



Consulenza e Diagnostica
per il Restauro Artistico e Monumentale

LATO SETTENTRIONALE DARSENA

ROCCA SCALIGERA

- SIRMIONE (BS) -

STUDIO CHIMICO-STRATIGRAFICO,

BIOLOGICO E PETROGRAFICO



Noventa Vic.na, 28/09/2017

Committente: Polo Museale della Lombardia

Via Asiago, 32/9 36025 Noventa Vic.na (VI) Tel. 0444760112 e-mail: info@proarteitaly.it

Premessa

Su incarico del Polo Museale della Lombardia si è eseguito uno studio chimico, stratigrafico, biologico e mineralogico-petrografico su alcuni campioni di intonaco prelevati sul lato settentrionale della Darsena della Rocca Scaligera di Sirmione (BS). Le indagini eseguite hanno permesso di verificare la sequenza stratigrafica, di caratterizzare la natura dei materiali costitutivi e degli agenti biodeteriogeni.

I prelievi, effettuati secondo le metodiche indicate nel Doc. Normal 3/80, sono descritti di seguito:

Camp. DNS 1	Tipo di prelievo: frammento di intonaco con patina superficiale di colore grigio-nerastro Punto di Prelievo: prospetto lato nord darsena Scopo dell'indagine: verifica della sequenza stratigrafica, caratterizzazione dell'intonaco e dei biodeteriogeni
Camp. DNS 2	Tipo di prelievo: frammento di intonaco con patina superficiale di colore giallognolo Punto di Prelievo: prospetto lato nord darsena Scopo dell'indagine: verifica della sequenza stratigrafica, caratterizzazione dell'intonaco e degli strati superficiali



Camp. DNS 3	<p>Tipo di prelievo: frammento di intonaco con formazione biologica superficiale di colore verde-aranciato</p> <p>Punto di Prelievo: prospetto lato nord darsena</p> <p>Scopo dell'indagine: caratterizzazione dei biodeteriogeni e dell'intonaco</p>
Camp. DNS 4	<p>Tipo di prelievo: frammento di intonaco con formazione biologica superficiale di colore grigio-aranciato</p> <p>Punto di Prelievo: prospetto lato nord darsena</p> <p>Scopo dell'indagine: caratterizzazione dei biodeteriogeni</p>
Camp. DNS 5	<p>Tipo di prelievo: frammento di intonaco con crosta nera superficiale</p> <p>Punto di Prelievo: prospetto lato nord darsena</p> <p>Scopo dell'indagine: verifica della sequenza stratigrafica, caratterizzazione della crosta nera e dei sali solubili</p>
Camp. DNS 6	<p>Tipo di prelievo: frammento di intonaco con patina superficiale di colore giallognolo</p> <p>Punto di Prelievo: prospetto lato nord darsena</p> <p>Scopo dell'indagine: verifica della sequenza stratigrafica e caratterizzazione dell'intonaco</p>
Camp. DNS 7	<p>Tipo di prelievo: frammento di intonaco con finitura superficiale di colore bianco</p> <p>Punto di Prelievo: prospetto lato nord darsena</p> <p>Scopo dell'indagine: verifica della sequenza stratigrafica e caratterizzazione dell'intonaco</p>



Camp. DNS 8	<p>Tipo di prelievo: frammento di intonaco con finitura superficiale di colore giallognolo</p> <p>Punto di Prelievo: prospetto lato nord darsena</p> <p>Scopo dell'indagine: verifica della sequenza stratigrafica e caratterizzazione dell'intonaco</p>
Camp. DNS 9	<p>Tipo di prelievo: frammento di intonaco con patina superficiale di colore giallognolo</p> <p>Punto di Prelievo: prospetto lato nord darsena</p> <p>Scopo dell'indagine: verifica della sequenza stratigrafica e caratterizzazione dell'intonaco</p>
Camp. DNS 10	<p>Tipo di prelievo: frammento di intonaco con formazione biologica superficiale di colore verdastro</p> <p>Punto di Prelievo: prospetto lato nord darsena</p> <p>Scopo dell'indagine: caratterizzazione dei biodeteriogeni</p>

Le indagini eseguite sui campioni in studio sono riportate nella tabella seguente

Tab. 1. Elenco analisi eseguite

Camp.	Sezione Lucida	Analisi Biologica	FTIR	EDS	XRD	Sezione Sottile	Sali solubili
DSN 1	X	X	X	X		X	
DSN 2	X		X	X		X	
DSN 3		X				X	
DSN 4		X					



DSN 5	X		X	X			X
DSN 6	X		X			X	
DSN 7	X			X		X	
DSN 8	X		X	X		X	
DSN 9	X		X			X	
DSN 10		X					

I risultati sono sintetizzati nelle schede analitiche seguenti e certificati da documentazione iconografica

Scheda Campione DSN 1

Tipo di prelievo:	Frammento di intonaco con patina superficiale di colore grigionerastro
Punto di Prelievo:	Prospetto lato nord darsena
Scopo dell'indagine:	Verifica della sequenza stratigrafica, caratterizzazione dell'intonaco e dei biodeteriogeni
Analisi effettuate:	Analisi mineralogico-petrografica in sezione sottile, osservazione microscopica in sezione lucida, indagini alla microsonda elettronica (EDS), analisi spettrofotometrica all'infrarosso (FTIR) e analisi biologica

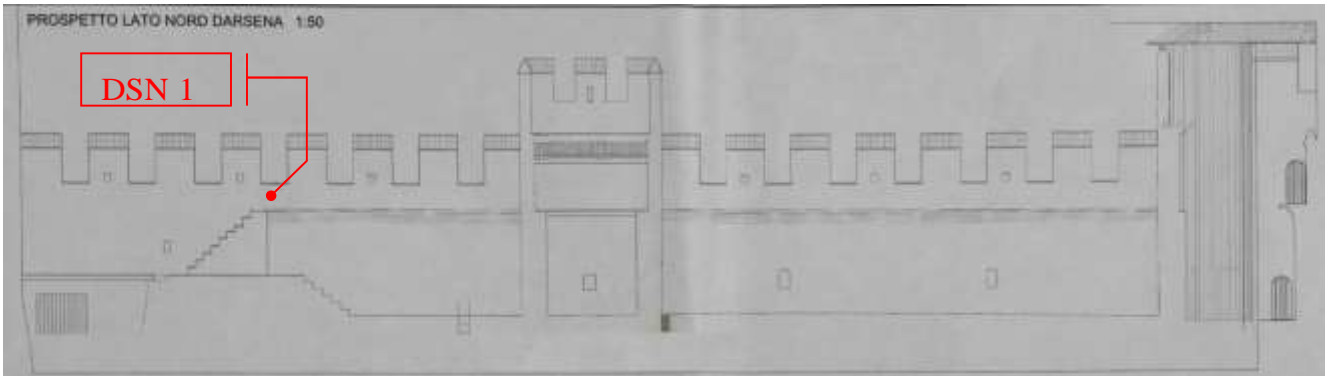


Fig. N. 1. Prospetto con indicazione del punto di prelievo del camp. DNS 1



Foto n. 1. Zona di prelievo del campione DNS 1



Foto n. 2. Punto di prelievo del campione DNS 1

Studio morfoanatomico mediante microscopio da biologia

Le osservazioni stereoscopiche del materiale in studio evidenziano che si tratta di biodeteriogeni riconducibili a un lichene. Si tratta di un lichene il cui fungo è in simbiosi con un cianobatterio. Il tallo è crostoso, composto di cuscinetti a superficie granuloso-coralloide, separati da fessure più o meno larghe. Gli apotecii sono neri, biatorini e convessi. Sulla base delle caratteristiche morfologiche si desume che si tratta di una *Placynthium nigrum* (Huds.). Si instaura sia su supporti calcarei che silicei e tollera una moderata eutrofizzazione.

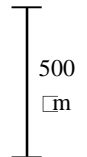


Foto n. 3. Foto stereomicroscopica del *Placynthium nigrum* dove si può osservare la caratteristica forma del tallo areolato-fessurato. Luce riflessa, 40 X

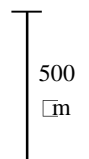
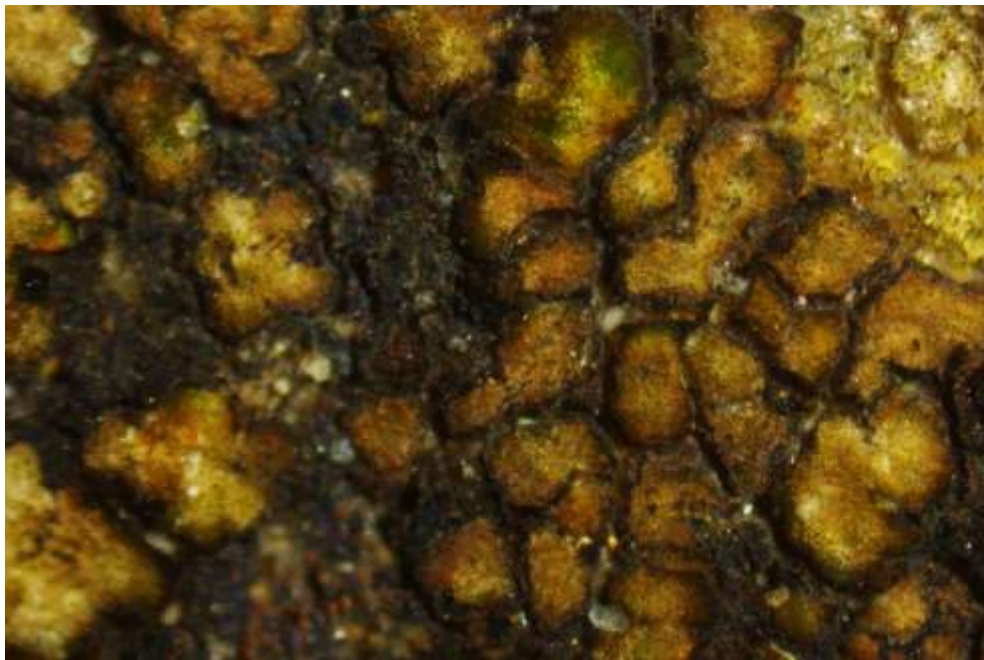


Foto n. 4. Stessa della precedente ripresa dopo aggiunta di liquido di contrasto. Notare i cuscinetti che costituiscono il tallo . Luce riflessa, 40 X



Foto n. 5. la foto riprende alcuni apoteci di tipo biatorino. Luce riflessa, 40 X

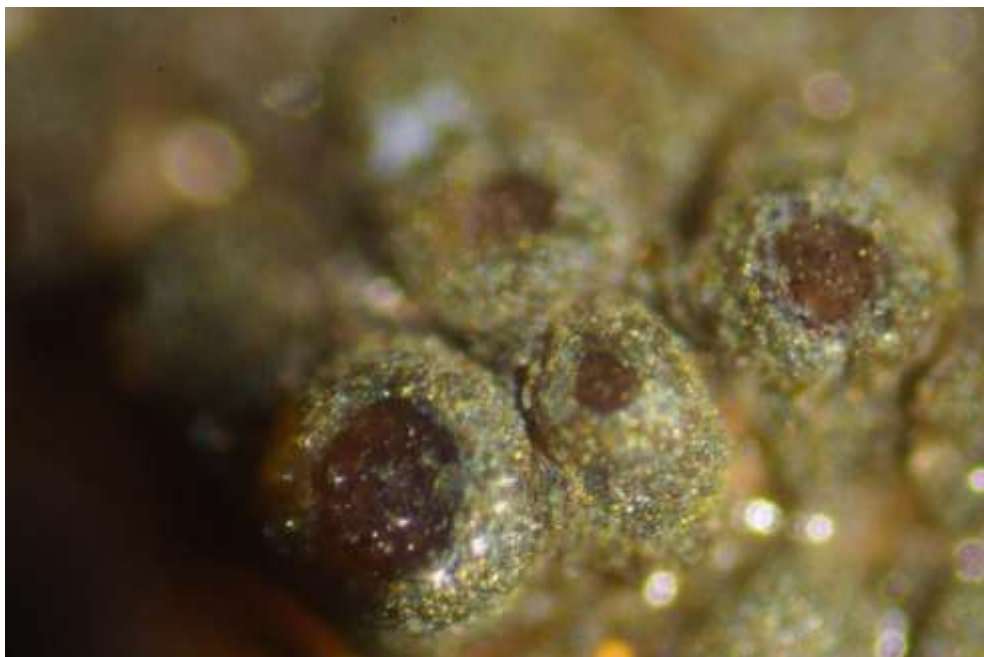


Foto n. 6. Dettaglio ingrandito di alcuni apoteci . Luce riflessa, 100 X

Osservazioni in sezione lucida

Un frammento di intonaco con patina nerastra è stato inglobato in resina poliестere e successivamente sezionato ortogonalmente alla superficie. Le osservazioni microscopiche dell'inglobato evidenziano

una formazione superficiale piuttosto eterogenea. In talune zone vi è presenza di una massa incoerente costituita da depositi di polveri di diversa natura frammiste a materiale biologico, cianobatteri e licheni, deperiti o allo stato latente. In altre zone si osserva invece presenza di licheni biologicamente attivi: si tratta di licheni crostosi costituiti da uno strato corticale inferiore legato al substrato lapideo (ad elevati in gradimenti si possono notare le rizine di ancoraggio), la medulla, lo strato algale (strato gonidiale) e il cortex superiore. Le osservazioni microscopiche sotto irraggiamento con luce U.V. permette di verificare e riconoscere la frazione lichenica metabolicamente attiva in quanto manifesta una tipica fluorescenza

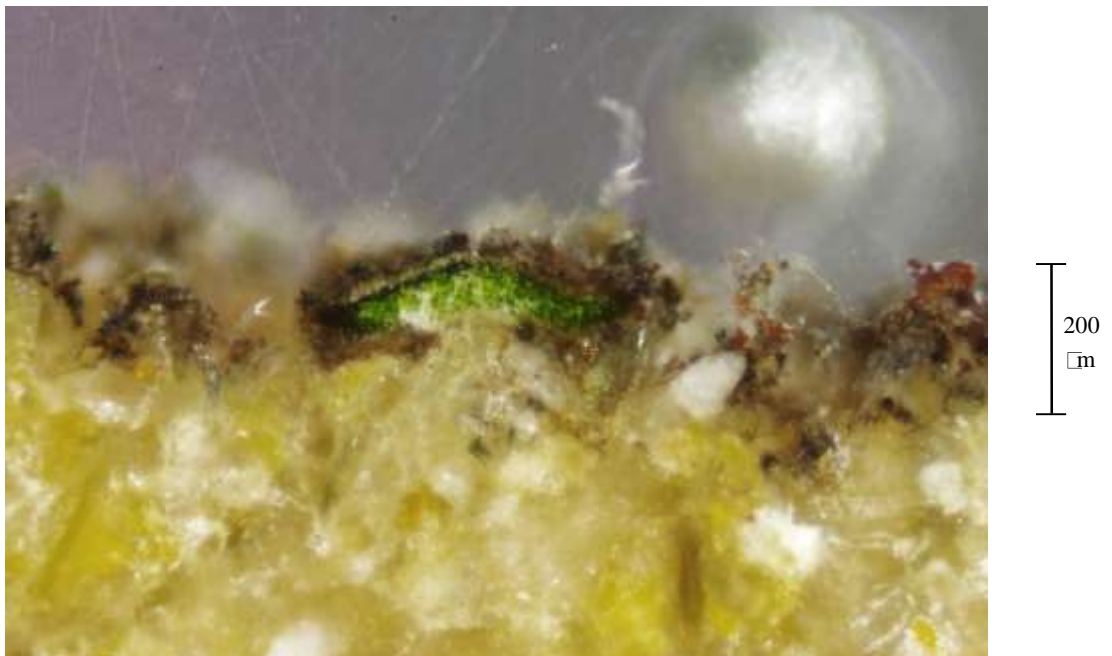


Foto n. 7. Zona superficiale interessata dalla presenza di lichene metabolicamente attivo. Nelle zone limitrofe al lichene vi è materiale inerte, cianobatteri e licheni non attivi (latenti o morti). Sezione lucida, luce riflessa, 100 X, N//



Arte s.n.c.

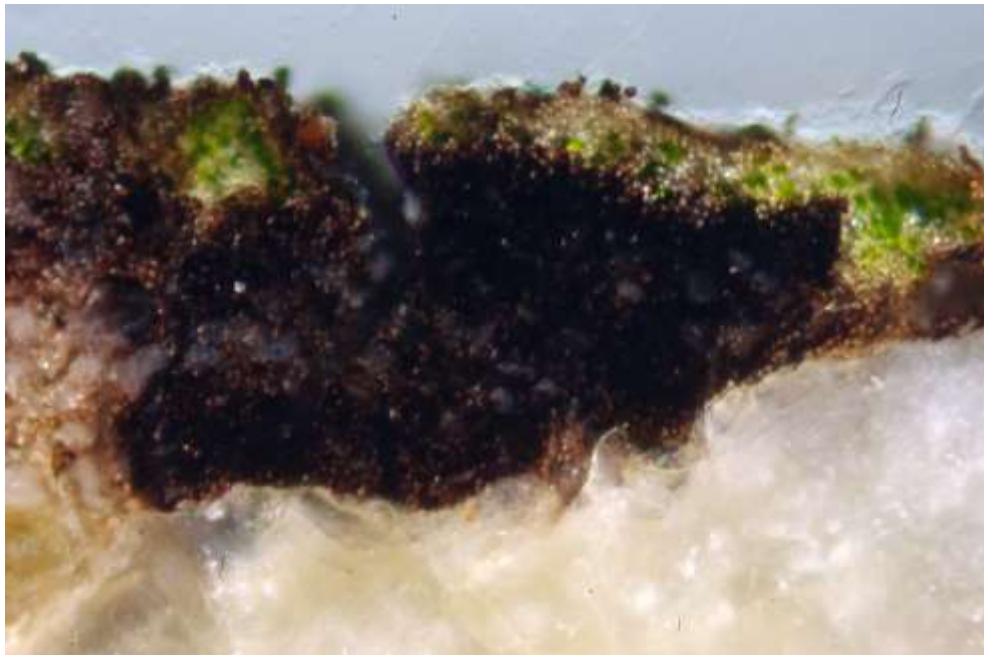


Foto n. 8. Altra zona della superficie dove si osserva molto bene la struttura del lichene attecchito. Sezione lucida, luce riflessa, 200 X, N//

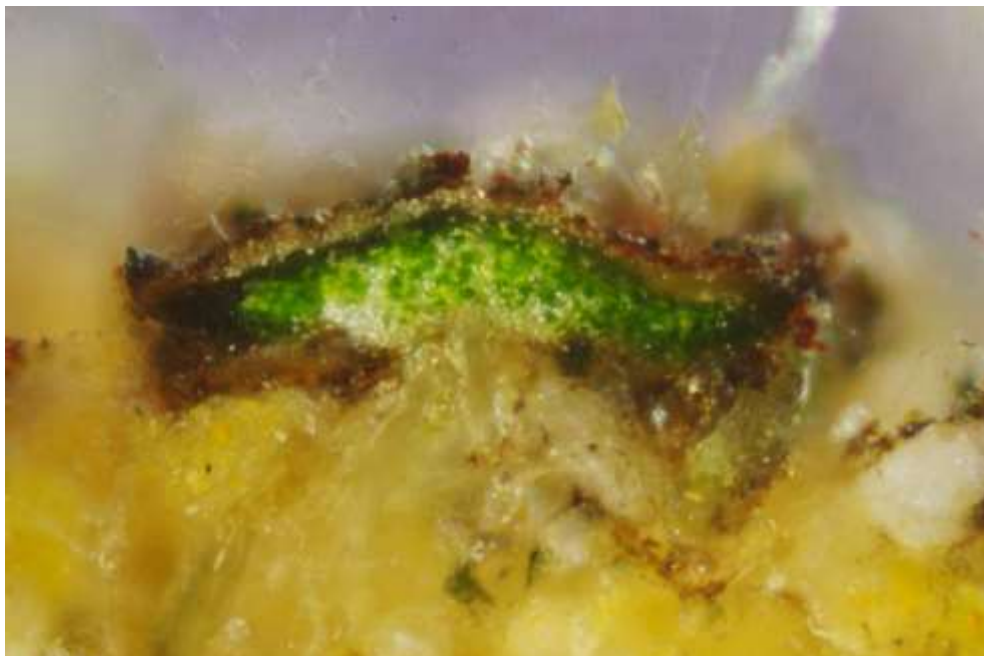


Foto n. 9. Ingrandimento di un lichene biologicamente attivo. Si tratta di una foto molto didattica in quanto permette di individuare i costituenti anatomici del lichene in studio (schematicamente riportati nella figura sottostante). Sezione lucida, luce riflessa, 200 X, N//



Arte s.n.c.

SEZIONE TRASVERSALE

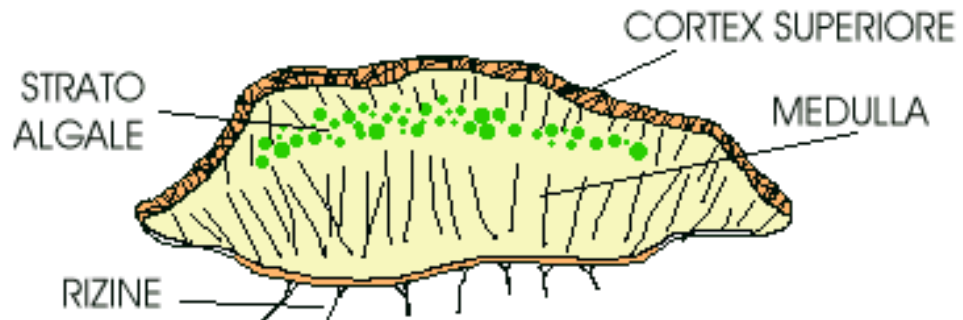


Fig. n. 2. Schema esemplificativo della struttura del lichene

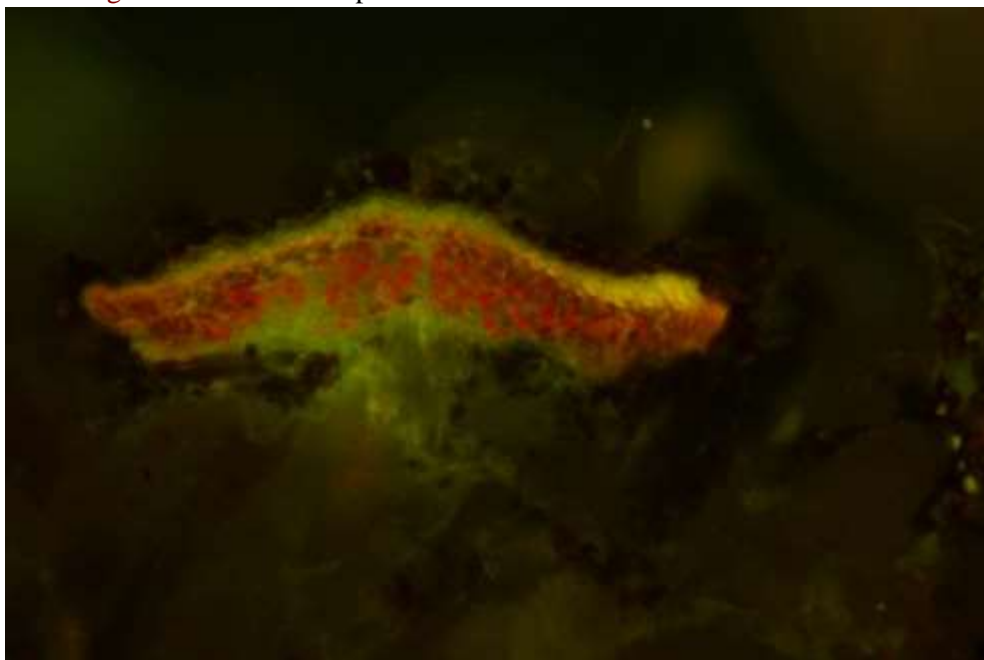


Foto n. 10. La foto riprende il lichene sotto irraggiamento con luce U.V.. Notare la fluorescenza tipica dell'attività metabolica del lichene (la fluorescenza rosso-aranciata è peculiare dello strato algale). Si notano pure le rizine del cortex inferiore. Sezione lucida, luce U.V, 200 X, N//



Arte s.n.c.

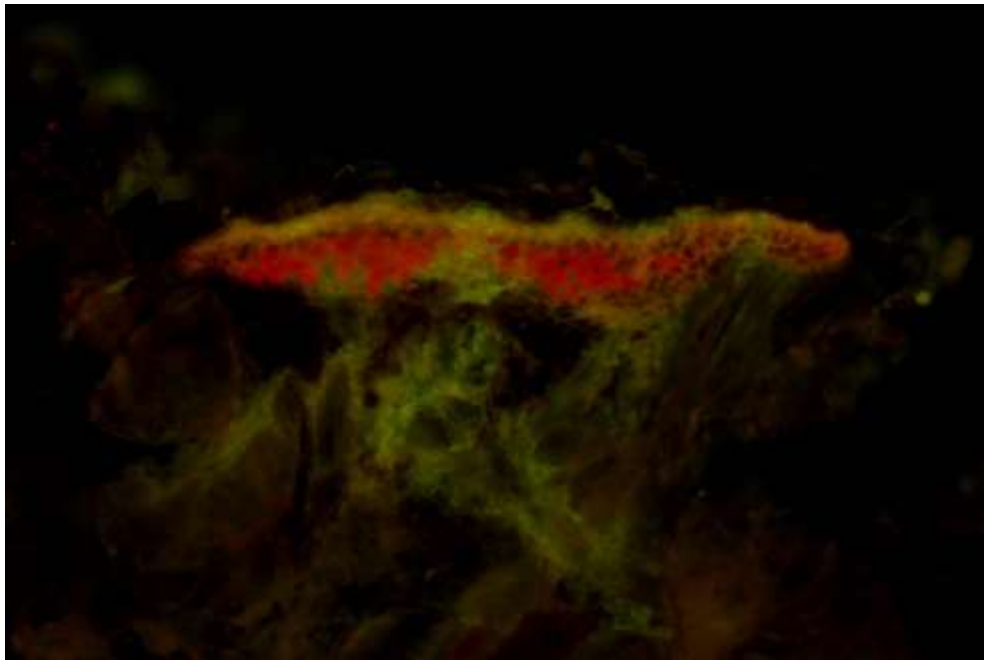


Foto n. 11. Altra foto all'ultravioletto di un secondo lichene. Sezione lucida, luce U.V, 200 X, N//

Analisi spettrofotometrica all'infrarosso

Su una piccola quantità di materiale prelevato dalla superficie si è effettuato una indagine spettrofotometrica all'infrarosso il cui spettro è riportato di seguito.

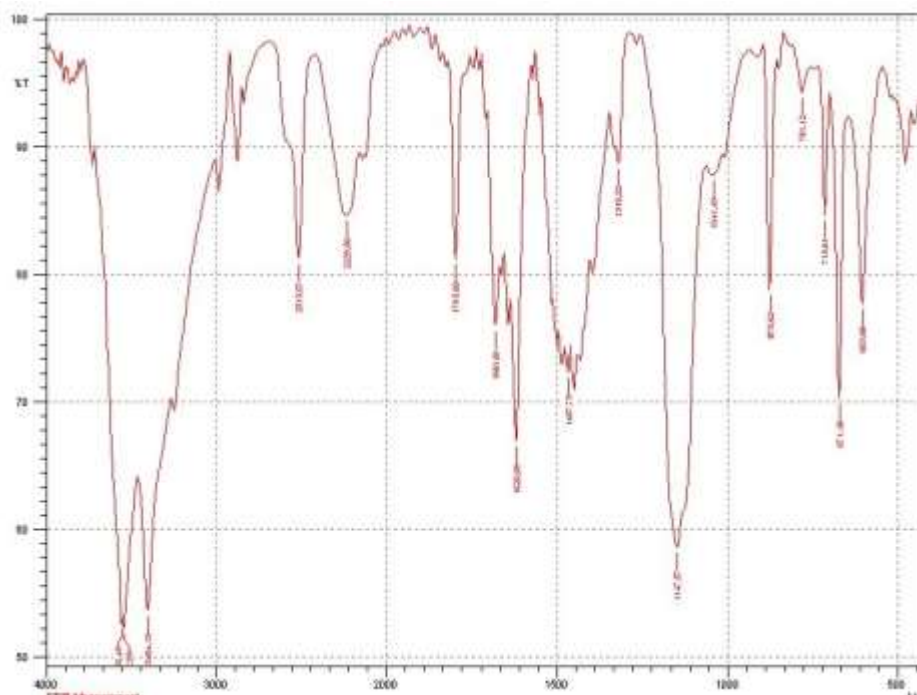


Fig. n. 3. Spettro FTIR della crosta nera



Tab. n. 2: risultati indagine FTIR

Campione	Zona di prelievo	Colla animale	Ossalato di calcio	Carbonato di calcio	Silicati	Gesso
DSN 1	crosta nera	-	+	++	+	+++
	numero d'onda (cm ⁻¹)		1317.20; 1647.10	1452.30; 873.69; 781.12	1070.57	1649.02; 1147; 603.6; 671.18

dove i simboli stanno per:

- +++ Componente principale
- ++ Componente presente in discrete quantità + Componente presente in piccole quantità
- tr Componente presente a livello di tracce
- Assente

L'indagine all'infrarosso ha registrato la presenza di grosse quantità di gesso discrete concentrazioni di carbonato di calcio, piccole quantità di ossalato di calcio e piccole percentuali di silicati. Non si registrano i picchi tipici di preparati organici.

Verifica della sequenza stratigrafica

L'osservazione microscopica del campione in studio mostra la successione di tre diversi strati. Correlando le caratteristiche microscopiche dei costituenti con le indagini spettrofotometriche all'infrarosso (FTIR) e l'analisi alla microsonda elettronica (EDS) è stato possibile determinare la natura chimica di ciascun strato la cui descrizione è riportata di seguito.

Strato n. 1

intonaco di sottofondo a base di calce aerea e sabbia di natura carbonatica-silicatica (vedi studio in sezione sottile)

Strato n. 2

irregolare strato di "crosta

nera" costituita da un miscuglio di gesso, poco carbonato di calcio, particelle

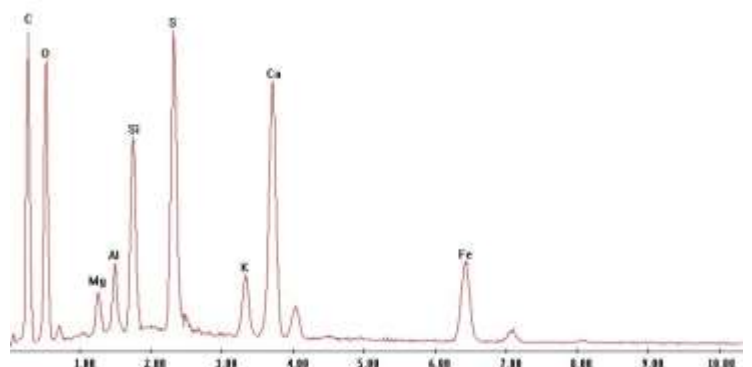




Fig. n. 4. Spettro EDS della crosta nera

carboniose, ossalato di calcio e rare particelle di natura silicatica ricche in ossidi di ferro.

Tale composizione è

stata dedotta sulla base dei risultati dell'analisi all'FT/IR (vedi spettro fig. n. 3) e delle indagini alla microsonda elettronica che ha registrato la presenza di calcio, zolfo, silicio, alluminio, magnesio, ferro, potassio, carbonio e ossigeno (vedi spettro fig. n. 3). La presenza dell'ossalato di calcio è, con ogni probabilità, riconducibile all'azione metabolica dei licheni.

Spessore 0 – 400 μ m;

Strato n. 3

lichene crostoso attribuibile a *placynthium nigrum* Spessore 50 – 250 μ m.



Foto n. 12. La foto evidenzia l'irregolare strato superficiale di crosta nera che ricopre l'intonaco e la formazione di licheni superficiale. Sezione Lucida, Luce riflessa, 40 X, N//

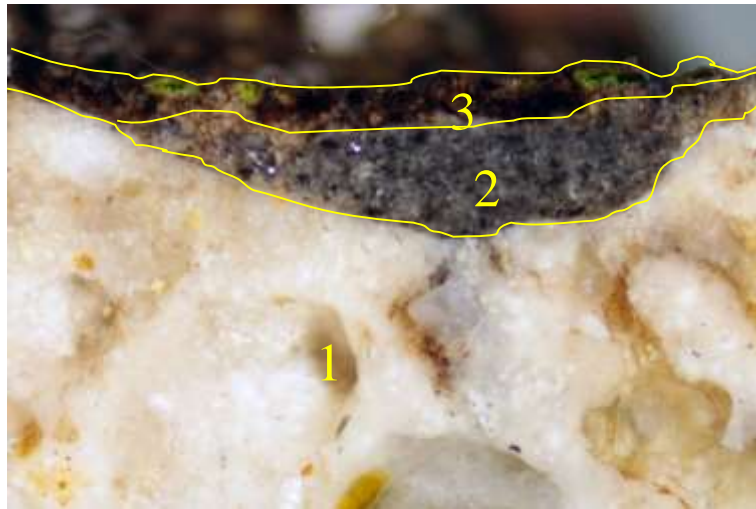


Fig. n. 5. Schema microstratigrafico della sezione lucida



Foto n. 13. Dettaglio ingrandito del medesimo provino. Luce riflessa, 100 X, N//

Analisi microscopica petrografica in sezione sottile



Descrizione macroscopica (UNI-NORMAL 12/83)

Aspetto Dimensionale	Conglomeratico-arenaceo-siltoso
Colore	Grigio chiaro
Coazione	Scarsa

Descrizione microscopica (UNI-NORMAL 12/83)

Aggregato

Granulometria	Microconglomeratico (4-2 mm) - siltoso grossolano (0,062-0,032 mm)
Granulometria prevalente	Microconglomeratico (4-2mm) e arenaceo grossolano (10,5 mm).
Classazione	Poco classato
Forma (sfericità/arrotondamento)	Sfericità medio-bassa / frammenti da angolosi a arrotondati
Morfologia superficiale	Da liscia ad abrasa
Orientamento	Non rilevato
Distribuzione	Omogenea
Addensamento	Stima rapporto clasti-matrice: medio (48%)

Distribuzione granulometrica		
Classe granulometrica	mm	%
Microconglomeratica	4-2	31
Arenacea molto grossolana	2-1	11
Arenacea grossolana	1-0.5	34
Arenacea media	0.5-0.25	16
Arenacea fine	0.25-0.125	4
Arenacea molto fine	0.125-0.062	3
Siltosa	< 0.062	1

Composizione degli aggregati

- 69%: frammenti carbonatici quali calcari micritici, calcari marnosi, calcari oolitici, calcite policristallina
- 30%: quarzo e quarziti
- 1%: ossidi di ferro



Tipo di aggregato: sabbia fluvioalluvionale di natura perlopiù carbonatica e per circa 1/3 silicatica.

Porosità

Percentuale dei pori	Elevata (26 %)
Origine della porosità	Sia primaria che secondaria
Forma dei pori	Bollosità e vacuità irregolari da legante, con microfessure

Matrice

Struttura	Abbastanza omogenea, con qualche piccolo calcinarolo
Tessitura	Massa di fondo da colloforme a sparitica
Rapporti clasti/matrice	Non rilevati
Composizione	Calce aerea carbonatata

Considerazioni sull'impasto

Tipo di impasto	Impasto di colore grigio chiaro ottenuto dalla mescola di calce aerea e sabbia fluvioalluvionale di natura prevalentemente carbonatica e in minor misura silicatica costituita da frammenti carbonatici, quarzo e quarziti e ossidi di ferro. Le dimensioni degli aggregati sono comprese tra 2,85 mm e 0,032 mm, con prevalenza della frazione microconglomeratica e arenaceo grossolana. Il
	rapporto areale fra aggregati e legante è di circa 3/1. L'impasto evidenzia una elevata porosità sia primaria che secondaria.
Stato di conservazione	L'impasto nel complesso si presenta mal conservato



Arte s.n.c.

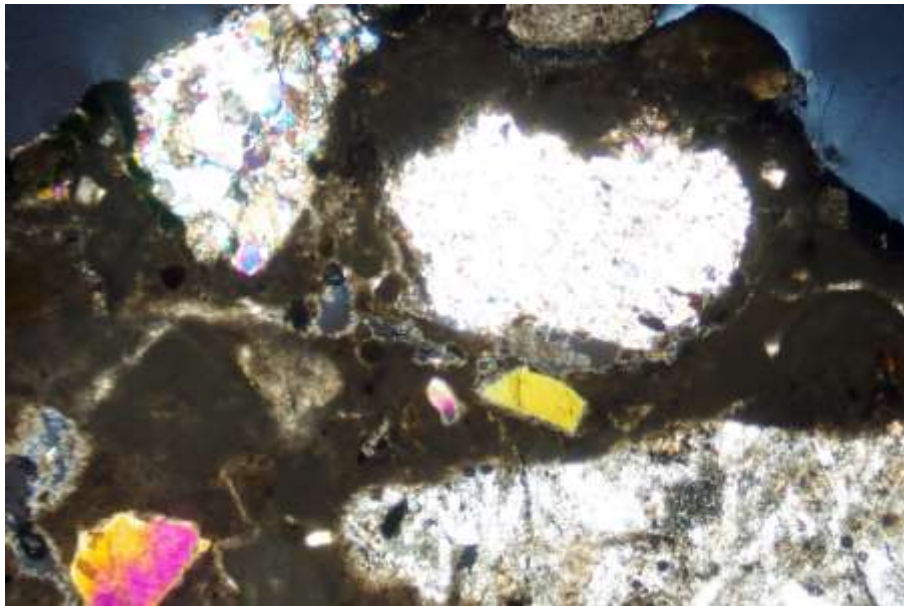


Foto n. 14. Impasto a base di calce aerea e sabbia fluvioalluvionale di natura sia carbonatica che silicatica. Il rapporto legante/aggregato è stimabile attorno a valori di 1/3. Sezione sottile, luce trasmessa, 20 X, N+.

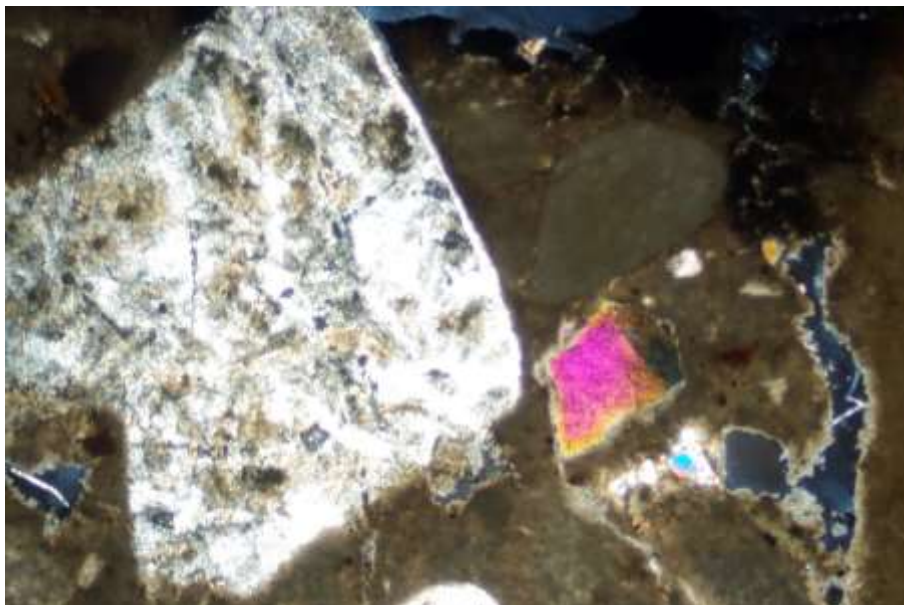


Foto n. 15. La foto riprende il medesimo provino in un'altra zona dove si notano i clasti carbonatici e silicatici che caratterizzano la sabbia usata per la confezione della malta. Sezione sottile, luce trasmessa, 20 X, N+.

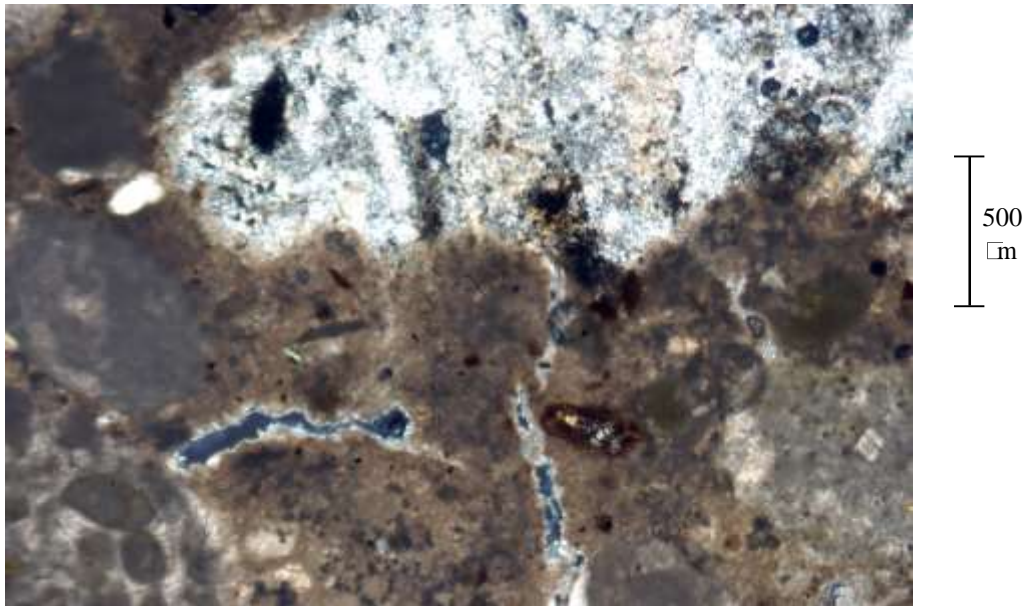


Foto n. 16. Altra foto ripresa a maggiori ingrandimenti. Sezione sottile, luce trasmessa, 40 X, N+.

Scheda Campione DSN 2

<p>Tipo di prelievo:</p>	<p>Frammento di intonaco con patina superficiale di colore giallognolo</p> <p>Prospetto lato nord darsena</p>
<p>Punto di Prelievo:</p>	<p>Verifica della sequenza stratigrafica, caratterizzazione dell'intonaco e degli strati superficiali</p>
<p>Scopo dell'indagine:</p>	<p>Analisi mineralogico-petrografica in sezione sottile, osservazione microscopica in sezione lucida, indagini alla microsonda elettronica (EDS) e analisi spettrofotometrica all'infrarosso (FTIR)</p>
<p>Analisi effettuate:</p>	<p>Analisi mineralogico-petrografica in sezione sottile, osservazione microscopica in sezione lucida, indagini alla microsonda elettronica (EDS) e analisi spettrofotometrica all'infrarosso (FTIR)</p>

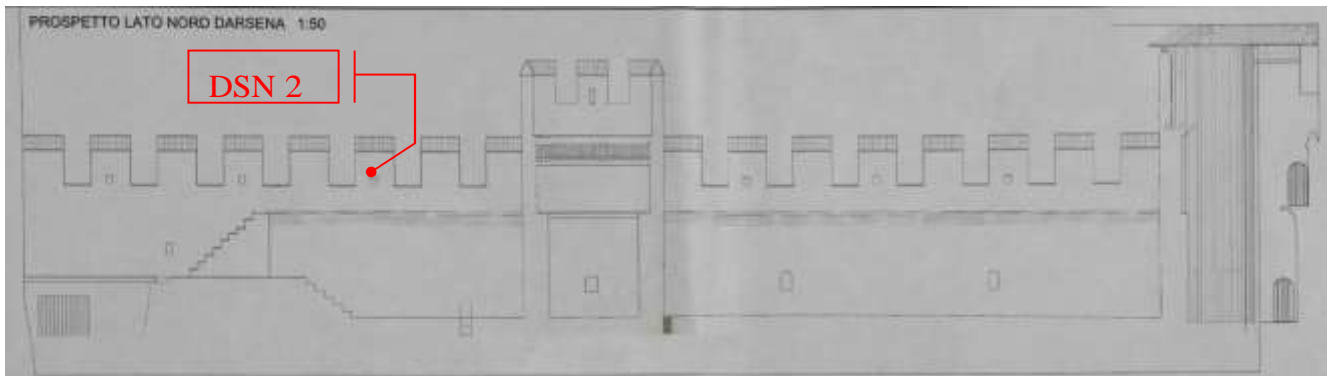


Fig. N. 6. Prospetto con indicazione del punto di prelievo del camp. DNS 2



Foto n. 17. Zona di prelievo del campione DNS 2



Foto n. 18. Punto di prelievo del campione DNS 2

Analisi spettrofotometrica all'infrarosso

Su una piccola quantità di materiale prelevato dalla superficie del campione in studio si è effettuato una indagine spettrofotometrica all'infrarosso il cui spettro è riportato di seguito.



Arte s.n.c.

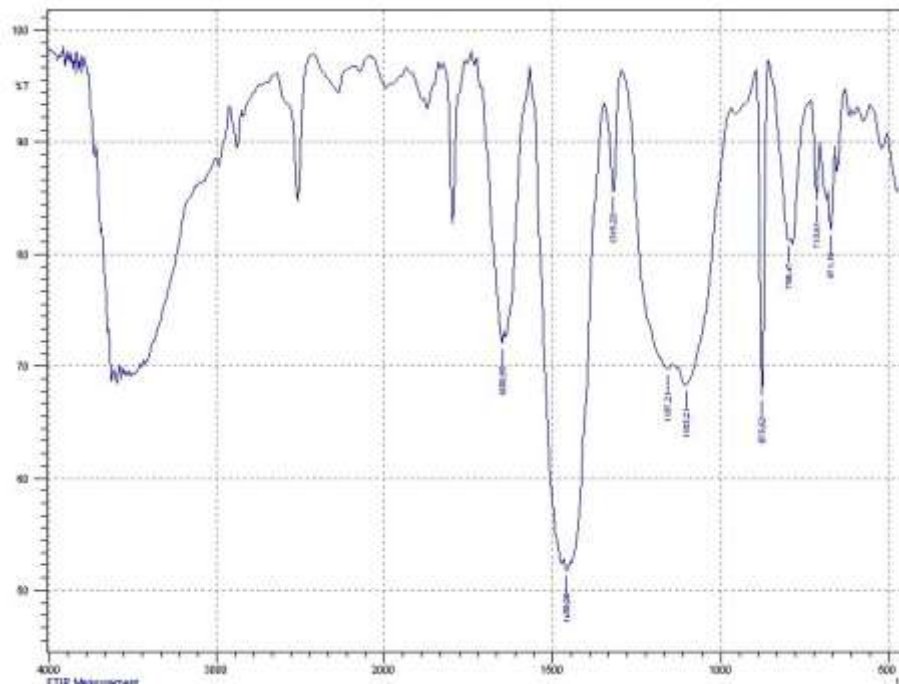


Fig. n. 7. Spettro FTIR degli strati superficiali

Tab. n. 3: risultati indagine FTIR

Campione	Zona di prelievo	Colla animale	Ossalato di calcio	Carbonato di calcio	Silicati	Gesso
DSN 2	strati superficiali	-	++	+++	++	+
	numero d'onda (cm ⁻¹)		1650,95; 1319,22	1458,08; 875,62; 798,47	1103,21	1649,02; 1157,21; 671,18

dove i simboli stanno per:

- +++ Componente principale
- ++ Componente presente in discrete quantità +
Componente presente in piccole quantità
- tr Componente presente a livello di tracce
- Assente

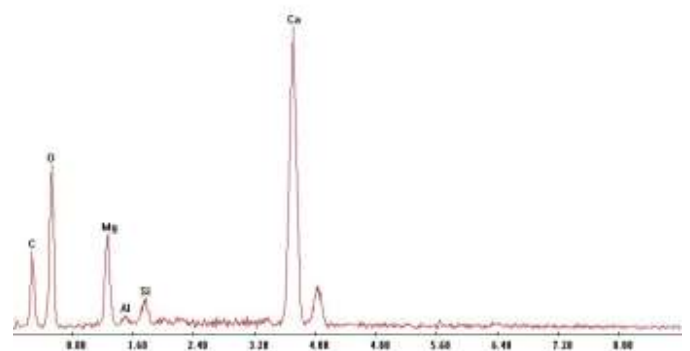
L'indagine all'infrarosso ha registrato la presenza di grosse quantità di carbonato di calcio, discrete quantità di ossalato di calcio, discrete percentuali di silicati e piccole quantità di gesso. Non si registrano i picchi tipici di preparati organici.

Verifica della sequenza stratigrafica e caratterizzazione dei pigmenti e dei leganti

L'osservazione microscopica del frammento pittorico in studio mostra la successione di tre diversi strati. Correlando le caratteristiche microscopiche dei pigmenti con l'analisi alla microsonda elettronica (EDS) e le indagini spettrofotometriche all'infrarosso (FTIR), è stato possibile determinare la natura chimica di ciascun strato la cui descrizione è riportata di seguito.

Strato n. 1

impasto di sottofondo di colore beige riconducibile ad una miscela di calce aerea e sabbia di natura prevalentemente quarzosilicatica (vedi studio in sezione sottile).



Strato n. 2

segue uno strato di colore bianco dove

l'indagine alla microsonda elettronica ha

registrato la presenza di calcio, magnesio, alluminio, silicio, carbonio e ossigeno (vedi spettro fig. n. 8). Dai dati analitici si desume che si tratta di una stesura a base di sola calce aerea magnesiaca.

Spessore 0,5 – 0,7 mm;

Fig. n. 8. Spettro EDS della scialbatura bianca

Strato n. 3

strato costituito da una matrice bianca in cui sono disperse minute particelle di colore giallognolo.

L'indagine alla microsonda elettronica (EDS) ha registrato la presenza di calcio, silicio, ferro, alluminio, magnesio,

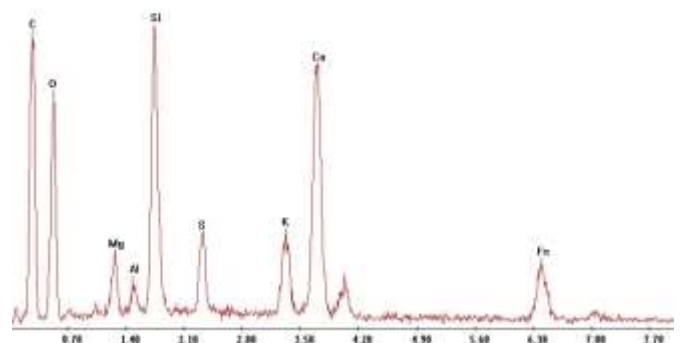


Fig. n. 9. Spettro EDS dello strato giallo-bruno potassio, ossigeno e carbonio (vedi spettro fig. n.

9). Sulla base dei risultati analitici e dalle caratteristiche microscopiche dei pigmenti si desume che si tratta di una stesura a base di carbonato di calcio, gesso, ossidi di ferro di tipo limonitico e ossalato di calcio. La presenza dell'ossalato di calcio potrebbe far pensare ad un vecchio trattamento protettivo con un medium di natura proteica ormai completamente ossidato.

Spessore 50 - 80 μ m.



500
 μ m

Foto n. 19. Sezione lucida del campione in cui si possono osservare le stesure che caratterizzano il frammento in studio. Luce riflessa, 40 X, N//

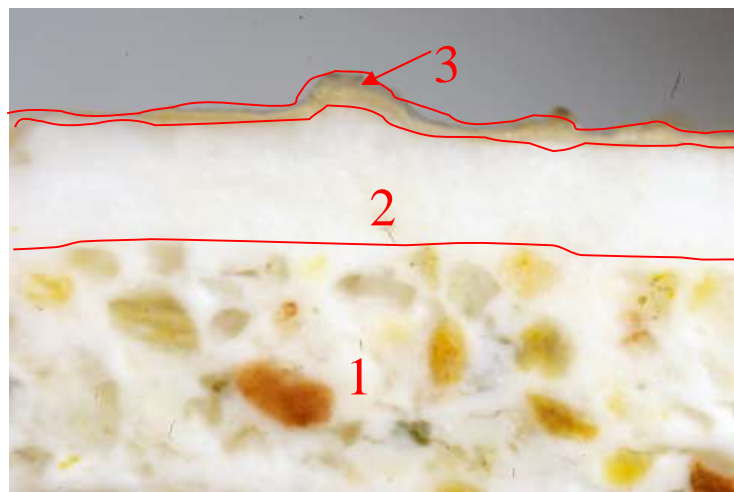


Fig. n. 10. Schema microstratigrafico della sezione lucida

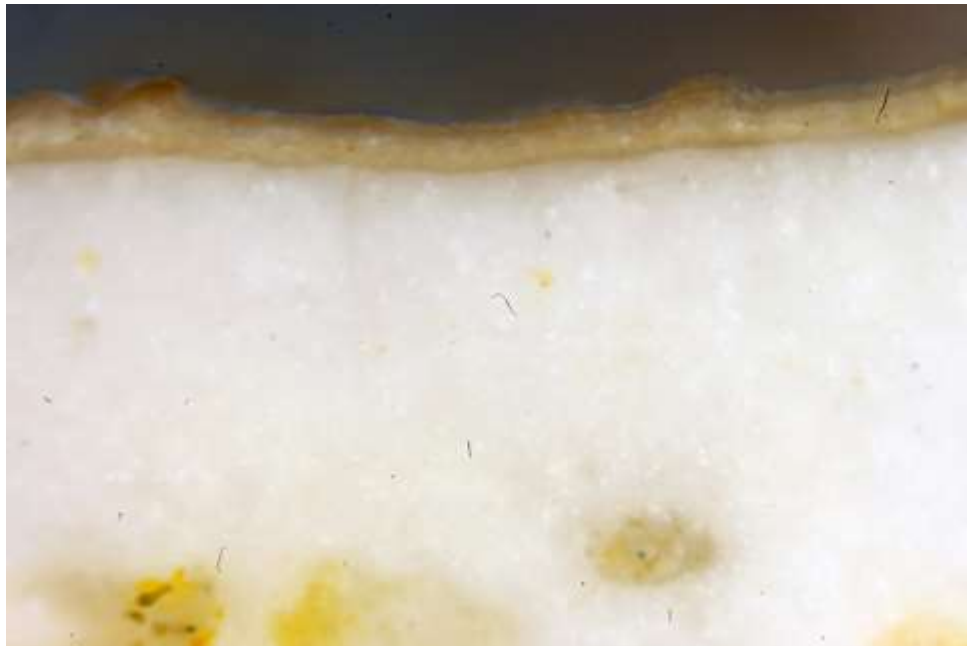


Foto n. 20. Dettaglio ingrandito dello strato superficiale in cui si osservano molto bene le caratteristiche morfologiche e cromatiche dei materiali utilizzati nella realizzazione della stesura. Luce riflessa 100 X, N//



Foto n. 21. Ulteriore ingrandimento degli strati superficiali. Luce riflessa 200 X, N//



Analisi microscopica petrografica in sezione sottile

Descrizione macroscopica (UNI-NORMAL 12/83)

Aspetto Dimensionale	Arenaceo-siltoso
Colore	Beige
Coessione	Discreta

Descrizione microscopica (UNI-NORMAL 12/83)

Aggregato

Granulometria	Arenaceo media (0,5-0.25 mm) – arenacea molto fine (0,125-0,062 mm)
Granulometria prevalente	Arenaceo fine (0,25 – 0,125 mm).
Classazione	Ben classato
Forma (sfericità/arrotondamento)	Sfericità medio-bassa / frammenti da angolosi a arrotondati
Morfologia superficiale	Da liscia ad abrasa
Orientamento	Non rilevato
Distribuzione	Omogenea
Addensamento	Stima rapporto clasti-matrice: medio (35%)

Distribuzione granulometrica		
Classe granulometrica	mm	%
Microconglomeratica	4-2	-
Arenacea molto grossolana	2-1	-
Arenacea grossolana	1-0.5	-
Arenacea media	0.5-0.25	15
Arenacea fine	0.25-0.125	73
Arenacea molto fine	0.125-0.062	12
Siltosa	< 0.062	-



Composizione degli aggregati

- 75%: quarzo e quarziti fini
- 11%: frammenti carbonatici quali calcari micritici, marnosi, sparitici, calcite policristallina
- 8%: frammenti di argilliti
- 5%: frammenti di feldspati
- 1%: ossidi di ferro
- tracce: cristalli di pirosseno

Tipo di aggregato: sabbia fluvioalluvionale di natura prevalentemente silicatica e in minor misura carbonatica.

Porosità

Percentuale dei pori	Media (18 %)
Origine della porosità	Sia primaria che secondaria
Forma dei pori	Bollosità e vacuità da legante, con irregolari microfessure.

Matrice

Struttura	Abbastanza omogenea salvo la presenza di qualche piccolo calcinarolo
Tessitura	Massa di fondo da colloforme a sparitica
Rapporti clasti/matrice	Non rilevati
Composizione	Calce aerea carbonatata

Considerazioni sull'impasto



Arte s.n.c.

Tipo di impasto	Impasto di colore beige a base di calce aerea e sabbia fluvioalluvionale di natura prevalentemente silicatica e solo in piccola parte carbonatica costituita da quarzo e quarziti, frammenti carbonatici, argilliti, feldspati, selce, ossidi di ferro e tracce di pirosseno. Le dimensioni degli aggregati sono comprese tra 0,30 mm e 0.08 mm, con prevalenza della frazione arenaceo fine. Il rapporto areale fra aggregati e legante è di circa 2,5/1. L'impasto evidenzia una porosità media sia primaria che secondaria.
Stato di conservazione	L'impasto nel complesso si presenta sufficientemente conservato

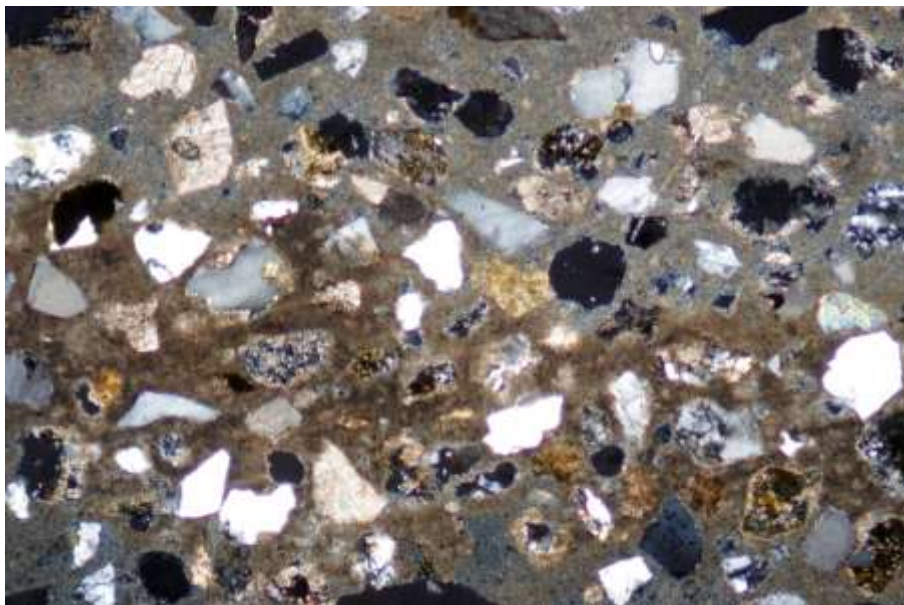


Foto n. 22. Impasto a base di calce aerea e sabbia fluvioalluvionale di natura prevalentemente silicatica e in minor misura carbonatica. Il rapporto legante/aggregato è stimabile attorno a valori di 1/2,5. Sezione sottile, luce trasmessa, 40 X, N+

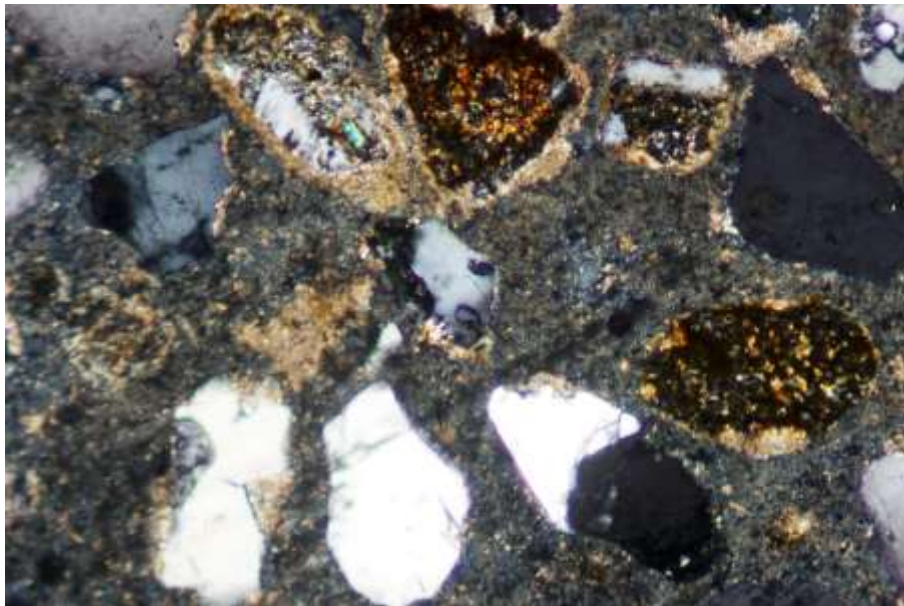


Foto n. 23. La foto riprende il medesimo a maggiori ingrandimenti dove si notano i clasti silicatici e carbonatici che caratterizzano la sabbia usata per la confezione della malta. Sezione sottile, luce trasmessa, 100 X, N+.

Scheda Campione DSN 3

Tipo di prelievo:	Frammento di intonaco con formazione biologica superficiale di colore verde-aranciato
Punto di Prelievo:	Prospetto lato nord darsena
Scopo dell'indagine:	Caratterizzazione dei biodeteriogeni e dell'intonaco
Analisi effettuate:	Analisi mineralogico-petrografica e analisi biologica

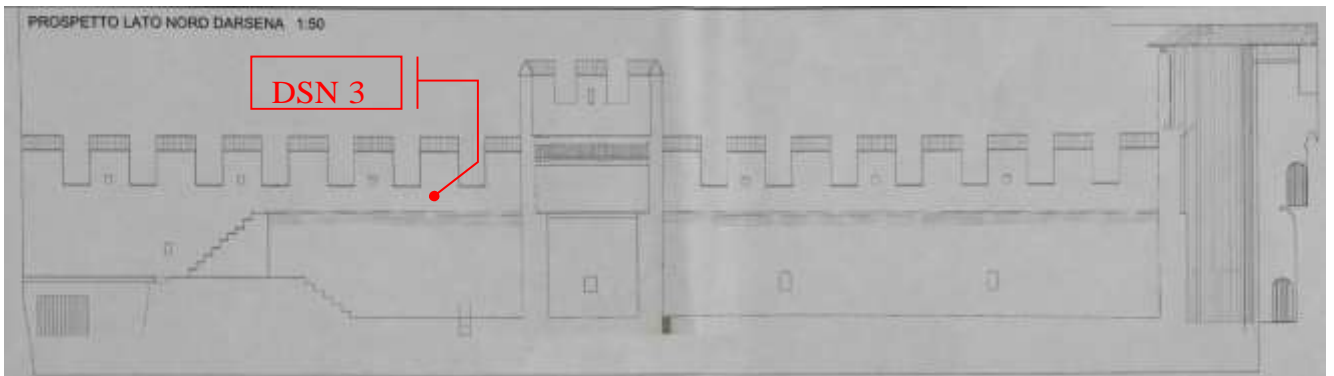


Fig. N. 11. Prospetto con indicazione del punto di prelievo del camp. DNS 3



Foto n. 24. Zona di prelievo del campione DNS 3



Foto n. 25. Punto di prelievo del campione DNS 3

Studio morfoanatomico mediante microscopio da biologia

Si tratta di un lichene caratterizzato da un tallo a superficie granuloso-verrucosa, continua, di colore giallo-aranciato. Gli apoteci sono costituiti da dischi con una zona centrale piana, di tonalità giallo-aranciata, che diventano convessi alle estremità e la colorazione passa al giallo chiaro. Si osservano talli areolati al centro, lobati al margine, con lobi contigui, arrotondati all'estremità.

Sulla base delle caratteristiche morfologiche si desume che si tratta di una *Caloplaca Flavescens* (Hunds.) Luanda. Si instaura frequentemente su muri a componente sia carbonatica che silicatica su superfici bagnate dalla pioggia ed è relativamente indifferente all'illuminazione solare.



Arte s.n.c.



Foto n. 26. Foto stereomicroscopica di *Caloplaca Flavescens* dove si può osservare la caratteristica forma degli apotecii. Luce riflessa, 40 X



Foto n. 27. Talli areolati lobati al margine. Luce riflessa, 40 X



Foto n. 28. Particolare ingrandito degli apoteci di tonalità gialloaranciata. Luce riflessa, 100 X

Analisi microscopica petrografica in sezione sottile

Descrizione macroscopica (UNI-NORMAL 12/83)

Aspetto Dimensionale	Arenaceo-siltoso
Colore	Nocciola chiaro
Coessione	Discreta

Descrizione microscopica (UNI-NORMAL 12/83)

Aggregato

Granulometria	Arenaceo media (0,5-0,25 mm) – arenacea molto fine (0,125-0,062 mm)
Granulometria prevalente	Arenaceo fine (0,25 – 0,125 mm).
Classazione	Ben classato
Forma (sfericità/arrotondamento)	Sfericità medio-bassa / frammenti da angolosi a arrotondati
Morfologia superficiale	Da liscia ad abrasa



Arte s.n.c.

Orientamento	Non rilevato
Distribuzione	Omogenea
Addensamento	Stima rapporto clasti-matrice: medio-alto (40%)

Distribuzione granulometrica		
Classe granulometrica	mm	%
Microconglomeratica	4-2	-
Arenacea molto grossolana	2-1	-
Arenacea grossolana	1-0.5	-
Arenacea media	0.5-0.25	18
Arenacea fine	0.25-0.125	65
Arenacea molto fine	0.125-0.062	17
Siltosa	< 0.062	-

Composizione degli aggregati

- 78%: quarzo e quarziti fini
- 12%: frammenti carbonatici quali calcari micritici, marnosi, sparitici, calcite policristallina
- 6%: frammenti di argilliti
- 3%: frammenti di feldspati
- 1%: ossidi di ferro
- tracce: cristalli di pirosseno

Tipo di aggregato: sabbia fluvioalluvionale di natura prevalentemente silicatica e in minor misura carbonatica.

Porosità

Percentuale dei pori	Media (20 %)
Origine della porosità	Sia primaria che secondaria
Forma dei pori	Bollosità e vacuità da legante, con irregolari microfessure.

Matrice



Struttura	Abbastanza omogenea anche se vi è presenza di qualche piccolo calcinarolo
Tessitura	Massa di fondo da colloforme a sparitica
Rapporti clasti/matrice	Non rilevati
Composizione	Calce aerea carbonatata

Considerazioni sull'impasto

Tipo di impasto	Impasto di colore nocciola chiaro a base di calce aerea e sabbia fluvioalluvionale di natura prevalentemente silicatica e solo in piccola parte carbonatica costituita da quarzo e quarziti, frammenti carbonatici, argilliti, feldspati, selce, ossidi di ferro e tracce di pirosseno. Le dimensioni degli aggregati sono comprese tra 0,50 mm e 0.08 mm, con prevalenza della frazione arenaceo fine. Il rapporto areale fra aggregati e legante è di circa 3/1. L'impasto evidenzia una porosità media sia primaria che secondaria.
Stato di conservazione	L'impasto nel complesso si presenta discretamente conservato

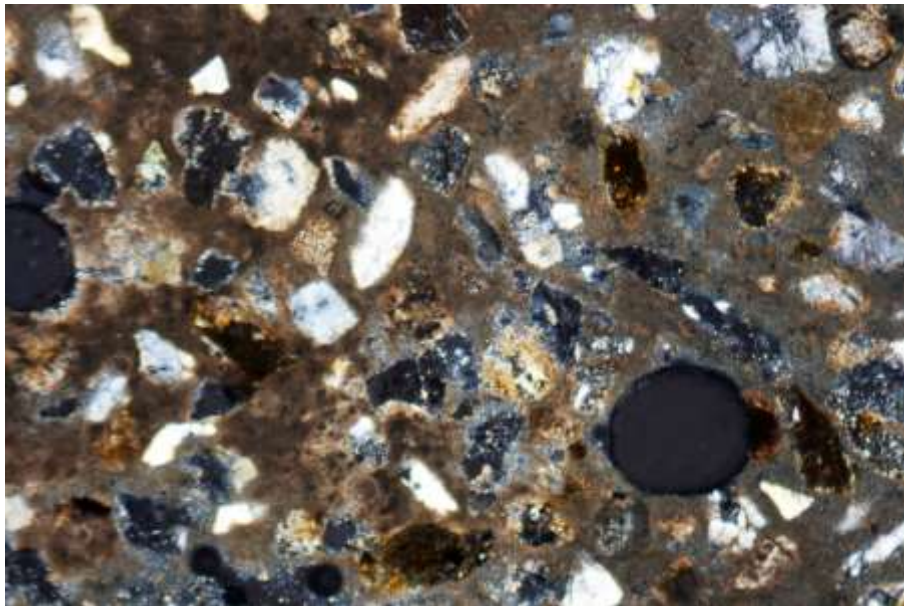


Foto n. 29. Intonaco a base di calce aerea e sabbia fluvioalluvionale di natura prettamente silicatica e in minor misura carbonatica. Il rapporto legante/aggregato è stimabile attorno a valori di 1/3. Sezione sottile, luce trasmessa, 40 X, N+

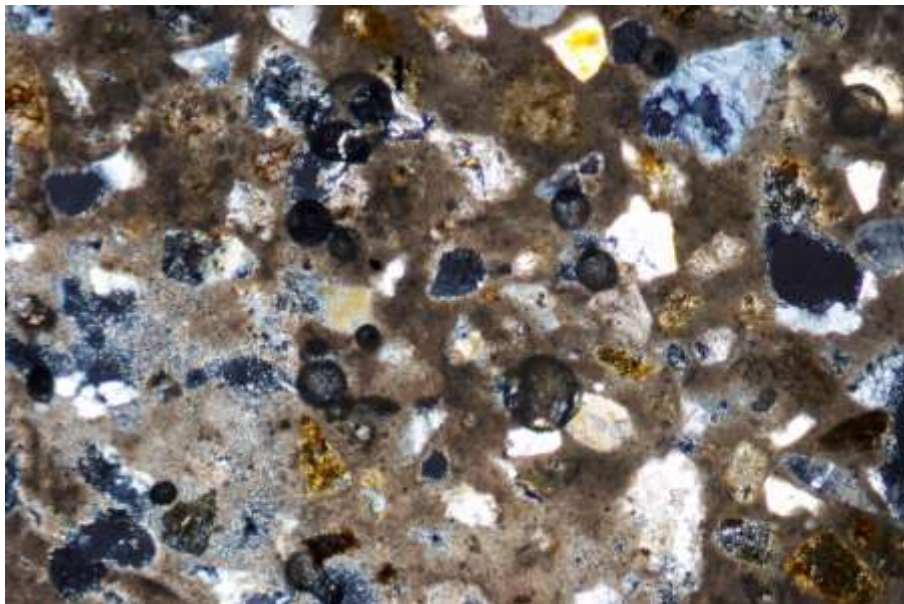


Foto n. 30. Da notare la buona classazione degli inerti e il grado di addensamento medio-alto. Sezione sottile, luce trasmessa, 40 X, N+



Scheda Campione DSN 4

Tipo di prelievo:	Frammento di intonaco con formazione biologica superficiale di colore grigio-aranciato
Punto di Prelievo:	Prospetto lato nord darsena
Scopo dell'indagine:	Caratterizzazione dei biodeteriogeni
Analisi effettuate:	Analisi biologica

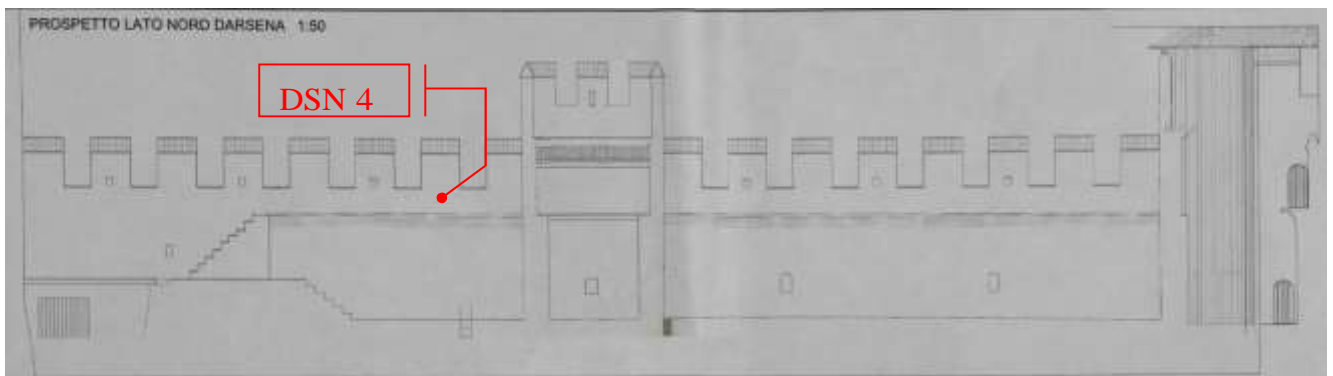


Fig. N. 12. Prospetto con indicazione del punto di prelievo del camp. DNS 4



Foto n. 31. Zona di prelievo del campione DNS 4



Foto n. 32. Punto di prelievo del campione DNS 4

Studio morfoanatomico mediante microscopio da biologia

Si tratta di un lichene di tipo crostoso caratterizzato da un tallo placodiomorfo. Al centro si osservano talli areolati, lobati al margine, con lobi contigui, arrotondati all'estremità. Si osservano rari apoteci di colore giallo-aranciato con margini sorediati. Dalle caratteristiche microscopiche si desume che si tratta di *Caloplaca citrina*. Questo tipo di lichene si sviluppa su manufatti litici calcarei bagnati dalla pioggia e piuttosto eutrofizzati.

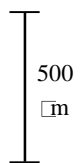


Foto n. 33. Foto stereomicroscopica di *Caloplaca citrina* dove si può osservare la caratteristica forma degli apoteci. Di colore aranciato. Luce riflessa, 40 X



Arte s.n.c.



Foto n. 34. Talli areolati lobati al margine. Luce riflessa, 20 X

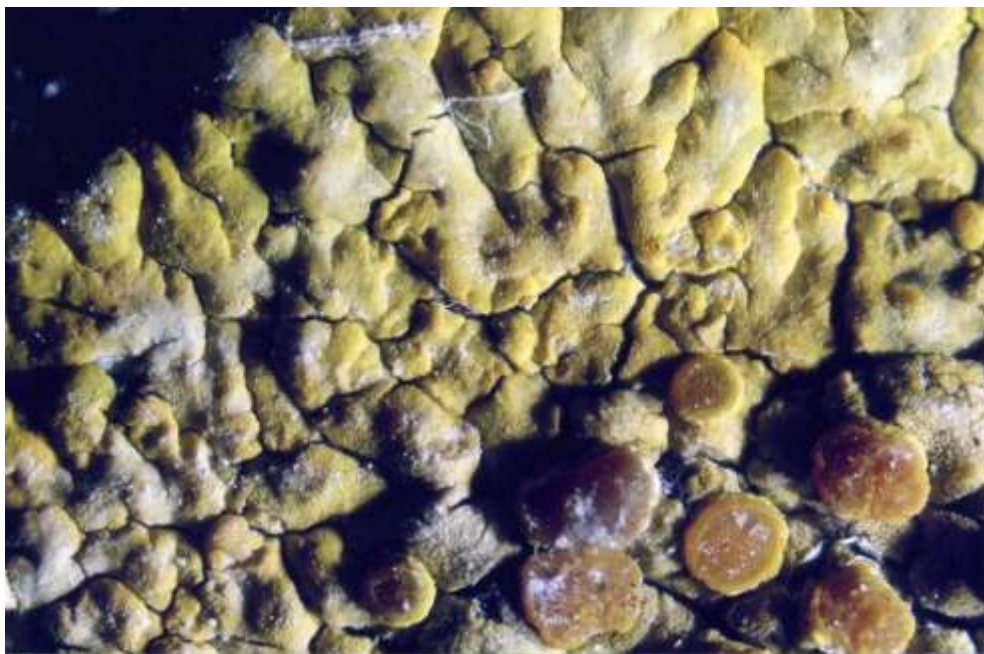


Foto n. 35. Altro dettaglio dei talli lobati e di alcuni apoteci. Luce riflessa, 20 X



Scheda Campione DSN 5

Tipo di prelievo:	Frammento di intonaco con crosta nera superficiale
Punto di Prelievo:	Prospetto lato nord darsena
Scopo dell'indagine:	Verifica della sequenza stratigrafica, caratterizzazione della crosta nera e dei sali solubili
Analisi effettuate:	Osservazione microscopica in sezione lucida, indagini alla microsonda elettronica (EDS) e analisi spettrofotometrica all'infrarosso (FTIR), analisi dei sali solubili mediante cromatografia ionica HPLC

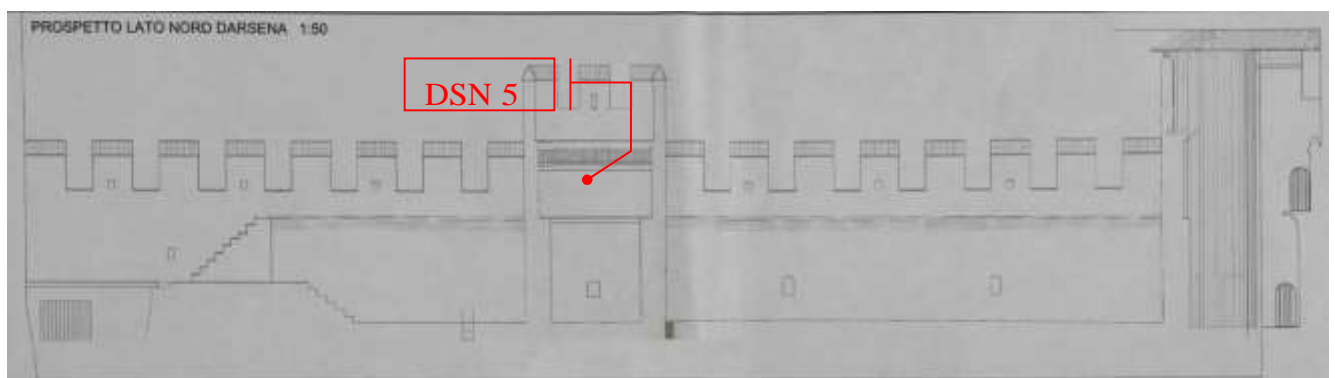


Fig. N. 13. Prospetto con indicazione del punto di prelievo del camp. DNS 5



Foto n. 36. Zona di prelievo del campione DNS 5



Foto n. 37. Punto di prelievo del campione DNS 5

Analisi spettrofotometrica all'infrarosso

Su una piccola quantità di materiale prelevato dalla superficie del campione in studio si è effettuato una indagine spettrofotometrica all'infrarosso il cui spettro è riportato di seguito.

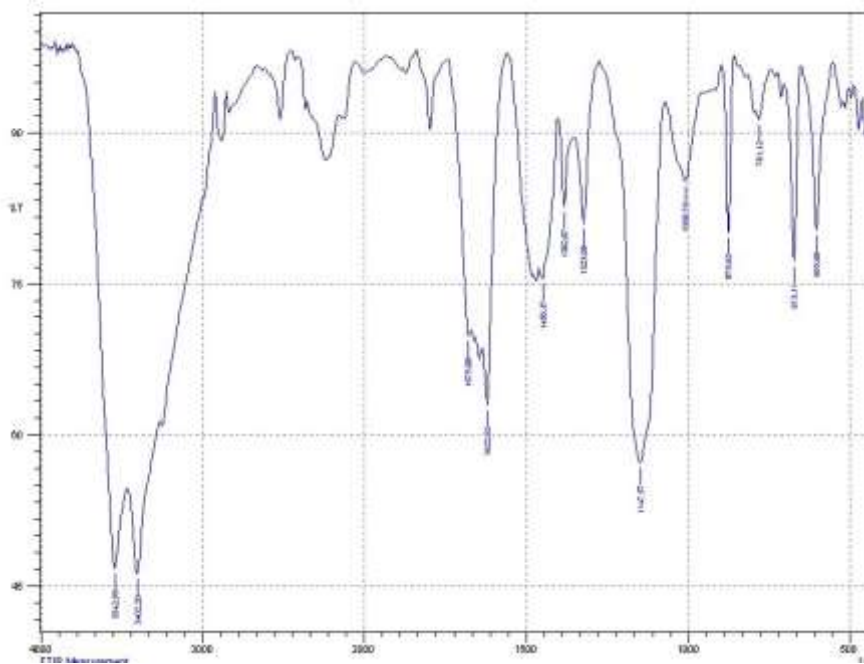


Fig. n. 14. Spettro FTIR della crosta nera

Tab. n. 4: risultati indagine FTIR

Campione	Zona di prelievo	Nitrati	Ossalato di calcio	Carbonato di calcio	Silicati	Gesso
DSN 5	crosta nera superficiale	+	++	+	+	+++
	numero d'onda (cm ⁻¹)	1382,87	1323,08	1450,37; 875,62; 781,12	1008,70	3542,99; 3402,20; 1679,88; 1622,02; 1147,57; 603,68

dove i simboli stanno per:

- +++ Componente principale
- ++ Componente presente in discrete quantità
- + Componente presente in piccole quantità
- tr Componente presente a livello di tracce
- Assente



L'indagine all'infrarosso ha registrato la presenza di grosse quantità di gesso secondario, discrete quantità di ossalato di calcio, piccole percentuali di silicati, di carbonato di calcio e piccole quantità di nitrati. Non si registrano i picchi tipici di preparati organici.

Verifica della sequenza stratigrafica e caratterizzazione della crosta superficiale

L'osservazione microscopica del campione in studio mostra la successione di due diversi strati. Correlando le caratteristiche microscopiche dei costituenti con le indagini spettrofotometriche all'infrarosso (FTIR) e le indagini alla microsonda elettronica (EDS) è stato possibile determinare la natura chimica di ciascun strato la cui descrizione è riportata di seguito.

Strato n. 1

intonaco di sottofondo a base di calce aerea e sabbia arenacea fine di natura silicatico-carbonatica

Strato n. 2

irregolare strato di "crosta nera" superficiale costituita da un miscuglio di

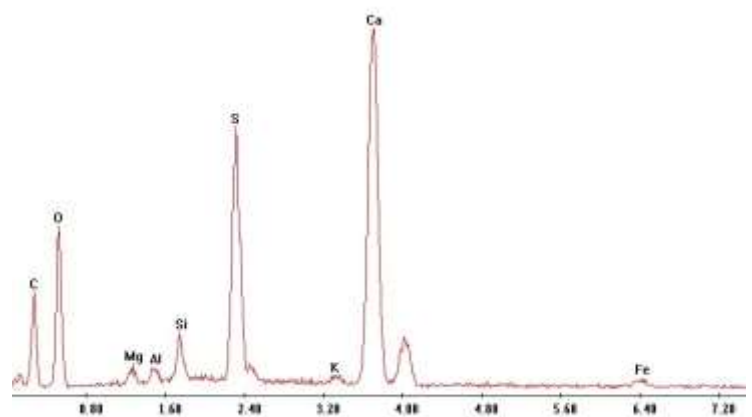


Fig. n. 15. Spettro EDS della patina nera superficiale carboniosa,

particelle di natura silicatica ricche in ossidi di ferro. Tale composizione è stata dedotta sulla base dei risultati dell'analisi all'FT/IR (vedi spettro fig. n. 14) e delle indagini alla microsonda elettronica che ha registrato la presenza di calcio, zolfo, silicio, alluminio, magnesio, ferro, potassio, carbonio e ossigeno (vedi spettro fig. n. 15).

Nella matrice gessosa vi sono numerose particelle carboniose di due diverse tipologie:

- alcune sono minute, amorfe e talora di aspetto oleoso;
- altre sono di forma rotondeggiante e molto porose.

Queste ultime costituiscono il cosiddetto “carbone globulare poroso” derivante dalla incompleta combustione di oli minerali. L’indagine spettrofotometrica all’infrarosso ha inoltre confermato la presenza di ossalato di calcio e di nitrati.

Spessore 30 – 200 μ m.



Foto n. 38. La foto riprende l’irregolare crosta nera superficiale a base di gesso, particelle carboniose e ossidi di ferro. Sezione Lucida, Luce riflessa, 100 X, N//

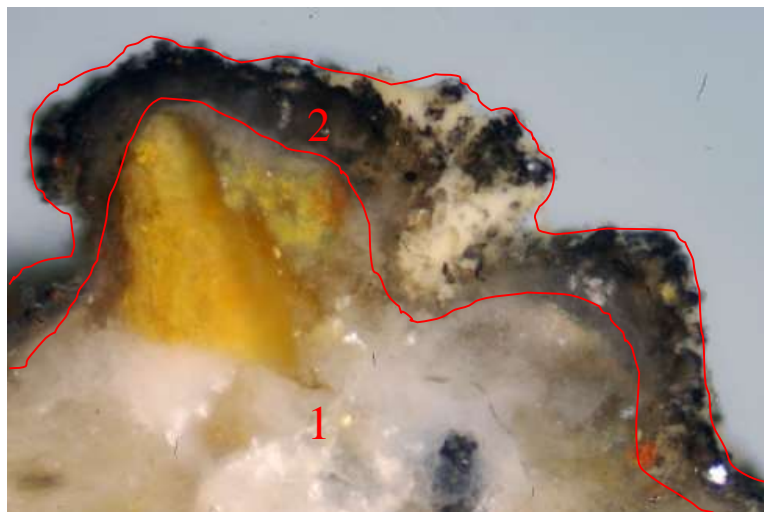


Fig. n. 16. Schema microstratigrafico



Foto n. 39. Particolare ingrandito per cui si possono apprezzare molto bene le caratteristiche morfologiche e cromatiche della crosta nera. Sezione Lucida, Luce riflessa, 200 X, N//

Analisi Quantitativa dei Sali Solubili

Una frazione del campione in studio, dopo essiccazione, macinazione ed omogeneizzazione, è stata posta in acqua distillata allo scopo di estrarre i sali solubili eventualmente presenti. La soluzione è stata quindi analizzata mediante cromatografia ionica. I risultati sono riportati nella tabella seguente:

Tab. 6: risultati indagine HPLC

Parametro	U.M.	Valori
Cloruri	% massa/massa	0,11
Nitrati	% massa/massa	0,42
Solfati	% massa/massa	1,45



Totali sali	% massa/massa	1,98
-------------	---------------	------

L'indagine mediante cromatografia ionica ha registrato un contenuto salino molto elevato per degli impasti artificiali. Le specie riscontrate sono attribuibili per la maggior percentuale a solfati e a più modeste concentrazioni di nitrati e di cloruri. Nella figura seguente è riportato il cromatogramma relativo alla frazione anionica delle specie saline riscontrate.

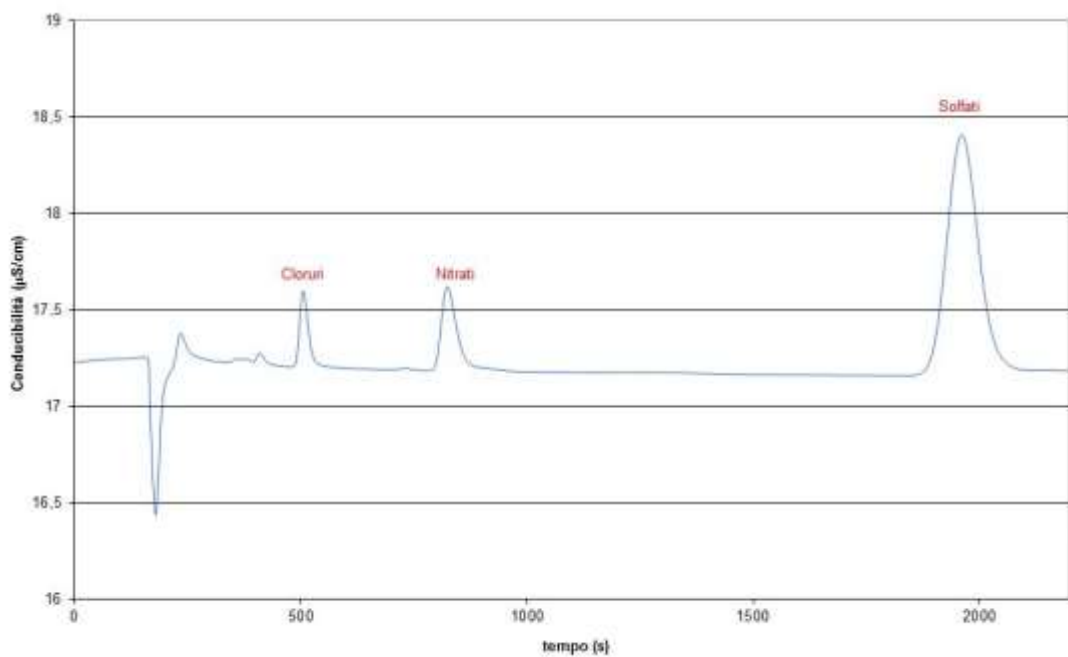


Fig. n. 17. Cromatogramma della frazione anionica

Scheda Campione DSN 6

Tipo di prelievo:	Frammento di intonaco con patina superficiale di colore giallognolo
Punto di Prelievo:	Prospetto lato nord darsena
Scopo dell'indagine:	Verifica della sequenza stratigrafica e caratterizzazione dell'intonaco
Analisi effettuate:	Analisi mineralogico-petrografica, osservazione microscopica in sezione lucida e indagine spettrofotometrica all'infrarosso (FTIR)

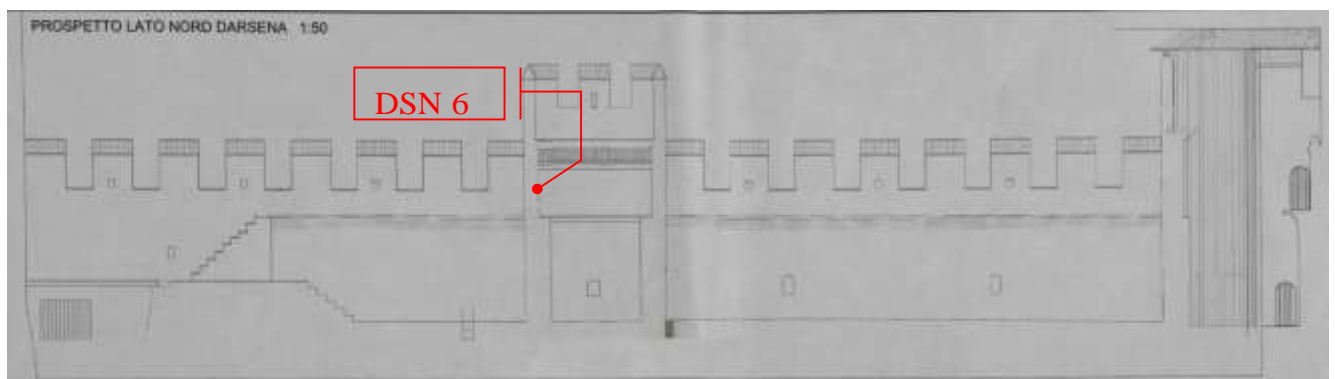


Fig. N. 18. Prospetto con indicazione del punto di prelievo del camp. DNS 6



Arte s.n.c.



Foto n. 40. Zona di prelievo del campione DNS 6



Foto n. 41. Punto di prelievo del campione DNS 6

Analisi spettrofotometrica all'infrarosso

Su una piccola quantità di materiale prelevato dalla superficie del campione in studio si è effettuato una indagine spettrofotometrica all'infrarosso il cui spettro è riportato di seguito.

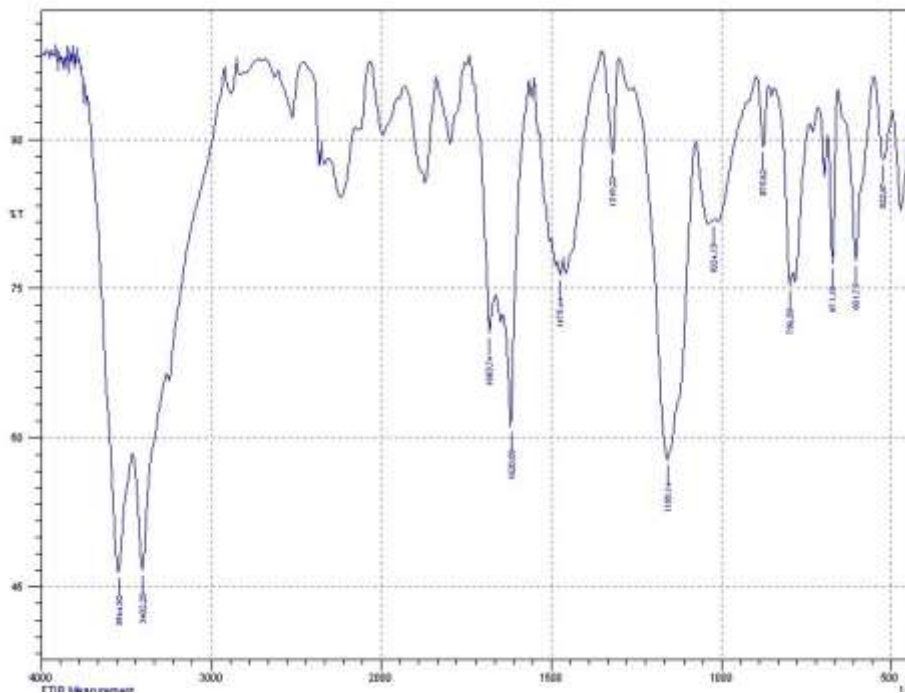


Fig. n. 19. Spettro FTIR della superficie

Tab. n. 5: risultati indagine FTIR

Campione	Zona di prelievo	Nitrati	Ossalato di calcio	Carbonato di calcio	Silicati	Gesso
DSN 6	zona superficiale	-	+	+	+	+++
	numero d'onda (cm ⁻¹)	-	1319,22	1475,44; 875,62; 796,55	1024,13	3544,92; 3402,20; 1683,74; 1620,09; 1159,14; 601,75

dove i simboli stanno per:

- +++ Componente principale
- ++ Componente presente in discrete quantità
- + Componente presente in piccole quantità
- tr Componente presente a livello di tracce
- Assente



L'indagine all'infrarosso ha registrato la presenza di grosse quantità di gesso secondario, piccole quantità di ossalato di calcio, piccole percentuali di silicati e di carbonato di calcio. Non si registrano i picchi tipici di preparati organici ma la presenza dell'ossalato potrebbe essere legata all'utilizzo di qualche vecchio protettivo proteico ormai completamente ossidato.

Verifica della sequenza stratigrafica

L'osservazione microscopica del campione in studio non evidenzia una sequenza stratigrafica vera e propria. Il prelievo, infatti, è costituito dall'intonaco a base di calce aerea e sabbia arenacea di natura prevalentemente silicatica e da una zona superficiale del tutto simile a quella sottostante caratterizzata da una tonalità leggermente giallognola. Tale colorazione non è da attribuire sicuramente all'applicazione di qualsivoglia finitura bensì si tratta di una fine dispersione di ossidi di ferro variamente idratati derivanti da processi di idrolisi di alcuni minerali e ossidi che costituiscono gli aggregati utilizzati per la confezione dell'intonaco. Si tratterebbe quindi dell'azione nel tempo delle acque meteoriche che hanno innescato fenomeni di idrolisi, dissoluzione e conseguente migrazione della frazione argillosa e degli ossidi di ferro verso la superficie dove si sono concentrati generando il peculiare effetto cromatico. L'analisi spettrofotometrica all'infrarosso ha inoltre confermato che la frazione carbonatica superficiale ha subito un processo di solfatazione con formazione di gesso secondario. Inoltre la superficie presenta piccole concentrazioni di ossalato di calcio che potrebbe far ipotizzare all'utilizzo di protettivi proteici ormai completamente degradati.

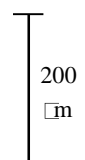




Foto n. 42. La foto riprende una zona superficiale dove la matrice carbonatica, fortemente solforata, presenta una concentrazione di ossidi di ferro idrati provenienti in seguito a migrazione da una zona di intonaco più profonda. Sezione Lucida, Luce riflessa, 100 X, N//

Analisi microscopica petrografica in sezione sottile

Descrizione macroscopica (UNI-NORMAL 12/83)

Aspetto Dimensionale	Arenaceo-siltoso
Colore	Nocciola chiaro
Coazione	Discreta

Descrizione microscopica (UNI-NORMAL 12/83)

Aggregato

Granulometria	Arenaceo grossolano (1- 0,5 mm) – arenacea molto fine (0,125-0,062 mm)
Granulometria prevalente	Arenaceo fine (0,25 – 0,125 mm).
Classazione	Ben classato
Forma (sfericità/arrotondamento)	Sfericità medio-bassa / frammenti da angolosi a arrotondati
Morfologia superficiale	Da liscia ad abrasa
Orientamento	Non rilevato
Distribuzione	Omogenea
Addensamento	Stima rapporto clasti-matrice: medio-alto (44%)

Distribuzione granulometrica		
Classe granulometrica	mm	%
Microconglomeratica	4-2	-
Arenacea molto grossolana	2-1	-
Arenacea grossolana	1-0.5	6
Arenacea media	0.5-0.25	22
Arenacea fine	0.25-0.125	54
Arenacea molto fine	0.125-0.062	18
Siltosa	< 0.062	-



Composizione degli aggregati

- 70%: quarzo e quarziti fini
- 15%: frammenti carbonatici quali calcari micritici, marnosi, sparitici, calcite policristallina
- 8%: frammenti di argilliti
- 5%: frammenti di feldspati
- 2%: ossidi di ferro
- tracce: cristalli di pirosseno

Tipo di aggregato: sabbia fluvioalluvionale di natura prevalentemente silicatica e in minor misura carbonatica.

Porosità

Percentuale dei pori	Media (18 %)
Origine della porosità	Sia primaria che secondaria
Forma dei pori	Bollosità e vacuità da legante, con irregolari microfessure.

Matrice

Struttura	Eterogenea per la presenza di numerosi calcinaroli
Tessitura	Massa di fondo da colloforme a sparitica
Rapporti clasti/matrice	Non rilevati
Composizione	Calce aerea carbonatata

Considerazioni sull'impasto

Tipo di impasto	Impasto di colore nocciola chiaro a base di calce aerea e sabbia fluvioalluvionale di natura prevalentemente silicatica e solo in minor misura carbonatica costituita da quarzo e quarziti, frammenti carbonatici, argilliti, feldspati, selce, ossidi di ferro e tracce di pirosseno. Le dimensioni degli aggregati sono comprese tra 0,75 mm e 0,08 mm, con prevalenza della frazione arenaceo fine. Il rapporto areale fra aggregati e legante è di circa 3÷3,5/1. L'impasto evidenzia una porosità media sia primaria che secondaria.
Stato di conservazione	L'impasto nel complesso si presenta discretamente conservato

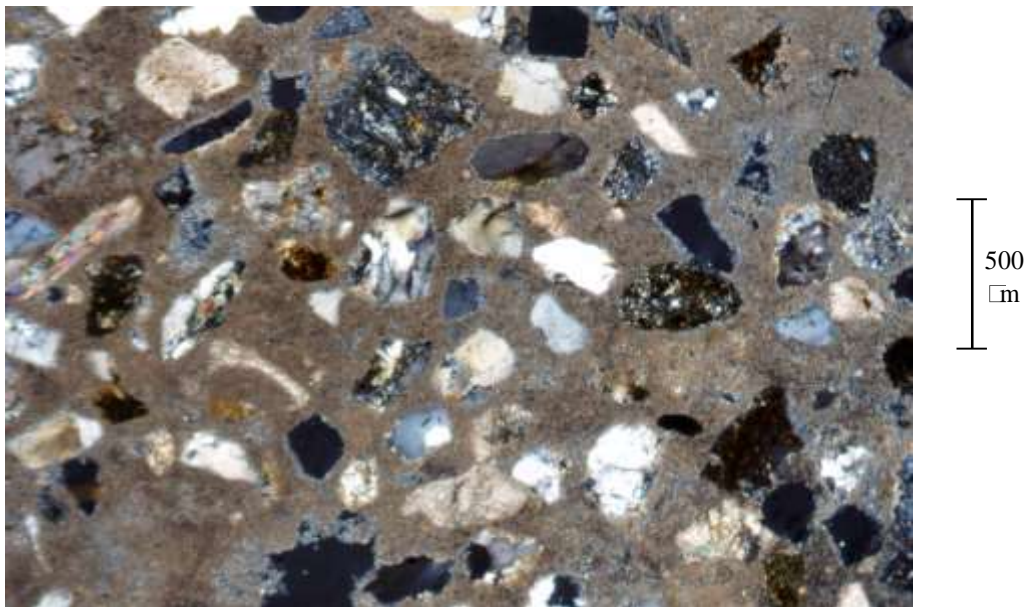


Foto n. 43. Intonaco a base di calce aerea e sabbia fluvioalluvionale di natura prettamente silicatica e in minor misura carbonatica. Il rapporto legante/aggregato è stimabile attorno a valori di 1/3÷3,5. Sezione sottile, luce trasmessa, 40 X, N+

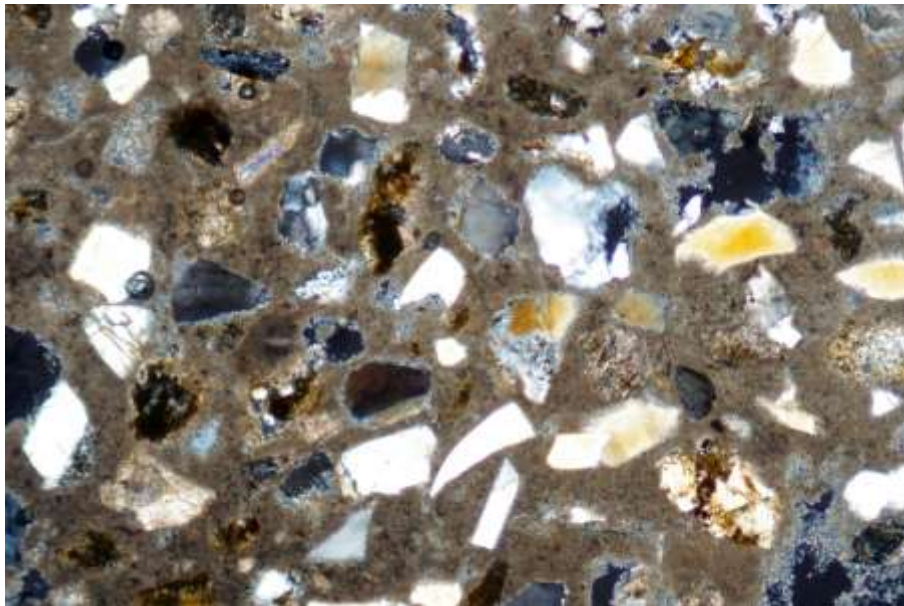


Foto n. 44. Altra foto che mette ben in evidenza la tipologia di aggregati e la buona classazione degli inerti. Sezione sottile, luce trasmessa, 40 X, N+

Scheda Campione DSN 7

Tipo di prelievo:	Frammento di intonaco con resti di finitura superficiale di colore bianco
Punto di Prelievo:	Prospetto lato nord darsena
Scopo dell'indagine:	Verifica della sequenza stratigrafica e caratterizzazione dell'intonaco
Analisi effettuate:	Analisi mineralogico-petrografica, osservazione microscopica in sezione lucida e indagine alla microsonda elettronica (EDS)

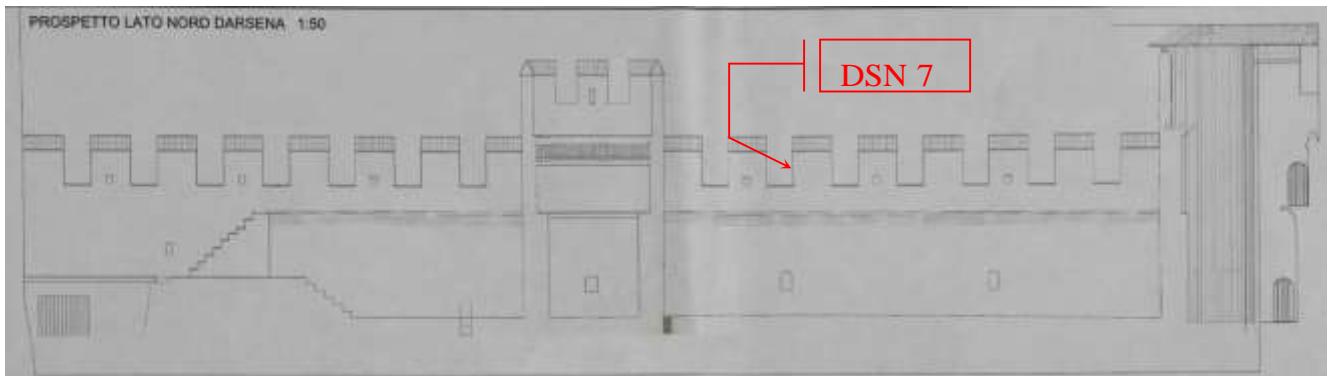


Fig. N. 20. Prospetto con indicazione del punto di prelievo del camp. DNS 7



Foto n. 45. Zona di prelievo del campione DNS 7



Foto n. 46. Punto di prelievo del campione DNS 7

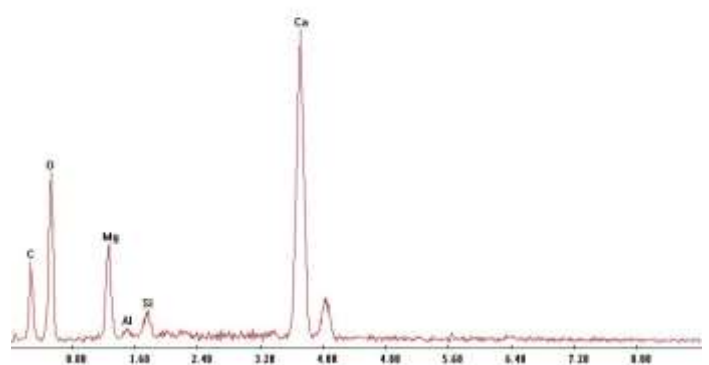
Verifica della sequenza stratigrafica

L'osservazione microscopica del campione in studio mostra la successione di due diversi strati. Sulla base dei risultati dell'indagine mineralogico-petrografica e correlando risultati delle indagini alla microsonda elettronica (EDS) è stato possibile determinare la natura chimica di ciascun strato la cui descrizione è riportata di seguito.

Strato n. 1

impasto di sottofondo di colore grigiochiaro riconducibile ad una miscela di calce aerea e sabbia di natura silicaticarbonatica (vedi studio in sezione sottile)

Strato n. 2





resti di una stesura di colore bianco dove l'indagine alla microsonda elettronica ha registrato la presenza di calcio, magnesio,

tracce di alluminio e di silicio, carbonio e

ossigeno (vedi spettro fig. n. 2). Dai dati

analitici si desume che si tratta di una

scialbatura a base di sola calce aerea

magnesiaca. Da sottolineare che in

seno alla matrice carbonatica si osserva la presenza di due diverse tipologie di biodeteriogeni: alcuni

sono rappresentati da colonie di biodeteriogeni di colore brunastro e sono riconducibili a muffe. Altre

formazioni biologiche, di colore verde brillante, sono attribuibili a formazioni algali le cui unità sono

formate da alcuni nuclei immersi in una guaina mucillaginosa capace di assorbire e trattenere acqua per

lungo tempo. Le caratteristiche morfologiche sono quelle tipiche delle alghe verdi (probabilmente dei

generi *Chlorella* e *Chlorococcum*). Si tratta di microrganismi autotrofi il cui sviluppo è condizionato

dall'intensità luminosa, dall'umidità, dalla temperatura e dal pH del substrato.

Spessore 0 - 600 μ m.

Fig. n. 22. Spettro EDS dello strato bianco



Foto n. 47. La foto riprende la scialbatura superficiale a base di sola calce carbonatata. Sezione Lucida, Luce riflessa, 40 X, N//



Fig. n. 23. Schema microstratigrafico



Foto n. 48. Particolare ingrandito dove si osservano alcune colonie brunastre attribuibili a muffe. Sezione Lucida, Luce riflessa, 200 X, N//



Foto n. 49. La foto mostra le colonie delle alghe verdi. Sezione Lucida, Luce riflessa, 200 X, N//

Analisi microscopica petrografica in sezione sottile

Descrizione macroscopica (UNI-NORMAL 12/83)

Aspetto Dimensionale	Arenaceo-siltoso
Colore	Grigio chiaro
Coessione	Discreta

Descrizione microscopica (UNI-NORMAL 12/83)

Aggregato

Granulometria	Arenaceo molto grossolano (2-1 mm) - siltoso grossolano (0,062-0,032 mm)
Granulometria prevalente	Arenaceo fine (0,25 – 0,125 mm).
Classazione	Ben classato
Forma (sfericità/arrotondamento)	Sfericità medio-bassa / frammenti da angolosi a arrotondati
Morfologia superficiale	Da liscia ad abrasa



Orientamento	Non rilevato
Distribuzione	Omogenea
Addensamento	Stima rapporto clasti-matrice: medio (50%)

Distribuzione granulometrica		
Classe granulometrica	mm	%
Microconglomeratica	4-2	-
Arenacea molto grossolana	2-1	3
Arenacea grossolana	1-0.5	2
Arenacea media	0.5-0.25	3
Arenacea fine	0.25-0.125	64
Arenacea molto fine	0.125-0.062	26
Siltosa	< 0.062	2

Composizione degli aggregati

- 69%: quarzo e quarziti fini
- 17%: frammenti carbonatici quali calcari micritici, marnosi, sparitici, calcite policristallina
- 6%: frammenti di argilliti
- 5%: frammenti di feldspati
- 2%: frammenti di selce
- 1%: ossidi di ferro
- tracce: cristalli di pirosseno

Tipo di aggregato: sabbia fluvioalluvionale di natura prevalentemente silicatica e in piccola parte carbonatica.

Porosità

Percentuale dei pori	Media (21 %)
Origine della porosità	Sia primaria che secondaria
Forma dei pori	Bollosità e vacuità da legante, con irregolari microfessure.



Matrice

Struttura	Abbastanza omogenea nonostante qualche calcinarolo
Tessitura	Massa di fondo da colloforme a sparitica
Rapporti clasti/matrice	Non rilevati
Composizione	Calce aerea carbonatata

Considerazioni sull'impasto

Tipo di impasto	Impasto di colore grigio chiaro a base di calce aerea e sabbia fluvioalluvionale di natura prevalentemente silicatica e solo in piccola parte carbonatica costituita da quarzo e quarziti, frammenti carbonatici, argilliti, feldspati, selce, ossidi di ferro e tracce di pirosseno. Le dimensioni degli aggregati sono comprese tra 1,4 mm e 0,032 mm, con prevalenza della frazione arenaceo fine. Il rapporto areale fra aggregati e legante è di circa 2,5/1. L'impasto evidenzia una porosità media sia primaria che secondaria.
Stato di conservazione	La malta nel complesso si presenta sufficientemente conservata

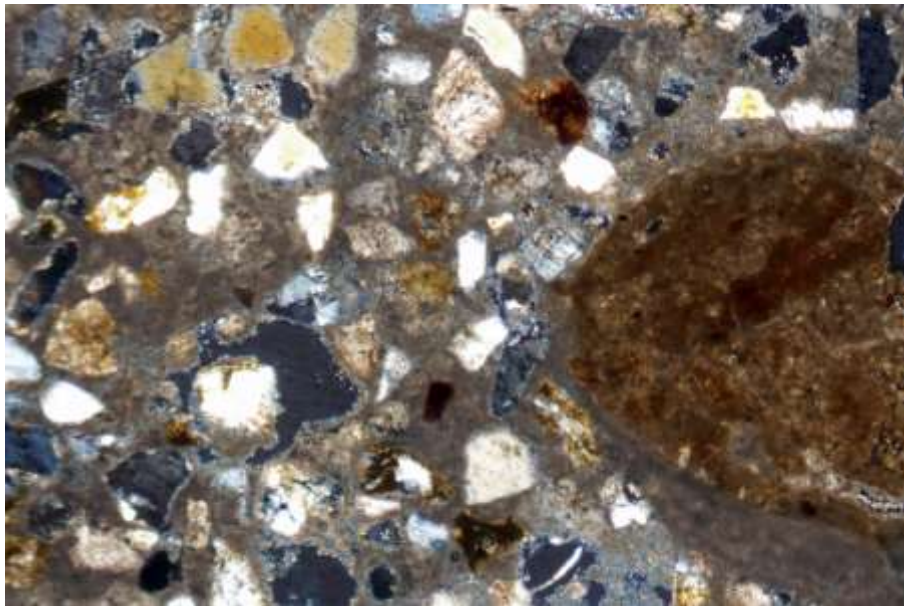


Foto n. 50. Intonaco a base di calce aerea e sabbia fluvioalluvionale di natura prettamente silicatica e in minor misura carbonatica. Il rapporto legante/aggregato è stimabile attorno a valori di 1/2,5. Sezione sottile, luce trasmessa, 40 X, N+

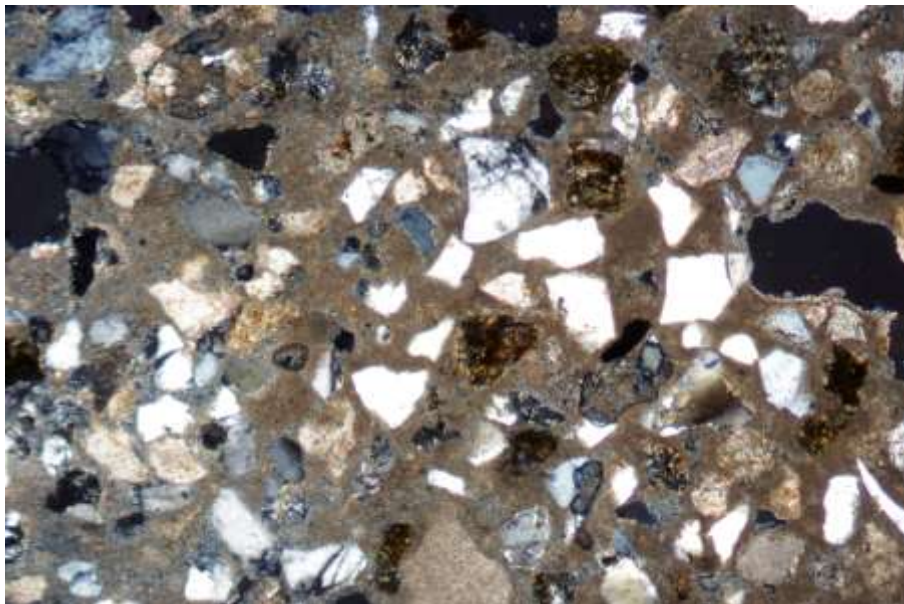


Foto n. 51. Altra foto del medesimo provino ripreso in un'altra zona della sezione sottile. Sezione sottile, luce trasmessa, 40 X, N+

Scheda Campione DSN 8

Tipo di prelievo:	Frammento di intonaco con finitura superficiale di colore giallognolo
Punto di Prelievo:	Prospetto lato nord darsena
Scopo dell'indagine:	Verifica della sequenza stratigrafica e caratterizzazione dell'intonaco
Analisi effettuate:	Analisi mineralogico-petrografica, osservazione microscopica in sezione lucida, indagini alla microsonda elettronica (EDS) e analisi spettrofotometrica all'infrarosso (FTIR)

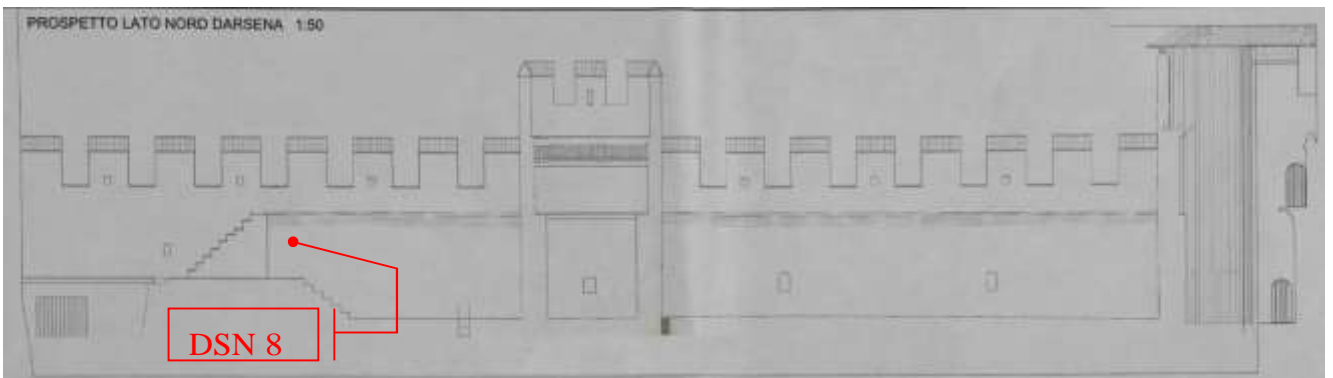


Fig. N. 24. Prospetto con indicazione del punto di prelievo del camp. DNS 8



Foto n. 52. Zona di prelievo del campione DNS 8



Foto n. 53. Punto di prelievo del campione DNS 8

Analisi spettrofotometrica all'infrarosso

Su una piccola quantità di materiale prelevato dalla superficie del campione in studio si è effettuato una indagine spettrofotometrica all'infrarosso il cui spettro è riportato di seguito.

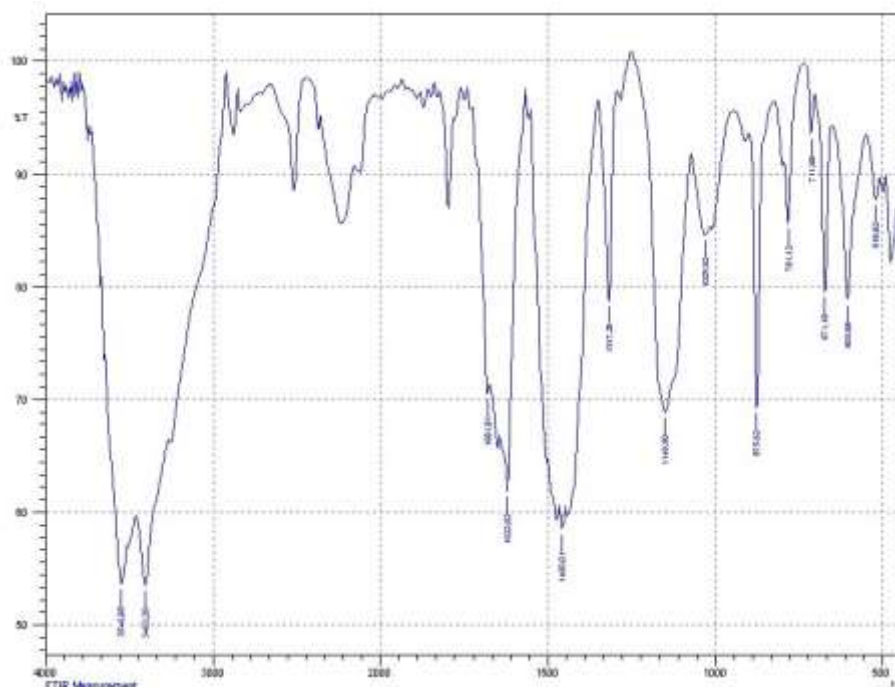


Fig. n. 25. Spettro FTIR degli strati superficiali

Tab. n. 6: risultati indagine FTIR

Campione	Zona di prelievo	Nitrati	Ossalato di calcio	Carbonato di calcio	Silicati	Gesso
DSN 8	strato superficiale	-	++	++	+	+++
	numero d'onda (cm ⁻¹)		1317,29	1460,01; 875,62; 781,12; 711,68	1029,92	3546,85; 3402,20; 1681,81; 1622,02; 1149,50; 603,68

dove i simboli stanno per:

- +++ Componente principale
- ++ Componente presente in discrete quantità +
- Componente presente in piccole quantità
- tr Componente presente a livello di tracce
- Assente



L'indagine all'infrarosso ha registrato la presenza di grosse quantità di gesso secondario, discrete quantità di ossalato di calcio e di carbonato di calcio e piccole percentuali di silicati attribuibili ad una classe di pigmenti. Non si registrano i picchi tipici di preparati organici ma la presenza dell'ossalato potrebbe essere dovuto all'uso di preparati proteici ormai ossidati.

Verifica della sequenza stratigrafica e caratterizzazione degli strati superficiali

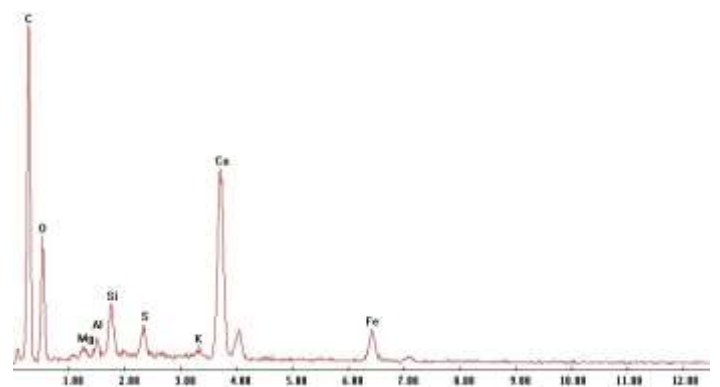
L'osservazione microscopica del frammento pittorico in studio mostra la successione di due diversi strati. Correlando le caratteristiche microscopiche dei pigmenti con le analisi alla microsonda elettronica (EDS) e le indagini spettrofotometriche all'infrarosso (FTIR), è stato possibile determinare la natura chimica di ciascun strato la cui descrizione è riportata di seguito.

Strato n. 1

intonaco ottenuto dalla miscela di calce aerea e sabbia arenacea di natura silicaticarbonatica.

Strato n. 2

resti di un irregolare strato pittorico superficiale costituito da un miscuglio di minuti cristalli di colore giallo frammisti ad altri di colore rossastro e rare e minute particelle nero-carboniose. L'indagine alla microsonda elettronica (EDS) ha registrato la presenza di calcio, silicio, zolfo, ferro, potassio, magnesio, alluminio, carbonio e ossigeno (vedi spettro fig. n. 26). Sulla Fig. n. 26



Spettro EDS dello strato bruno superficiale base dei risultati analitici e dalle caratteristiche microscopiche dei costituenti si desume che si tratta dei resti di una

“pittura alla calce” a base di carbonato di calcio, gesso secondario, ocra gialla, poca ocra rossa e raro nero carbone. Poiché nello strato è presente dell'ossalato di calcio, non si esclude l'utilizzo di un preparato proteico in qualità di coadiuvante di presa o come protettivo superficiale e attualmente completamente ossidato.

Spessore 50 - 260 μ m.



Foto n. 54. La foto riprende l'irregolare strato pittorico superficiale a base di pigmenti ocracei. Sezione Lucida, Luce riflessa, 100 X, N//

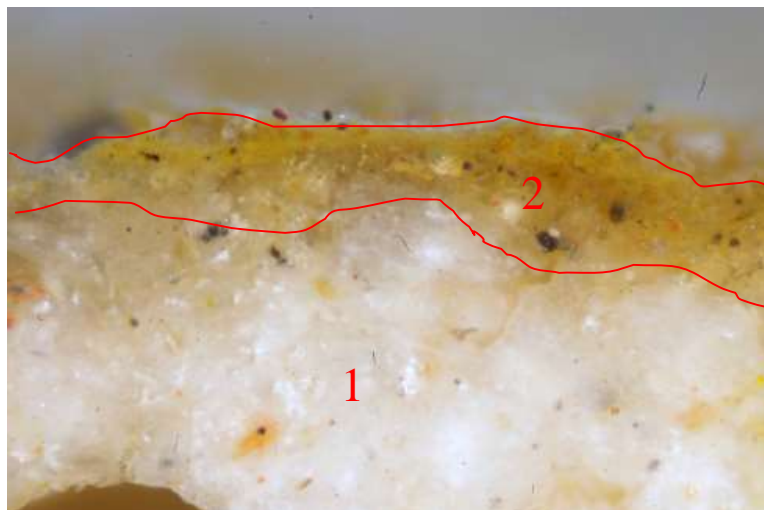


Fig. n. 27. Schema microstratigrafico della sezione lucida



Arte s.n.c.

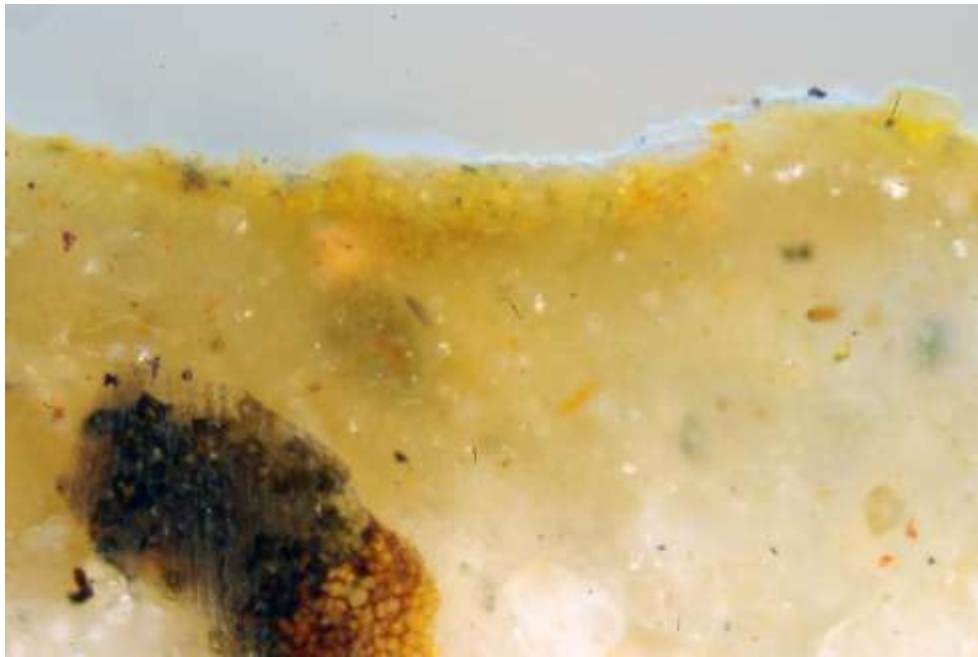


Foto n. 55. Particolare ingrandito per cui si possono apprezzare molto bene le caratteristiche morfologiche e cromatiche dei pigmenti. Sezione Lucida, Luce riflessa, 200 X, N//

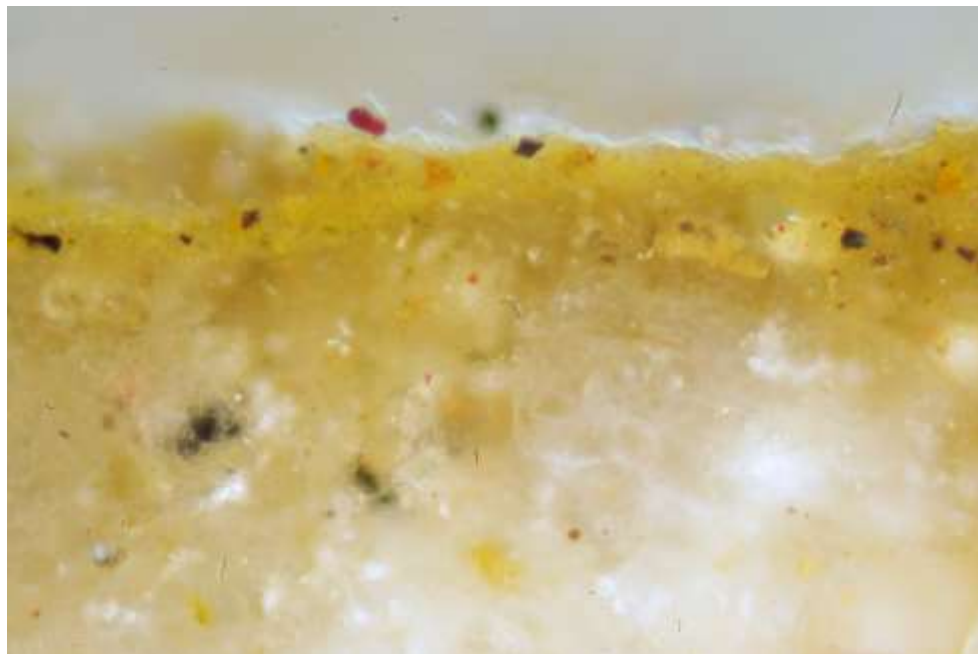


Foto n. 56. Altra foto che mette ben in evidenza lo strato pittorico superficiale. Sezione Lucida, Luce riflessa, 200 X, N//



Analisi microscopica petrografica in sezione sottile

Descrizione macroscopica (UNI-NORMAL 12/83)

Aspetto Dimensionale	Conglomeratico-arenaceo-siltoso
Colore	Nocciola chiaro
Coazione	Scarsa

Descrizione microscopica (UNI-NORMAL 12/83)

Aggregato

Granulometria	Microconglomeratico (4-2 mm) - siltoso grossolano (0,062-0,032 mm)
Granulometria prevalente	Arenaceo grossolano (1-0,5 mm).
Classazione	Poco classato
Forma (sfericità/arrotondamento)	Sfericità medio-bassa / frammenti da arrotondati angolosi a
Morfologia superficiale	Da liscia ad abrasa
Orientamento	Non rilevato
Distribuzione	Omogenea
Addensamento	Stima rapporto clasti-matrice: medio (49%)

Distribuzione granulometrica		
Classe granulometrica	mm	%
Microconglomeratica	4-2	18
Arenacea molto grossolana	2-1	5
Arenacea grossolana	1-0.5	48
Arenacea media	0.5-0.25	19
Arenacea fine	0.25-0.125	5
Arenacea molto fine	0.125-0.062	3
Siltosa	< 0.062	2

Composizione degli aggregati



- 71%: frammenti carbonatici quali calcari marnosi, micritici, calcite policristallina, calcari sparitici.
- 25%: quarzo e quarziti
- 3%: frammenti di selce
- 1%: ossidi di ferro
Tipo di aggregato: sabbia fluvioalluvionale di natura perlopiù carbonatica e in media parte anche silicatica

Porosità

Percentuale dei pori	Elevata (25 %)
Origine della porosità	Sia primaria che secondaria
Forma dei pori	Bollosità e vacuità da legante, con irregolari microfessure.

Matrice

Struttura	Abbastanza omogenea, con qualche piccolo calcinarolo
Tessitura	Massa di fondo da colloforme a sparitica
Rapporti clasti/matrice	Non rilevati
Composizione	Calce aerea carbonatata

Considerazioni sull'impasto

Tipo di impasto	Impasto di colore nocciola chiaro ottenuto dalla mescola di calce aerea e sabbia fluvioalluvionale di natura prevalentemente carbonatica e in minor misura silicatica costituita da frammenti carbonatici, quarzo e quarziti, selce e ossidi di ferro. Le dimensioni degli aggregati sono comprese tra 2,25 mm e 0,032 mm, con prevalenza della frazione arenaceo grossolana. Il rapporto areale fra aggregati e legante è di circa 3/1. L'impasto evidenzia una elevata porosità sia primaria che secondaria.
Stato di conservazione	L'impasto nel complesso si presenta mal conservato

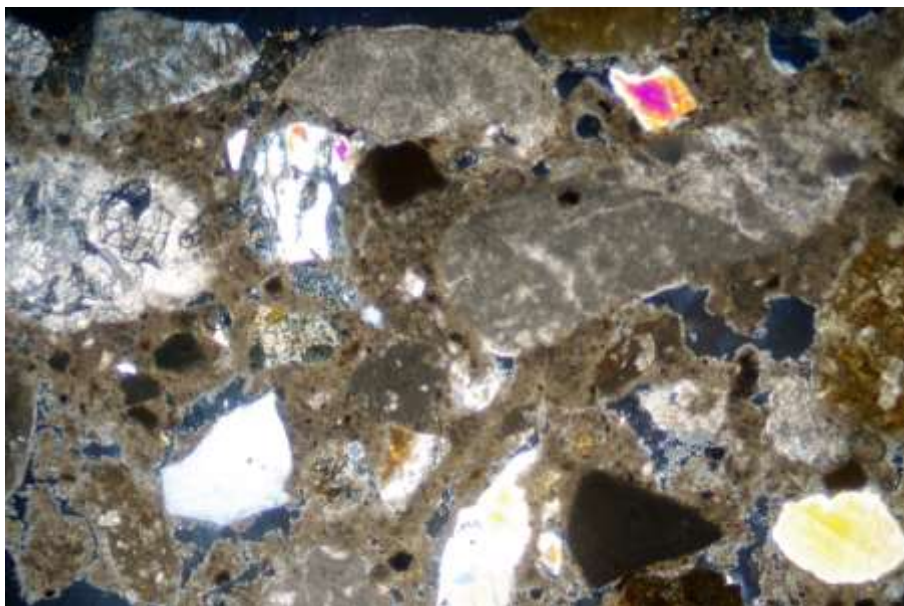


Foto n. 57. Intonaco a base di calce aerea e sabbia fluvioalluvionale di natura prettamente carbonatica e in minor misura silicatica. Il rapporto legante/aggregato è stimabile attorno a valori di 1/3. Sezione sottile, luce trasmessa, 20 X, N+

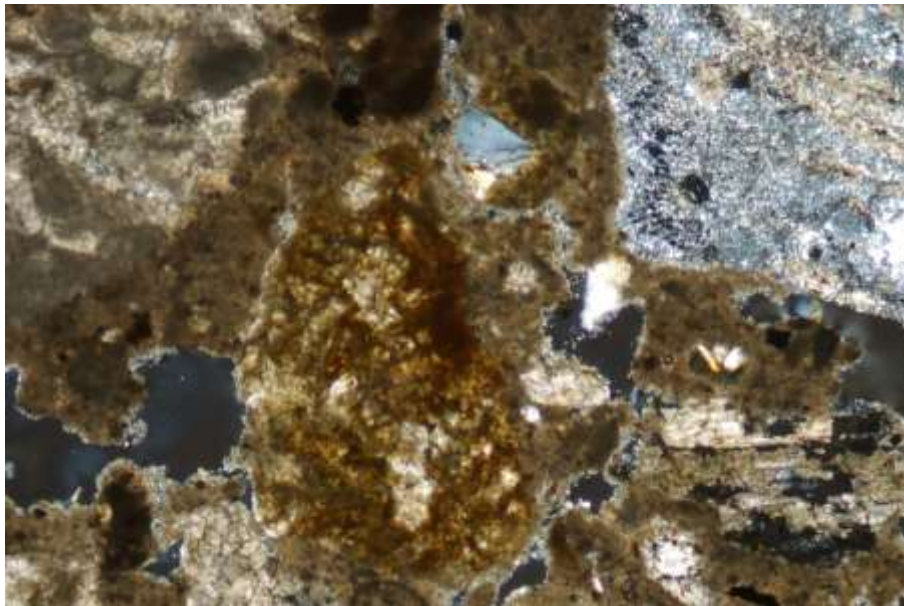


Foto n. 58. Altra foto del medesimo provino ripreso in un'altra zona della sezione sottile. Sezione sottile, luce trasmessa, 40 X, N+

Scheda Campione DSN 9

Tipo di prelievo:	Frammento di intonaco con patina superficiale di colore giallognolo
Punto di Prelievo:	Prospetto lato nord darsena
Scopo dell'indagine:	Verifica della sequenza stratigrafica e caratterizzazione dell'intonaco
Analisi effettuate:	Analisi mineralogico-petrografica, osservazione microscopica in sezione lucida e indagine spettrofotometrica all'infrarosso (FTIR)

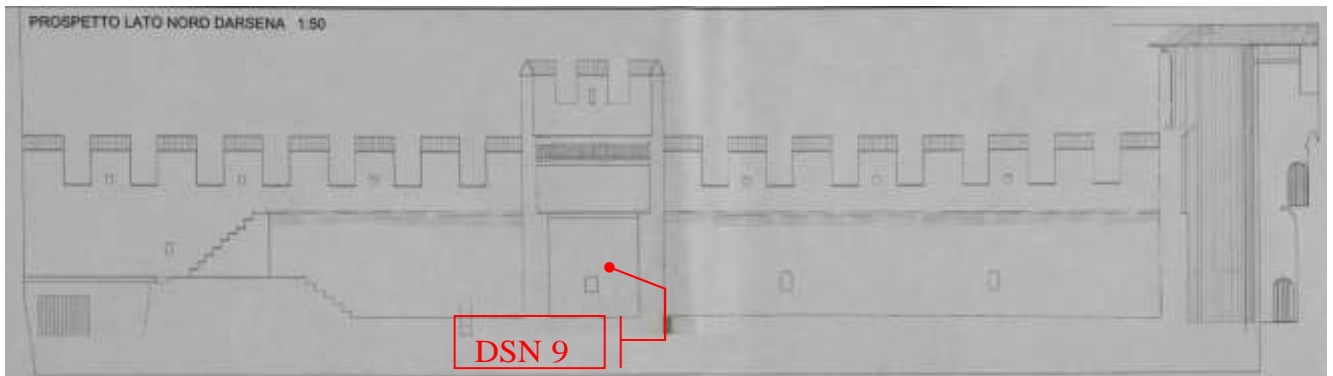


Fig. N. 28. Prospetto con indicazione del punto di prelievo del camp. DNS 9



Foto n. 59. Zona di prelievo del campione DNS 9



Foto n. 60. Punto di prelievo del campione DNS 9

Analisi spettrofotometrica all'infrarosso

Su una piccola quantità di materiale prelevato dalla superficie del campione in studio si è effettuato una indagine spettrofotometrica all'infrarosso il cui spettro è riportato di seguito.



Arte s.n.c.

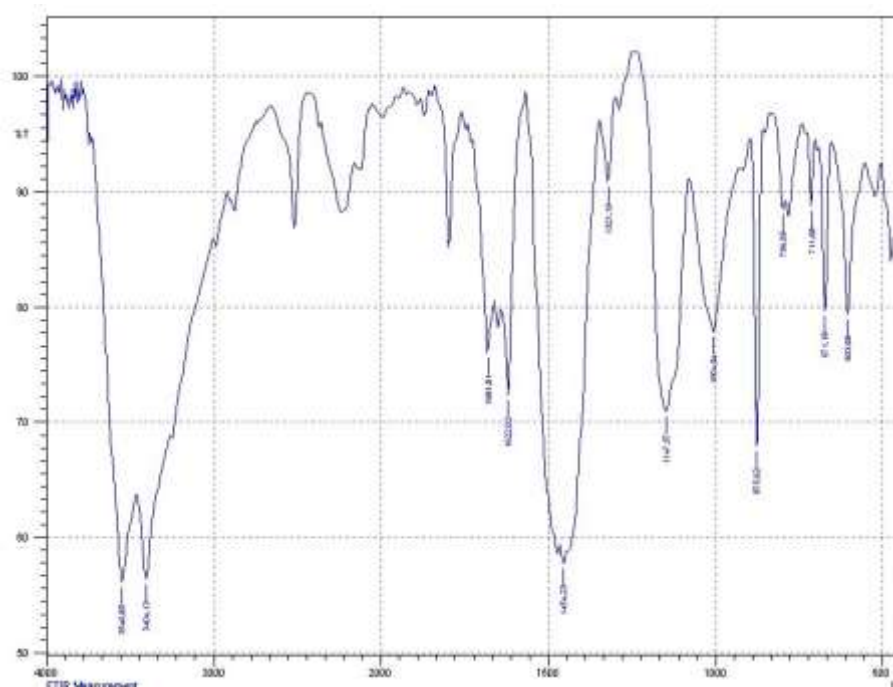


Fig. n. 29. Spettro FTIR della superficie

Tab. n. 7: risultati indagine FTIR

Campione	Zona di prelievo	Nitrati	Ossalato di calcio	Carbonato di calcio	Silicati	Gesso
DSN 9	zona superficiale	-	+	++	+	++
	numero d'onda (cm ⁻¹)	-	1321,15	1454,23; 875,62; 796,55; 711,68	1004,84	3546,85; 3404,13; 1681,81; 1622,02; 1147,57; 671,18; 603,68

dove i simboli stanno per:

- +++ Componente principale
- ++ Componente presente in discrete quantità +
Componente presente in piccole quantità
- tr Componente presente a livello di tracce
- Assente

L'indagine all'infrarosso ha registrato la presenza di discrete quantità di gesso secondario e di carbonato di calcio, piccole quantità di ossalato di calcio e piccole percentuali di silicati. Non si registrano i picchi tipici di preparati organici ma la presenza dell'ossalato potrebbe essere legata all'utilizzo di qualche vecchio protettivo proteico ormai completamente ossidato.

Verifica della sequenza stratigrafica



L'osservazione microscopica del campione conferma, come nel caso del campione DNS 6, che la tonalità giallognola che si osserva macroscopicamente non è imputabile alla presenza di una finitura superficiale. Il campione è costituito dall'intonaco a base di calce aerea e sabbia arenacea di natura prevalentemente silicatica e da una zona superficiale caratterizzata da una tonalità giallognola. La colorazione della zona superficiale è impartita da una concentrazione di ossidi di ferro generatesi in seguito all'azione delle acque meteoriche sugli aggregati argillosi e sugli ossidi che hanno innescato fenomeni di idrolisi, dissoluzione e successiva migrazione verso la superficie dove si sono concentrati generando il peculiare effetto cromatico. L'analisi spettrofotometrica all'infrarosso ha inoltre confermato che la frazione carbonatica superficiale ha subito un processo di solfatazione con formazione di gesso secondario. Inoltre la superficie presenta piccole concentrazioni di ossalato di calcio che potrebbe far ipotizzare all'utilizzo di protettivi proteici ormai completamente degradati.



Foto n. 61. La foto riprende una zona superficiale dove la matrice carbonatica, fortemente solforata, presenta una concentrazione di ossidi di ferro idrati provenienti in seguito a migrazione da una zona di intonaco più profonda. Sezione Lucida, Luce riflessa, 40 X, N//



Foto n. 62. Dettaglio ingrandito della zona superficiale dove sono ben visibili le concentrazioni degli ossidi di ferro idrati (di tipo limonitico). Sezione Lucida, Luce riflessa, 100 X, N//

Analisi microscopica petrografica in sezione sottile

Descrizione macroscopica (UNI-NORMAL 12/83)

Aspetto Dimensionale	Arenaceo-siltoso
Colore	Beige
Coazione	Discreta

Descrizione microscopica (UNI-NORMAL 12/83)

Aggregato

Granulometria	Arenaceo grossolano (1-0,5 mm) - siltoso grossolano (0,062-0,032 mm)
Granulometria prevalente	Arenaceo fine (0,25 – 0,125 mm).
Classazione	Ben classato
Forma (sfericità/arrotondamento)	Sfericità medio-bassa / frammenti da angolosi a arrotondati



Morfologia superficiale	Da liscia ad abrasa
Orientamento	Non rilevato
Distribuzione	Omogenea
Addensamento	Stima rapporto clasti-matrice: medio-alto (44%)

Distribuzione granulometrica		
Classe granulometrica	mm	%
Microconglomeratica	4-2	-
Arenacea molto grossolana	2-1	-
Arenacea grossolana	1-0.5	2
Arenacea media	0.5-0.25	4
Arenacea fine	0.25-0.125	64
Arenacea molto fine	0.125-0.062	28
Siltosa	< 0.062	2

Composizione degli aggregati

- 72%: quarzo e quarziti fini
- 12%: frammenti carbonatici quali calcari micritici, marnosi, sparitici, calcite policristallina
- 8%: frammenti di argilliti
- 4%: frammenti di feldspati
- 3%: frammenti di selce
- 1%: ossidi di ferro

Tipo di aggregato: sabbia fluvioalluvionale di natura prevalentemente silicatica e in piccola parte carbonatica.

Porosità

Percentuale dei pori	Medio-bassa (20 %)
Origine della porosità	Sia primaria che secondaria
Forma dei pori	Bollosità e vacuità irregolari da legante, con rare microfessure.

Matrice

Struttura	Abbastanza omogenea nonostante qualche calcinarolo
-----------	----------------------------------------------------



Tessitura	Massa di fondo da colloforme a sparitica
Rapporti clasti/matrice	Non rilevati
Composizione	Calce aerea carbonatata

Considerazioni sull'impasto

Tipo di impasto	Impasto di colore beige a base di calce aerea e sabbia fluvioalluvionale di natura prevalentemente silicatica e solo
	in piccola parte carbonatica costituita da quarzo e quarziti, frammenti carbonatici, argilliti, feldspati, selce, ossidi di ferro. Le dimensioni degli aggregati sono comprese tra 0,9 mm e 0,032 mm, con prevalenza della frazione arenaceo fine. Il rapporto areale fra aggregati e legante è di circa $2 \div 2,5/1$. L'impasto evidenzia una porosità medio-bassa sia primaria che secondaria.
Stato di conservazione	L'impasto nel complesso si presenta sufficientemente conservato

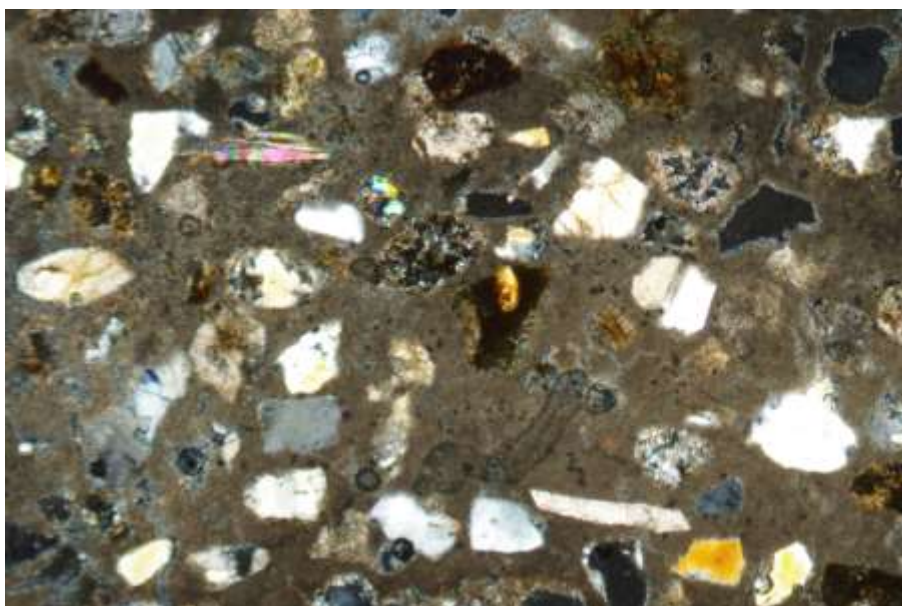
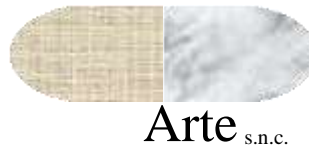


Foto n. 63. Intonaco a base di calce aerea e sabbia fluvioalluvionale di natura prettamente silicatica e in minor misura carbonatica. Il rapporto



legante/aggregato è stimabile attorno a valori di $1/2 \div 2,5$. Sezione sottile, luce trasmessa, 40 X, N+

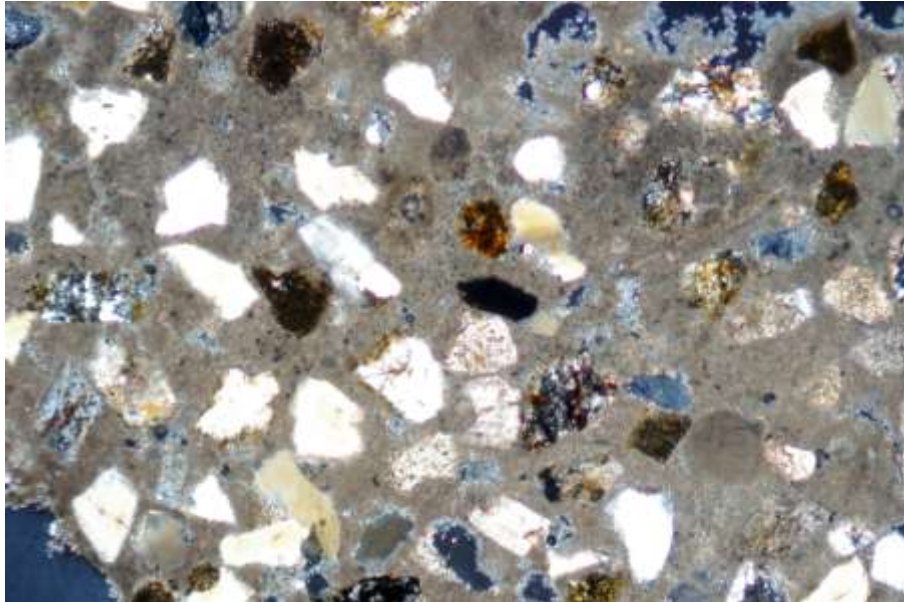


Foto n. 64. Altra foto che mette ben in evidenza la tipologia di aggregati e la buona classazione degli inerti. Sezione sottile, luce trasmessa, 40 X, N+



Scheda Campione DSN 10

Tipo di prelievo:	Frammento di intonaco con formazione biologica superficiale di colore verdastro
Punto di Prelievo:	Prospetto lato nord darsena
Scopo dell'indagine:	Caratterizzazione dei biodeteriogeni
Analisi effettuate:	Analisi biologica

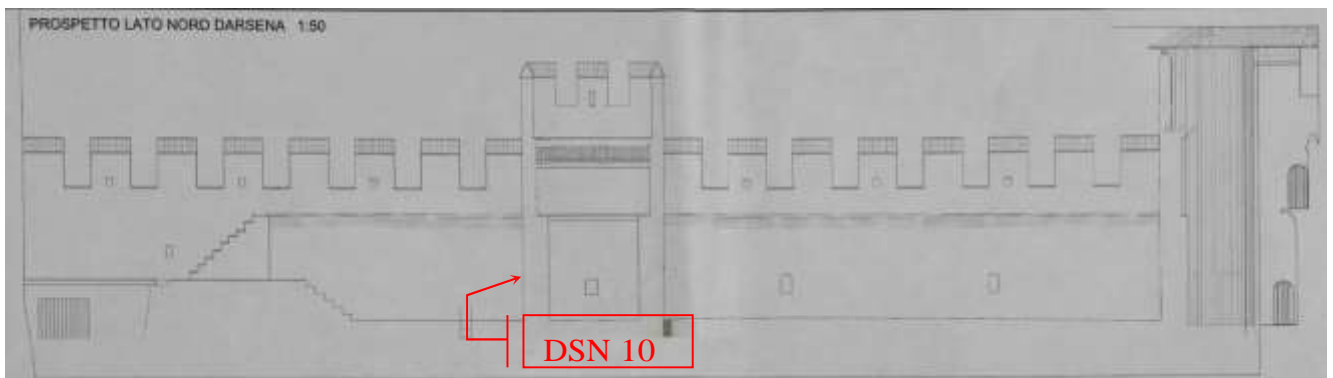


Fig. N. 30. Prospetto con indicazione del punto di prelievo del camp. DNS 10



Arte s.n.c.



Foto n. 65. Zona di prelievo del campione DNS 10



Foto n. 66. Punto di prelievo del campione DNS 10

Studio morfoanatomico mediante microscopio da biologia

Si tratta di un lichene di tipo leproso-pulverulento caratterizzato da un ammasso di particelle di colore verde-giallognolo. I talli sono ben delimitati, continui, di forma più o meno rotondeggiante di consistenza completamente leprosa con granuli di circa 0,2 mm di diametro. A volte il tallo appare sublobato al margine. Dalle caratteristiche microscopiche si desume che si tratta, con ogni probabilità, di *Caloplaca xantholyta* (Nyl.) Jatta. Questo tipo di lichene si sviluppa su manufatti litici calcarei (principalmente muri), prediligono pareti verticali e di preferenza in luoghi piuttosto umidi e non eutrofizzati.

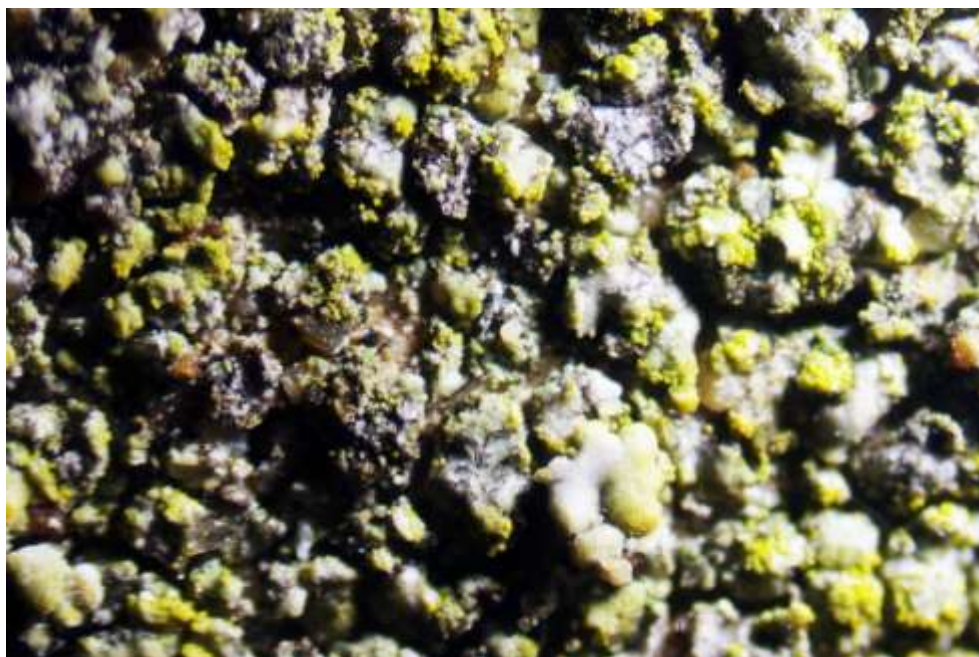


Foto n. 67. Foto stereomicroscopica di *Caloplaca xantholyta*. Lichene di colore verde-giallognolo di tipo leproso-pulverulento. Luce riflessa, 20 X



Arte s.n.c.

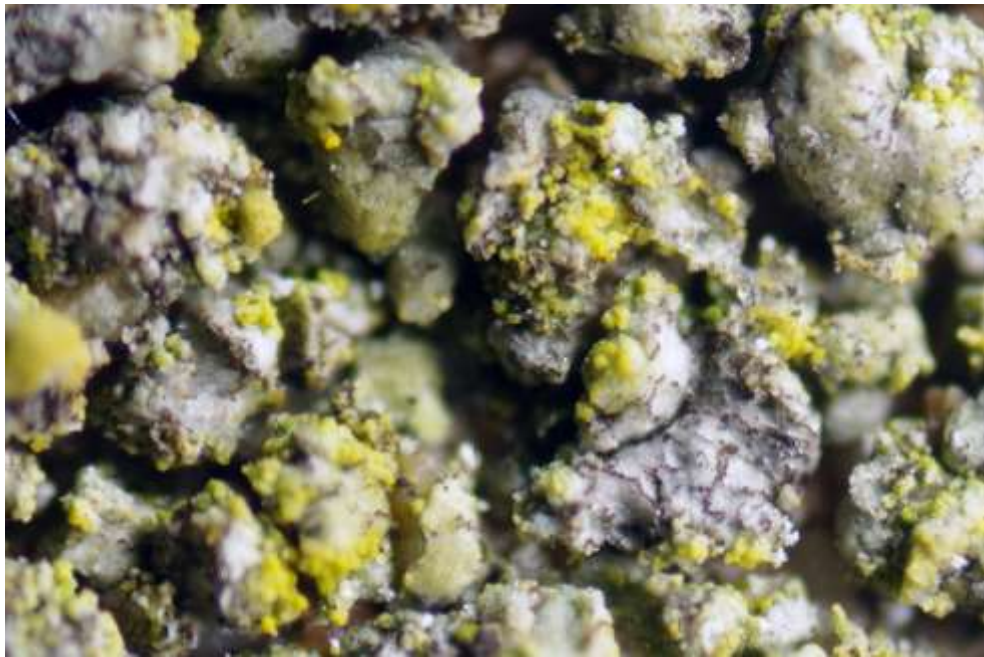


Foto n. 68. Talli di consistenza leprosa. Luce riflessa, 40 X

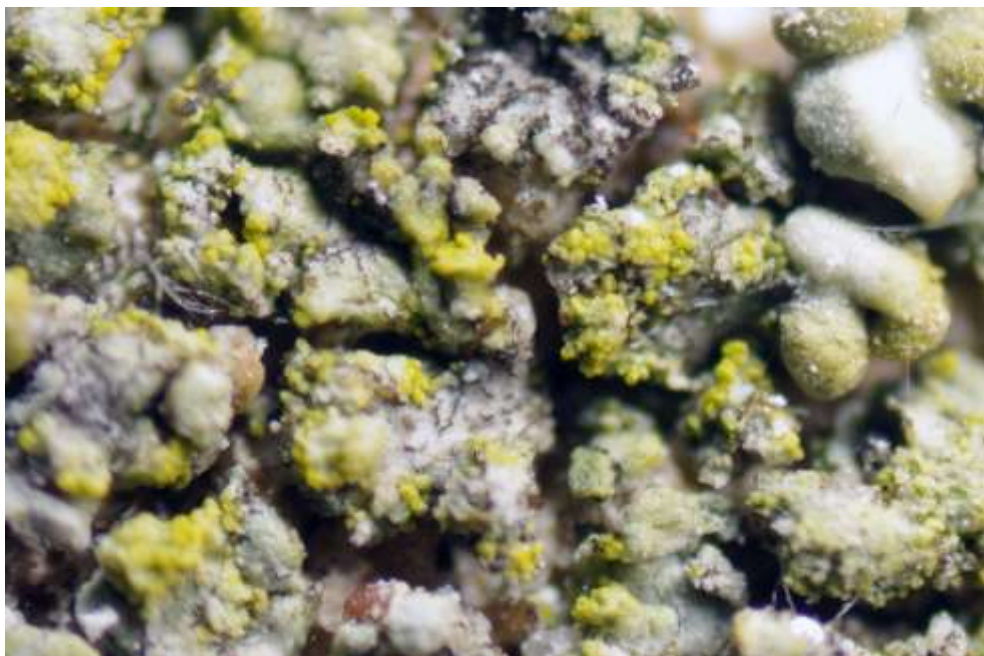


Foto n. 69. Altro dettaglio dei talli sub-lobati ai margini. Luce riflessa, 40 X

Considerazioni conclusive



I risultati analitici hanno evidenziato quanto segue.

- Gli impasti che caratterizzano gli intonaci indagati sono raggruppabili in tre diverse tipologie di malte che si differenziano sia per quanto riguarda la composizione mineralogico-petrografica della sabbia utilizzata e sia per la tessitura (granulometria degli inerti e rapporto carica/legante). Di seguito viene proposto uno schema riassuntivo che mette in evidenza le principali caratteristiche degli impasti indagati; per una dettagliata descrizione si rimanda alle specifiche schede tecniche

Campione	Tonalità dell'impasto	Legante	Aggregato	Granulometria della sabbia	Rapporto aggregato/ legante	Stato di conservazione
DNS 1	grigio chiaro	calce aerea	70% carbonati 30% silicati	Microconglomeratica siltosa grossolana (4-0.032 mm)	3/1	scarso
DNS 2	beige	calce aerea	89% silicati 11% carbonati	arenacea media arenacea molto fine (0.5-0.062 mm)	2,5/1	sufficiente
DNS 3	nocciola chiaro	calce aerea	88% silicati 12% carbonati	arenacea media arenacea molto fine (0.5-0.062 mm)	3/1	discreto
DNS 6	nocciola chiaro	calce aerea	85% silicati 15% carbonati	arenacea grossolana arenacea molto fine (1-0.062 mm)	3÷3,5/1	discreto
DNS 7	grigio chiaro	calce aerea	83% silicati 17% carbonati	ar. molto grossolana siltosa grossolana (2-0.032 mm)	2,5/1	sufficiente
DNS 8	nocciola chiaro	calce aerea	71% carbonati 29% silicati	Microconglomeratica siltosa grossolana (4-0.032 mm)	3/1	scarso
DNS 9	beige	calce aerea	88% silicati 12% carbonati	arenacea grossolana siltosa grossolana (1-0.032 mm)	2÷2,5/1	sufficiente

- Per quanto riguarda le finiture e/o sovrammissioni superficiali è emerso quanto segue.
 - Il campione DNS 1 e il campione DNS 5 evidenziano un irregolare strato di “crosta nera” costituita da un miscuglio di gesso, carbonato di calcio, particelle carboniose, particelle di



natura silicatica ricche in ossidi di ferro. Nel caso del campione DNS 1 la crosta nera è in gran parte ricoperta dalla patina biologica superficiale.

- Il campione DNS 2 è caratterizzato da una lisciatura alla calce che rifinisce l'intonaco di supporto su cui insiste una stesura a base di carbonato di calcio e ossidi di ferro di tipo limonitico.
- I campioni DNS 6 e DNS 9 sono del tutto simili: macroscopicamente evidenziano una tonalità superficiale giallognola. I rilievi analitici hanno potuto stabilire che la colorazione della zona superficiale non è da attribuire ad una stesura pittorica bensì è impartita da una concentrazione di ossidi di ferro. Questi si sono generati in seguito all'azione idrolitica delle acque meteoriche sugli aggregati argillosi e sugli ossidi degli inerti utilizzati nella confezione della malta. L'azione di idrolisi, dissoluzione e successiva migrazione verso la superficie hanno permesso agli ossidi di ferro idrati di concentrarsi generando il peculiare effetto cromatico
- I resti della stesura biancastra sulla superficie del campione DNS 7 è riconducibile ad una scialbatura a base di sola calce aerea magnesiaca. Da sottolineare che la matrice carbonatica è interessata dall'attacco di colonie di biodeteriogeni riconducibili sia a colonie di muffe che allo sviluppo di alghe verdi.
- Superficialmente il campione DNS 8 presenta i resti di una "pittura alla calce" a base di carbonato di calcio, gesso secondario, ocre gialla, poca ocre rossa e raro nero carbone. Poiché nello strato è presente dell'ossalato di calcio, non si esclude l'utilizzo di un preparato proteico in qualità di coadiuvante di presa o come protettivo superficiale e attualmente completamente ossidato.
- Un dato analitico interessante è emerso dall'indagine spettrofotometrica all'infrarosso (FTIR) che ha confermato in tutte le zone superficiali dei campioni indagati la presenza di piccole concentrazioni di ossalato di calcio. Non è stata, invece, registrata presenza di preparati di natura organica. Questo aspetto fa ipotizzare che in passato si sia fatto uso di protettivi proteici ormai completamente ossidati.



- L'indagine mediante cromatografia ionica effettuata sull'intonaco del campione DNS 5 ha registrato un contenuto salino molto elevato per degli impasti artificiali (circa il 2% di anioni). Le specie riscontrate sono attribuibili per la maggior percentuale a solfati e a più modeste concentrazioni di nitrati e di cloruri.

In base all'esperienza pratica di risanamenti eseguiti sul campo da un grande produttore di impacco per l'estrazione dei sali bisogna considerare la percentuale di sali totali e non solo gli anioni. Secondo tale produttore di impacco di cellulosa modificata il grado di contaminazione di un substrato da sali pericolosi segue la seguente tabella:

Substrato	Percentuale di sali totali (cationi + anioni)	Danni
Pulito	0.1 – 0.2 %	Nessun danno o umidità da igroscopia
Poco contaminato	0.3 – 0.5 %	Pochi danni o umidità da igroscopia
Mediamente contaminato	0.6 – 1.5 %	Danni visibili e umidità da igroscopia
Molto contaminato	1.6 – 3.0 %	Seri danni e umidità da igroscopia

Dal raffronto dei dati sperimentali trovati con quelli riportati in tabella è evidente che il campione indagato rientra nel caso del substrato molto contaminato.

Lo studio delle patine biologiche dei campioni indagati ha confermato quanto segue.

- Tutte le formazioni di biodeteriogeni che sono state indagate, la cui tonalità varia dal nero-grigiastro, al giallo, all'arancio e al verdastro sono attribuibili a licheni. In particolare nel caso del campione DNS 1 si tratta di un lichene nerastro appartenente alla specie *Placynthium nigrum*; per il campione DNS 3 si tratta di *Caloplaca flavescens*; sulla superficie del campione DNS 4 si è evidenziato lo sviluppo di *Caloplaca citrina*; la superficie del campione DNS 10 presenta un lichene di colore verdastro attribuibile a *Caloplaca xantholyta*. Si tratta di licheni comuni su monumenti che si sviluppano prettamente su substrati carbonatici, su superfici da orizzontali a verticali, bagnate dalla pioggia e spesso sottoposte a moderata eutrofizzazione.



- Per l'eliminazione dei biodeteriogeni si consiglia di utilizzare biocidi specifici in soluzioni acquose eventualmente associati a metodi meccanici quale la spazzolatura.
- Buoni risultati sperimentali derivano dai preparati a base di sali d'ammonio quaternario (quale il Preventol R80). Ottimi risultati si ottengono qualora i sali d'ammonio quaternari vengono miscelati con altri principi attivi quali, ad esempio, prodotti a base di ossido o naftenato di tri-n-butyl stagno (vedi prodotti quali Thalrox Q, Thaltox 20, Murasol 20 e Metatin N 58-10/101)
- Va segnalato che talora, dopo l'utilizzo del Preventol R80, si possono osservare delle macchie che vanno dal rosa all'aranciato. La formazione di queste macchie è, con ogni probabilità, attribuibile alla fuoriuscita di pigmenti fotosintetici dalle cellule: i sali d'ammonio quaternario determinano, infatti, la rottura delle membrane cellulari e la conseguente emissione del materiale intracellulare. La colorazione può comunque essere rimossa piuttosto agevolmente lavando con acqua deionizzata subito dopo la comparsa delle macchie.
- I trattamenti biocidi devono essere eseguiti in condizioni climatiche stabili, in particolare in assenza di precipitazioni, in modo da evitare che il biocida venga rimosso prima di esplicare la sua azione.