ben poco di queste pagine.*

Infine, i ringraziamenti doverosi a chi ha collaborato e a chi ha reso possibile questo lavoro:

Museo Archeologico “Paolo Giovio” di Como

Prof. Lanfredo Castelletti

Dott.ssa Cristina Ravedoni

Dott.ssa Isabella Nobile De Agostini

Dott.ssa Clelia Orsenigo e Dott. Marco Biraghi

Prof. Gian Pietro Brogiolo

Prof. Franco Ugo Rollo

Tutto lo staff dell'ICVBC CNR “Gino Bozza” di Milano

Dott. Salvatore Napoli e Dott.ssa Anna Ferrugiari

Prof. Giuseppe Gargano

Prof.ssa Maria Perla Colombini e Dott.ssa Francesca Modugno

Stazione Sperimentale per la Seta