

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

Dipartimento di Biologia, Ecologia e Scienze della Terra

Scuola di Dottorato

'ARCHIMEDE' in Scienze, Comunicazione e Tecnologie

Indirizzo

Scienze della Terra

Con il contributo di

PON01_02140 - COMAS

CICLO

XXVII

Indagini archeometriche di reperti archeologici di provenienza marina e ipotesi di conservazione con formulati a base di nanoparticelle

Settore Scientifico Disciplinare GEO/09

Direttore: Ch.mo Prof. Pietro Pantano

Pietro Pantano

Supervisore: Ch.ma Dr.ssa Donatella Barca

Donatella Barca

Co-tutor: Ch.mo Dr. Mauro F. La Russa

Mauro F. La Russa

Dottoranda: Dott.ssa Michela Ricca

Michela Ricca

Indice

	Pag.
Introduzione	1
CAPITOLO I	
<i>INQUADRAMENTO STORICO-GEOMORFOLOGICO DEL SITO ARCHEOLOGICO DI BAIA</i>	
1.1. Brevi cenni e rimandi storici	4
1.2. Geomorfologia, il contesto territoriale dei Campi Flegrei	7
1.2.1. Il fenomeno del bradisismo flegreo, il caso di Baia	10
1.3. Baia, prime campagne di scavo e ritrovamenti archeologici	12
1.3.1. La Villa con ingresso a Protiro	16
1.3.2. La Villa dei Pisoni	18
1.3.3. L'edificio con cortile porticato presso <i>Portus Julius</i>	20
1.4. Baia, da antico «Porto Commerciale» ad «Area Marina Protetta»	23
CAPITOLO II	
<i>MATERIALI E METODI, DALL'ARCHEOMETRIA VERSO UN ITER SPERIMENTALE</i>	
2.1. Prefazione	27
2.2. I marmi archeologici della Villa con ingresso a Protiro, Baia (Na)	28
2.2.1. Campionamento	29
2.3. I marmi di cava: procedure sperimentali finalizzate alla	

salvaguardia di materiali archeologici	35
2.3.1. I marmi delle Alpi Apuane, una storia estrattiva secolare	35
2.3.1.1. Breve inquadramento geologico dell'area di studio	37
2.3.1.2. Campionamento	39
2.4. Nanotecnologie e materiali innovativi	40
2.4.1. Cenni storici, la nascita delle nanotecnologie	41
2.4.2. Nanotecnologie: requisiti, metodi e campi d'applicazione	42
2.4.3. Applicazione delle nanotecnologie nei Beni Culturali	44
2.4.3.1. La Fotocatalisi	46
2.4.4. Nanomateriali e fotopromotori per eccellenza, i più utilizzati nei Beni Culturali	48
2.4.4.1. Il biossido di titanio e il suo impiego nanometrico	48
2.4.4.2. L'ossido di zinco e il suo impiego nanometrico	54
2.4.4.3. L'argento e il suo impiego nanometrico	55
2.5. Metodologie diagnostiche per lo studio dei materiali	57
2.5.1. Microscopia ottica in luce trasmessa polarizzata (POM)	57
2.5.2. Stereo-microscopia ottica	57
2.5.3. Microscopia elettronica a scansione abbinata a spettroscopia a dispersione di energia (SEM-EDS)	58
2.5.4. Diffrattometria a raggi-X (XRD)	59
2.5.5. Spettrofotometria ad infrarossi in trasformata di Fourier (FT-IR)	59
2.5.6. Spettrometria di massa per studi isotopici	60
2.5.7. Spettrometria di massa abbinata al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)	60
2.5.8. Spettrofotometria multicanale per indagini colorimetrica (NorMaL 43/93)	62
2.5.9. Misura dell'angolo di contatto (NorMal 33/89)	63
2.5.10. Misura d'assorbimento d'acqua per capillarità (UNI 10859)	64
2.5.11. Prove di efficacia biocida	65
2.5.11.1. Prove di efficacia biocida dei principi attivi	65
2.5.11.2. Prove di efficacia biocida dei coatings	66

2.5.12. Metodi di preparazione dei formulati	66
CAPITOLO III	
<i>L'UTILIZZO DEI MARMI IN ANTICHITA': PROBLEMATICHE ARCHEOMETRICHE</i>	
3.1. Prefazione	68
3.2. Cenni storici, utilizzi e cave estrattive nell'antichità	69
3.2.1. La Grecia e le aree estrattive più pregiate	70
3.2.1.1. L'attica: il marmo di Pentelicon	70
3.2.1.2. Le isole Cicladi: i marmi di Naxos e Paros	71
3.2.1.2.1. Il marmo di Naxos	72
3.2.1.2.2. Il marmo di Paros	73
3.2.1.3. Il marmo di Thasos	73
3.2.2. L'Italia e il marmo di Carrara	74
3.2.3. L'Asia minore e le aree estrattive più pregiate, dall'Anatolia alle isole	76
3.2.3.1. Il marmo di Docimium (Afyon)	76
3.2.3.2. Il marmo di Aphrodisias	77
3.2.3.3. Il marmo del Proconnesio (Marmara)	77
3.3. L'attribuzione di una provenienza, dal primo approccio scientifico ai metodi più avanzati	80
CAPITOLO IV	
<i>STUDI DI PROVENIENZA E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI ARCHEOLOGICI SOMMERSI</i>	
4.1. Prefazione	83
4.2. Analisi minero-petrografica dei frammenti marmore	84
4.2.1. Analisi al microscopio ottico polarizzatore - (POM)	84
4.2.1.1. Descrizione petrografica dei campioni	84
4.2.1.2. Maximum grain size (MGS): misure e confronto bibliografico	117

4.2.2. Analisi mineralogica – (XRD)	120
4.3. Analisi geochimica dei frammenti marmorei	123
4.3.1. Analisi isotopica su $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$	123
4.3.2. Misura del manganese in traccia	128
4.4. Analisi delle fasi mineralogiche mediante SEM/EDS	132
4.5. Discussione dei dati	135
4.6. Considerazioni conclusive	142

CAPITOLO V

IL DEGRADO DI MATERIALI LAPIDEI IN AMBIENTE MARINO

5.1. Prefazione	143
5.2. Generalità sul biodeterioramento in ambiente marino	144
5.3. Biodeterioramento di materiali di natura carbonatica in ambiente marino	145
5.3.1. Fattori dell'insorgenza della bioerosione	147
5.3.2. Domini marini e formazione di biofouling e <i>biofilm</i>	149
5.3.2. Macro e microrganismi, colonizzatori di substrati sommersi	154
5.3.3.1. I Poriferi - Le spugne perforanti colonizzatrici di substrati rocciosi	155
5.3.3.2. Gli Anellidi - Serpulidi colonizzatori di substrati rocciosi	157
5.3.3.3. I Protisti - Le diatomee e la contaminazione delle superfici sommerse	160
5.3.3.4. Bryozoa – I briozoi colonizzatori di substrati rocciosi	162
5.3.3.5. Arthropoda – I Balani colonizzatori di substrati Rocciosi	163
5.3.3.6. Mollusca – I molluschi perforanti colonizzatori di substrati rocciosi	165
5.3.3.7. Le Alghe, da perforatrici a bioprotettive	167
5.3.3.8. Cyanobacteria – Batteri fotosintetici colonizzatori	

di substrati rocciosi	170
-----------------------	-----

CAPITOLO VI

CARATTERIZZAZIONE DELLE FORME DI DEGRADO DEI MATERIALI ARCHEOLOGICI SOMMERSI

6.1. Prefazione	171
6.2. Caratterizzazione delle forme di degrado su marmi archeologici	171
6.2.1. Caratterizzazione delle forme di degrado con stereo-microscopio	172
6.2.2. Caratterizzazione delle forme di degrado con SEM/EDS	178
6.2.3. Interazione patina-substrato mediante POM	186
6.2.4. Interazione patina-substrato mediante SEM	188
6.2.5. Caratterizzazione delle forme di degrado con FT-IR (in ATR)	189
6.3. Considerazioni conclusive	190

CAPITOLO VII

MONITORAGGIO IN AMBIENTE SUBACQUEO E INDAGINI DIAGNOSTICHE SU 'PROVINI-CAMPIONE'

7.1. Prefazione	193
7.2. Presentazione dei campioni e trattamenti preliminari	194
7.2.1. Misure di laboratorio preliminari	195
7.2.1.1. Prove di assorbimento d'acqua per capillarità: evidenze sperimentali	196
7.2.1.2. Misure colorimetriche: evidenze sperimentali	197
7.2.1.3. Misure dell'angolo di contatto: evidenze sperimentali	199
7.3. Formulati innovativi per la protezione di manufatti lapidei sommersi	200
7.3.1. Prodotti selezionati, principi attivi e binders	200
7.3.1.1. Caratterizzazione dei principi attivi selezionati	201
7.3.1.1.1. Biossido di titanio nanometrico (TiO ₂)	201
7.3.1.1.2. Argento nanometrico (Ag)	202

7.3.1.1.3. Ossido di zinco nanometrico (ZnO)	203
7.3.1.2. Caratterizzazione dei binders selezionati	203
7.3.1.2.1. Nanosilice (SiO ₂ - NanoEstel, CTS)	203
7.3.1.2.2. Cera Silossanica Wacker W23	204
7.3.2. Prove di efficacia biocida	205
7.3.2.1. Prove di efficacia biocida sui principi attivi	205
7.3.2.2. Prove di efficacia biocida sui <i>binders</i>	207
7.3.3. Procedure di laboratorio per la preparazione di formulati	208
7.3.3.1. Preparazione secondo il metodo per miscelazione Diretta	208
7.3.3.2. Preparazione secondo il metodo sol-gel	209
7.3.4. Prove di efficacia biocida	212
7.3.4.1. Prove di efficacia biocida sui formulati	212
7.3.5. Formulati: applicazione e prove di caratterizzazione in laboratorio	216
7.3.5.1. Proprietà filmogene e adesive	219
7.3.5.1.1. Misure colorimetriche: evidenze Sperimentali	220
7.3.5.1.2. Angolo di contatto: evidenze Sperimentali	223
7.3.5.1.3. Resistenza dei formulati in ambiente subacqueo simulato: evidenze sperimentali	226
7.4. Procedure sperimentali per il monitoraggio in ambiente marino	233
7.4.1. Realizzazione di un sistema portacampioni	233
7.4.2. Allestimento e trattamento di lastre-campione pre-immersione	234
7.4.3. Immersione e posizionamento di lastre-campione	236
7.4.4. Monitoraggio in ambiente marino ed evidenze sperimentali	237
7.4.4.1. Evidenze sperimentali su provini immersi per 4 mesi	238
7.4.4.2. Evidenze sperimentali su provini immersi per 8 mesi	243
7.4.4.3. Evidenze sperimentali su provini immersi per 12 mesi	249
7.4.4.4. Evidenze sperimentali su provini immersi per 16 mesi	252
7.4.4.5. Evidenze sperimentali su provini immersi per 20 mesi	252

7.4.4.6. Evidenze sperimentali su provini immersi per 24 mesi	255
7.5. Considerazioni conclusive	260
Conclusioni	262
Bibliografia	264
Sitografia	287
Appendici	288

Introduzione

Nella documentazione e nelle campagne di scavo archeologico condotte su resti sommersi, l'attitudine e la propensione di dare risposte scientificamente attendibili a precise istanze storiche sono da sempre fasi imprescindibili della ricerca, subordinate a metodiche, a strumentazioni e alla pianificazione dell'attività stessa, presumibilmente a causa dei limiti fisici e talvolta ambientali cui si va incontro, soprattutto operando in un contesto ampio e diversificato rappresentato dal mondo sottomarino. Da sempre la ricerca archeologica subacquea ha manifestato un'evidente ascesa e inclinazione allo sviluppo, dovuta principalmente alla scoperta e alla sperimentazione di nuove tecniche (es. di scavo, di documentazione, di recupero, di restauro, di organizzazione dei cantieri) e a studi mirati, grazie ai quali era possibile ampliare e confrontare le conoscenze scientifiche negli anni acquisite. Difatti, a partire dagli anni Cinquanta dello scorso secolo, le prime attrezzature sperimentali offrirono agli archeologi la possibilità di estendere il campo di indagine al mondo sottomarino; e fu proprio l'esperienza del primo intervento sulla nave romana di Albenga¹, condotta dal noto archeologo italiano Nino Lamboglia, il determinante momento di svolta per la nascita della moderna archeologia subacquea (Gianfrotta & Pomey 1981). Tale memorabile avvenimento rappresentò il punto di partenza per ogni futuro intervento in ambiente sommerso, in virtù del quale uno scavo subacqueo poteva e doveva rispondere agli stessi criteri e principi metodologici di uno scavo terrestre, quasi interamente riservato alla realizzazione di un sistema di quadrettatura del sito, da porre come base per la documentazione grafica e fotografica e per l'individuazione,

¹ Nave di Albenga - Nave affondata nei pressi di Albenga, datata tra il 100 a.C. e il 90 a.C. Costituisce uno dei più grandi relitti di età romana del Mediterraneo.

il posizionamento e la numerazione dei singoli reperti sommersi. Ulteriori contributi per lo sviluppo delle norme di scavo e di ricerca subacquea furono forniti, ai principi degli anni Sessanta, da ricercatori anglosassoni e, solo successivamente, il ritrovamento dei Bronzi di Riace (Reggio Calabria, 16 agosto 1972) contraddistinse il vero avvento di un crescente interesse per tale disciplina. Tuttavia, quel che in quegli anni suscitò maggior scalpore, senonché meraviglia, fu il fatto che le operazioni di scavo e di documentazione sott'acqua, nella loro complessità e ancora troppa esigua esperienza, venivano condotte per la prima volta direttamente da archeologi. Si trattava chiaramente di un passo in avanti per la ricerca, fino allora affidata, per i ruoli da svolgere in immersione, ad esperti sommozzatori ma non certamente ad archeologi. Subentrò così una maggiore cognizione, nella comunità scientifica internazionale, dell'importanza di un nuovo filone dell'archeologia, volto ad indagare sui resti e manufatti sommersi. A fronte di tale circostanza si moltiplicarono repentinamente le attività di ricerca e le iniziative di scavo sottomarino, potendo ormai usufruire di strumenti di lavoro pienamente affidabili, di strategie di scavo dettagliate, di consolidate esperienze nell'organizzazione tecnica e di specialisti del settore. Nel decennio successivo ed ancora nei primi anni Novanta, pur aumentando considerevolmente il numero dei relitti identificati, non si registrarono sostanziali novità nelle strategie e nei metodi di scavo in uso, che sostanzialmente permasero gli stessi sperimentati con successo negli anni Settanta (Parker, 1992). Si ebbe la sensazione che l'archeologia subacquea, intesa nella sua accezione pratica e di recupero di resti sommersi, fosse stata in quegli anni accantonata; rispetto, invece, alla ripresa che si ebbe nel dibattito sui metodi, sulle procedure e sulle nozioni stesse di scavo stratigrafico, che, sollecitato da studiosi di erudizione anglosassone, finì per coinvolgere l'intera comunità scientifica. Quest'ultima, composta da archeologi, geologi, biologi, fisici, chimici, conservatori ecc., manifestò interesse per il recupero del patrimonio storico-artistico in ambiente subacqueo volto soprattutto ad interventi di tipo conservativo e alla tutela degli stessi nel tempo.

In questa prospettiva assunse rilevante importanza l'indagine diagnostica volta alla ricerca di metodi innovativi e incentrati, soprattutto, nello studio delle forme di alterazione e/o di degrado che possono svilupparsi sui materiali in ambiente

sommerso; si diffuse l'idea che i «beni immersi» svelassero una «fedeltà di conservazione» più rilevante rispetto a quelli conservati in ambiente subaereo, risultando così di pregio superiore. A tal proposito fu definita negli anni un'accurata, seppur ancor esile, letteratura scientifica che descriveva evidenze di studio sulla conservazione e sul degrado fisico, chimico e biologico esercitato dall'acqua su materiali di diversa natura, recuperati in ambiente subacqueo e sulle loro caratteristiche intrinseche, ricostruendo attraverso indagini di dettaglio l'exkursus storico-artistico del «bene» oggetto di studio. Le evidenze teorico-sperimentali brevemente esposte hanno facilitato la stesura di questo elaborato, quale contributo scientifico volto ad uno studio archeometrico di reperti archeologici di provenienza marina recuperati nel Parco Archeologico di Baia Sommersa (Napoli, Italia). Più precisamente trattasi di frammenti provenienti da antiche lastre di rivestimento pavimentale in marmo bianco, di epoca romana (I secolo a.C.). Gli obiettivi primari di tale lavoro hanno interessato l'inquadramento dei caratteri minero-petrografici e geochimici dei frammenti archeologici, utili a stabilirne la provenienza; la caratterizzazione di forme di alterazione e/o degrado in ambiente subacqueo; la formulazione e sperimentazione di prodotti innovativi (a base di materiali nanostrutturati) con proprietà protettive, finalizzati a futura conservazione ed intervento sui manufatti archeologici, direttamente *in situ* (ambiente marino). L'indagine proposta, oltre a delineare la maestosità del sito archeologico e dei pregiati materiali utilizzati sin dall'epoca Romana, mira a sottolineare l'influenza notevole dell'approccio diagnostico e archeometrico applicato alle problematiche inerenti all'alterazione ed al degrado dei materiali lapidei sommersi, proponendo metodi d'intervento conservativo e favorendo così la fruizione del patrimonio archeologico sommerso.

Lo studio si è avvalso della collaborazione con *l'Istituto Superiore per la Conservazione ed il Restauro* (ISCR, Roma) che ha collaborato ad indagare sulle problematiche relative al patrimonio storico-archeologico posto in esame. L'attività svolta è inserita all'interno di un progetto di Ricerca Nazionale – Progetto COMAS-PON01_02140 (*Planned CONservation, «in situ», of underwater archaeological artifacts*) – che ha coinvolto il Dipartimento di Biologia, Ecologia e Scienze della Terra (DiBEST) dell'Università della Calabria.

INQUADRAMENTO STORICO-GEOMORFOLOGICO DEL SITO ARCHEOLOGICO DI BAIA

1.1. Brevi cenni e rimandi storici

Tra le ingenti città fondate dagli antichi Romani, sviluppatesi nel meridione italiano tra il I secolo a.C. ed il V secolo d.C., affiora negli ultimi decenni la storia di un borgo campano; noto fino allora con minor dettaglio rispetto ad altri: Baia.

Solo di recente, difatti, sono stati compresi aspetti nuovi e messe in chiara luce sembianze emblematiche della cittadina, fino a qualche anno fa sconosciute.

Posta in posizione geografica strategica, nell'attuale Golfo di Napoli, fu centro notevolissimo e meritevole di apprezzamento nel periodo della Roma Imperiale; non unicamente perché meta della migliore élite romana, ma anche perché nucleo intellettuale vivissimo. Numerosi furono, infatti, gli autori classici che "decantarono" Baia nelle loro opere letterarie; ora per esaltare gli effetti benefici delle sue acque e delle sue terme, ora per deplorare e dolersi degli aspetti più lussuosi della vita che vi si conduceva. Citando Orazio «*Nessun Golfo risplende più dell'amena Baia [...]*» (Orazio, Epistole).

Baia ebbe dunque un evolversi notevole in età imperiale, ulteriormente quando nella cultura romana si rinvigorì l'uso delle terme, sia come luogo per la cura, ma particolarmente come punto d'incontro, dove era svolta gran parte della vita pubblica e gli scambi di veduta politica. L'esistenza di una vita culturale così fervente e di un'aristocrazia fine nelle espressioni e nello stile, fece maturare nella

città di Baia una serie di botteghe dalla pregevole attività artistica, com'è anche testimoniato dalle cospicue opere sia architettoniche che d'arredo che sono state restituite alla luce nelle diverse campagne di scavo condotte a terra.

Tuttavia, sin dai primi interventi di scavo archeologico della nota area archeologica baiana, sono emerse una serie di questioni e diversi furono i dilemmi concernenti i ritrovamenti stessi e l'evidente assenza di loro parti. L'indagine dell'area archeologica, difatti, ai primordi condotta unicamente a terra, rese palesemente evidente che vi fosse, nella progettazione urbanistica, l'assenza d'alcune strutture significative e precipue, proprie di una località imperiale romana: la mancanza di un vero e proprio centro cittadino, di un asse viario di congiunzione con l'adiacente città di Pozzuoli e anche l'assenza di sorgenti che erano essenziali per l'alimentazione e il funzionamento ottimale delle terme (Race, 1983; Miniero, 2001; De Caro, 2002; Benini, 2004).

Solo negli anni Cinquanta, grazie alle idee e agli studi condotti dai noti archeologi italiani N. Lamboglia e A. Maiuri, si avviò un lungimirante scavo a terra al di sotto dell'attuale piano dell'area archeologica, che permise di individuare quelle che verosimilmente furono alcune delle sorgenti che alimentavano le terme baiane. Questi e altri elementi persuasero i due studiosi a vagliare l'idea che, da un lato, il destino di Baia fosse stato congiunto a tutti i fenomeni bradisismici che da sempre percuotono l'area flegrea e, dall'altro, della necessità di dare avvio ad una sistematica opera di scavo a mare, nello specchio d'acqua antistante all'attuale tratto di costa, e particolarmente in corrispondenza di *Punta Epitaffio*.

Nasce così a Baia, nel 1959, l'archeologia subacquea condotta con criteri scientifici (Scognamiglio, 1997; Gianfrotta, 1999; Scognamiglio, 2007).

Tuttavia, furono altri, i dati che spinsero i due ricercatori a perseguire tenacemente questo loro ideale; da un canto la testimonianza che già i pescatori del Settecento erano in grado di segnalare, a chi ne facesse richiesta, i principali resti romani sommersi; e dall'altro i dati ottenuti da una devastante opera di scavo condotta con la benna nel 1927. Quest'ultima, seppur distruttiva per molte delle strutture sommerse, riportò alla luce sculture, bassorilievi e diversi reperti che permisero di vagliare l'ipotesi che una parte della città di Baia doveva trovarsi al di sotto dell'attuale livello di costa. Il lavoro con la benna, tra l'altro, non fu purtroppo

l'unico attacco depredate che questa zona archeologica sommersa subì nel tempo. Gran parte dell'area sottomarina, infatti, in corrispondenza del castello di Baia, fu interamente e irrevocabilmente coperta con il terreno tratto dalle cave della soprastante collina, per consentire la costruzione di un nuovo cantiere navale. L'impianto stesso del nuovo porto e lo stazionare nel tempo di numerosi relitti inferirono aggiuntivi danni e rovine alle strutture archeologiche sommerse. Per di più, giacché l'esistenza dei resti archeologici era nota da tempo, i pescatori prima, ed i subacquei poi, saccheggiarono ripetutamente l'intera area, entrando in possesso di resti appartenenti ad un vasto patrimonio storico-artistico.

Da tali testimonianze (Lamboglia, 1961; Maiuri, 1961) si intuì chiaramente che le ipotesi e le campagne di ricerca volute da N. Lamboglia e A. Maiuri, tra il 1959 ed il 1960, ebbero il grande merito di delineare la topografia di resti d'epoca romana sommersi, il che non fu una manifestazione innovativa solo per quel che riguardava gli aspetti più tecnici e settoriali della fase di scavo vera e propria ma, relazionando la sorte di Baia ai fenomeni bradisismici, fornì anche una nuova chiave di lettura dei motivi che indussero la notoria cittadina alla decadenza. Difatti, il territorio, un tempo splendido ed equipaggiato, decadde a poco a poco e la natura riprese il sopravvento sui manufatti. Solo nel tempo, ricerche e documentazioni approfondite, consentirono ai due studiosi, supportati dai mezzi della Marina Militare e da sommozzatori professionisti che eseguirono saggi di scavo, rilievi e riferirono quanto avvistato sul fondale, di pervenire a risultati notevoli; quali la sperimentazione delle prime tecniche d'indagine, rilievo e scavo stratigrafico in ambiente marino, una prima indicazione della viabilità e addirittura emerse che l'abbandono della città avvenne a partire dall'età costantiniana (306-337 d.C.) (Lombardo, 1993; Di Fraia, 1993; Benini, 2004; Scognamiglio, 2007).



Figura 1 – Raffigurazione artistica dell'antico Golfo di Baia (Napoli).

1.2. Geomorfologia, il contesto territoriale dei Campi Flegrei

Per ripercorrere le principali tappe e condurre l'*excursus* storico che ha portato alla costituzione del *Parco Archeologico Sommerso di Baia*, è necessario chiarire il perché quest'area si trovi attualmente al di sotto del livello del mare.

Siamo nel contesto territoriale dei Campi Flegrei, dal greco «terra ardente»: una vasta area di origine vulcanica situata a Nord-Ovest della città di Napoli sul litorale tirrenico (Figura 2), caratterizzata da depositi terrigeni, epiclastici e piroclastici originatisi tra il Tardo Pliocene e il Quaternario (Di Girolamo et al., 1984; Di Vito et al., 1999; D'Argenio et al., 2004).

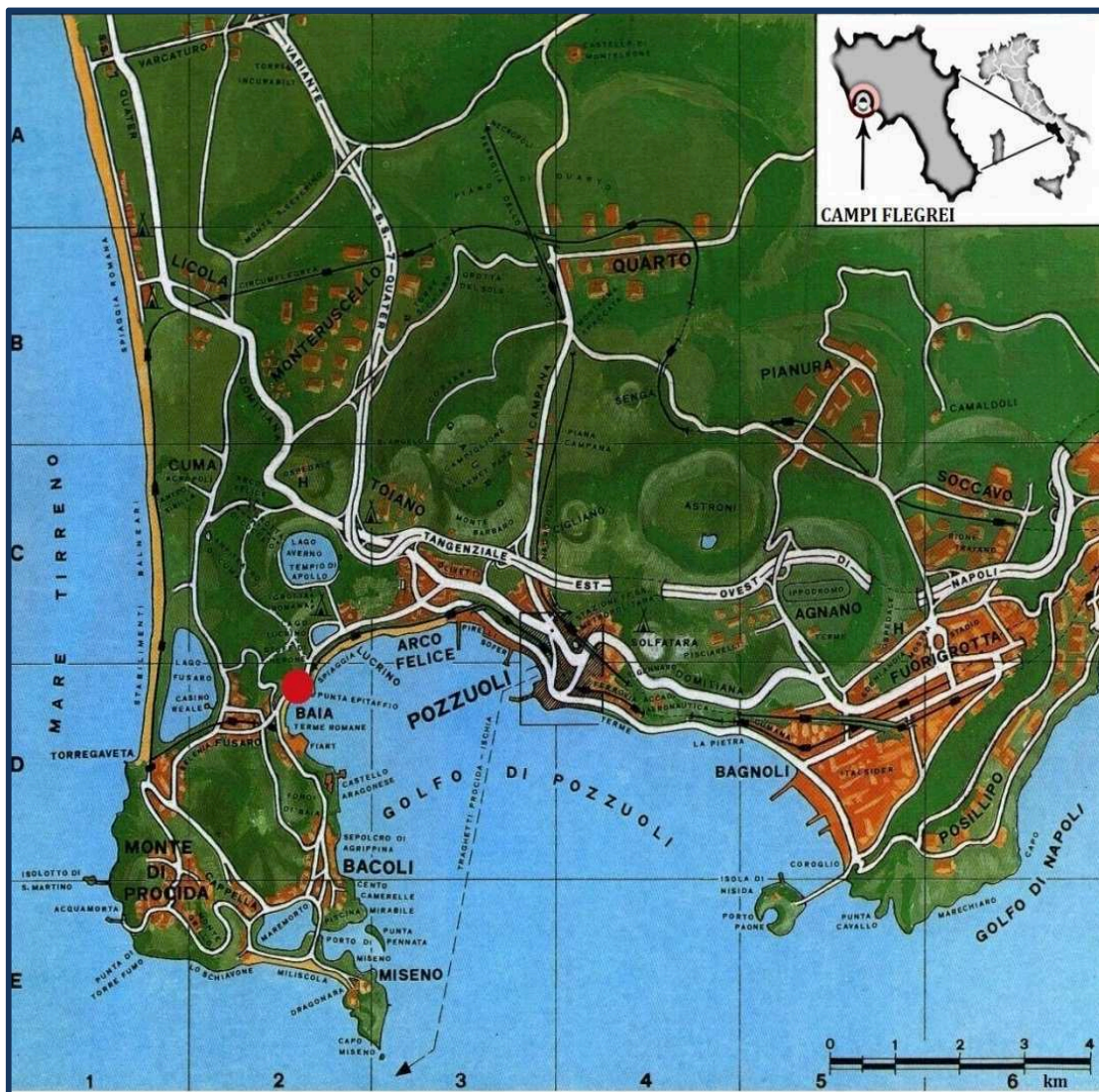


Figura 2 – Geografia dell'area dei Campi Flegrei sul litorale campano e localizzazione di Baia.

Il complesso flegreo, annidato e risorgente, risulta attivo da ~ 80ka, ed è strutturalmente dominato da due enormi collassi (Orsi et al., 1996; Orsi et al., 1999; Scarpati et al., 2013; Sacchi et al., 2014); uno associato all'eruzione del Tufo Giallo Napoletano (TGN) avvenuta ~ 15.000 anni fa (Alessio et al., 1971; Orsi et al., 1992; Scarpati et al., 1993; Orsi et al., 1995; Wohletz et al., 1995) e l'altro a quella dell'Ignimbrite Campana (IC) manifestatasi ~ 39.000 anni fa (Di Girolamo, 1970; Barberi et al., 1978; Deino et al., 1992, 1994; Civetta et al., 1997) (Figura 3).

Tali eventi eruttivi, connessi a due episodi di sprofondamento, hanno generato, sovrapponendosi, una caldera articolata che rappresenta oggi la compagine più evidente del Distretto Vulcanico Flegreo.

La caldera dell'Ignimbrite Campana, in particolare, include, oltre che il complesso dei Campi Flegrei, anche la città e la costa occidentale di Napoli e il litorale di Pozzuoli; diversamente la caldera del Tufo Giallo Napoletano, collassando nel settore Sud-Ovest di quella dell'Ignimbrite Campana, comprende parte dei Campi Flegrei e della baia di Pozzuoli (Lirer et al., 1987; Rosi & Sbrana 1987; Barberi et al., 1991; Scandone et al., 1991; Scarpati et al., 1993; Wohletz et al., 1995; Orsi et al., 1996; Florio et al., 1999; Orsi et al., 1999; De Natale et al., 2006; Dello Iacono et al., 2009; Sacchi et al., 2009).

In seguito all'eruzione del Tufo Giallo Napoletano, l'evoluzione dei Campi Flegrei iniziò ad essere dominata da un'intensa attività idromagmatica, con occasionali fasi pliniane, attività effusive minori e conseguente formazione di duomi lavici (Di Vito et al., 1999); per di più, diverse decine di aperture freatomagmatiche monogeniche tra cui anelli e coni di tufo sono rimasti attivi negli ultimi 15ka (de Vita et al., 1999; Di Vito et al., 1999; Insinga et al., 2006; Di Renzo et al., 2011; Fedele et al., 2011). L'ultimo evento di attività vulcanica ampiamente documentato, pur essendo tra le eruzioni di minore intensità avvenute nei Campi Flegrei (Parascandola, 1946; Di Vito et al., 1987; Morhange et al., 1999; D'Oriano et al., 2005; Piochi et al., 2005; Bellucci et al., 2006; De Natale et al., 2006; Sacchi et al., 2014), risulta quello dell'eruzione del Monte Nuovo nel 1538 d.C., verificatosi dopo un periodo di quiescenza durato circa 3.000 anni. Dopo il 1538 l'area permase nuovamente inattiva fino al 1968. I Campi Flegrei, pertanto, in tutta la loro complessità, rappresentano ancor oggi, un'area ciclicamente attiva, come testimoniato dal

verificarsi di recenti fenomeni, sempre connessi alla sua forte attività vulcanica e monitorati negli ultimi 40 anni (Orsi et al., 1999; Di Renzo et al., 2011); tra questi si annoverano le cospicue manifestazioni idrotermali, fumarole, movimenti tellurici e fenomeni di lento sollevamento e subsidenza del livello del suolo. Quest'ultimo fenomeno, noto come «bradisismo», non è altresì da trascurare; difatti da secoli incombe nell'area flegrea e probabilmente, tra tutte le manifestazioni che hanno coinvolto il vasto territorio, rappresenta quella che maggiormente ha interessato l'antica città di Baia, inducendone il suo graduale e lento inabissamento.

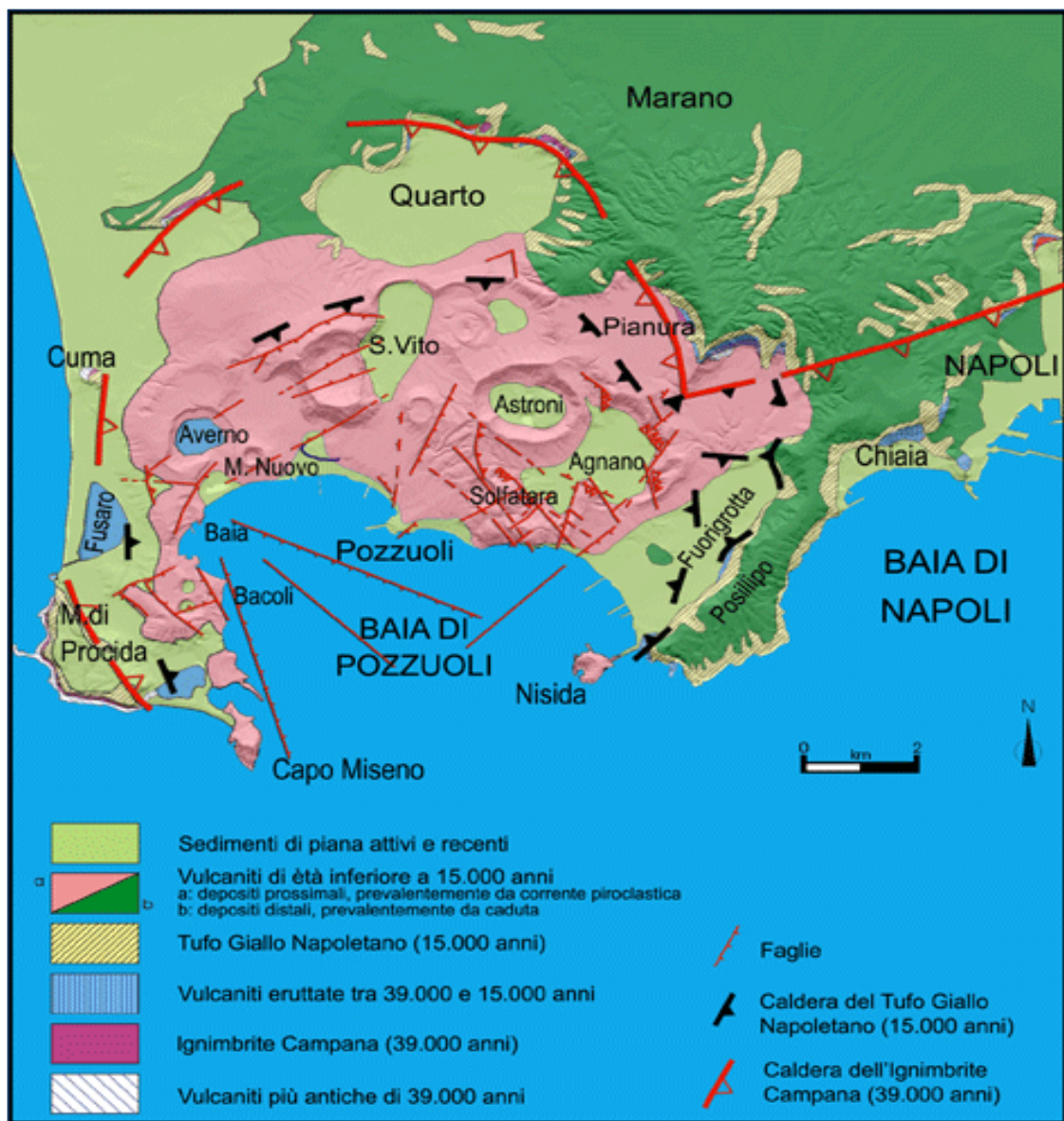


Figura 3 – Carta geostrutturale semplificata dei Campi Flegrei.

1.2.1. Il fenomeno del bradisismo flegreo, il caso di Baia

Baia, per l'esattezza, si estende nell'area a Sud dei Campi Flegrei, lungo la fascia Ovest interna dell'insenatura napoletana. Il sito è anch'esso localizzato a livello del mare, ad una distanza approssimativa di 15 chilometri dal capoluogo campano. In questa estensione di territorio, tra le diverse manifestazioni di natura geologica (es. fumarole, attività termale, ecc.), congiunte al vulcanismo della zona, sussiste da secoli il fenomeno del «bradisismo».

Il bradisismo non è un fenomeno geologico repentino come lo era stata l'eruzione del Vesuvio del 79 d.C., che ha cristallizzato nello spazio e nel tempo la vita e le città di Pompei ed Ercolano; il bradisismo è, invece, un lento mutamento morfologico che implica il progressivo e graduale insabbiamento di un intero tratto di costa, trasformando, nel caso di Baia, ciò che era un fervente centro cittadino in una laguna, dove venivano allevate cozze ed ostriche, determinando il subentrare per un breve intervallo temporale di un turismo più «proletario» che prese il sopravvento su quello termale di «élite», che nel frattempo si spostò ad Ischia.

In termini più pratici esso consta in un innalzamento (bradisismo positivo) o abbassamento del livello del suolo (bradisismo negativo) relativamente lento sulla scala dei tempi umani ma molto repentino rispetto ai tempi geologici (Galasso, 2009). A volte, come accade nei Campi Flegrei, tali movimenti possono susseguirsi in maniera ciclica su un intervallo temporale relativamente lungo, addirittura secolare. La sua origine è probabilmente collegata alla presenza di una massa magmatica profonda che, con la sua pressione, provoca deformazioni delle rocce sovrastanti. Generalmente si manifestano variazioni di volume di una camera magmatica vicina alla superficie che si svuota e si riempie, o anche a variazioni di calore che influiscono sul volume dell'acqua contenuta nel sottosuolo molto poroso.

In maniera più approfondita, l'evento di Baia è stato di recente interpretato (Orsi et al., 1996; D'Antonio et al., 1999; Di Vito et al., 1999; Pappalardo et al., 1999) come parte di un fenomeno più complesso che ha determinato un innalzamento del suolo nell'area puteolana (Pozzuoli) e di tutto il fondo della caldera del Tufo Giallo Napoletano di circa 90 metri negli ultimi dieci Ka, a seguito dell'instaurarsi

di un fenomeno di risorgenza tuttora in corso; ossia di significativi sollevamenti e conseguente subsidenza.

In particolare, la presenza di faglie e la dislocazione di blocchi sono evidenze di deformazioni a lungo termine; ossia quelle che si rilevano in intervalli temporali ampiamente lunghi. Mentre, le due crisi bradisismiche verificatesi rispettivamente nel 1969-72 e nel 1982-84, sono perlappunto la testimonianza di deformazioni a breve termine; quelle cioè che si manifestano più repentinamente (Civetta et al., 1996; Orsi et al., 1999 a, b; Paoletti et al., 2005; Gottsmann et al., 2006; Ricco et al., 2007; Amoruso et al., 2008; Del Gaudio et al., 2009; Rinaldi et al., 2010) e che nel complesso hanno generato, nei suddetti recenti eventi, un sollevamento del suolo di circa 3.3 metri (Civetta et al., 1996; Paoletti et al., 2005).

Pertanto, la presenza dell'antica linea di costa ad una profondità di 10 metri sotto il livello del mare, e di numerose rovine di età romana e medievale a profondità variabili sono un'evidenza della generale subsidenza subita dall'area dei Campi Flegrei negli ultimi 2000 anni (Günter, 1931; De Pippo et al., 1984).

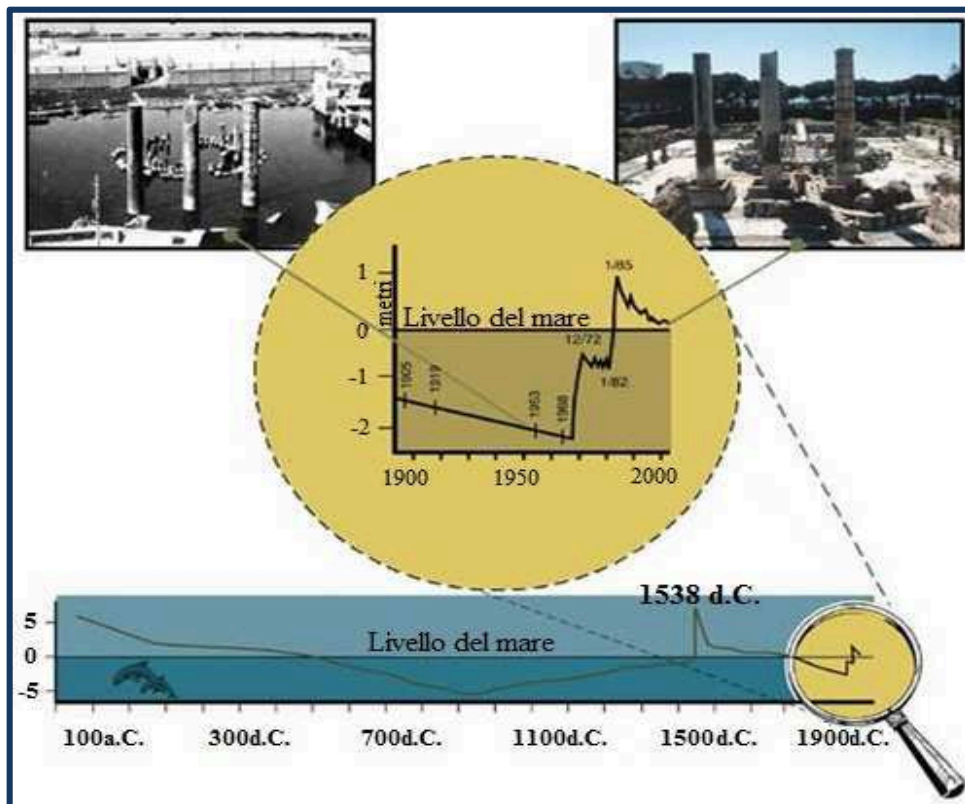


Figura 4 - Variazioni del livello del mare nei Campi Flegrei negli ultimi 2.000 anni (Günter, 1931; De Pippo et al., 1984).

A causa di tale fenomeno, dunque, l'antica fascia costiera flegrea ha subito un ragguardevole sprofondamento con conseguente sommersione di tutti gli edifici che vi erano costruiti (Gianfrotta, 1996; Scognamiglio, 1997; Passaro et al., 2013). Mete di grande influenza ed egemonia in epoca romana quali Pozzuoli, la più celebre città commerciale, Baia, la più famosa località residenziale, e Miseno, la sede della flotta militare, sono in parte oggi sommerse.

1.3. Baia, prime campagne di scavo e ritrovamenti archeologici

Il noto cataclisma che portò nel 1538 alla nascita del Monte Nuovo, nonché il lento abbassamento del litorale rispetto al livello del mare, sconvolse pienamente l'assetto geologico e le strutture della zona baiana, riducendole all'aspetto attuale, con gran parte dei complessi monumentali sommersi. Dell'antica cittadina rimane oggi soltanto quella che allora era l'estensione collinare, trovandosi la rimanente sotto il livello del mare, sprofondata a causa dei summenzionati fenomeni bradisismici.

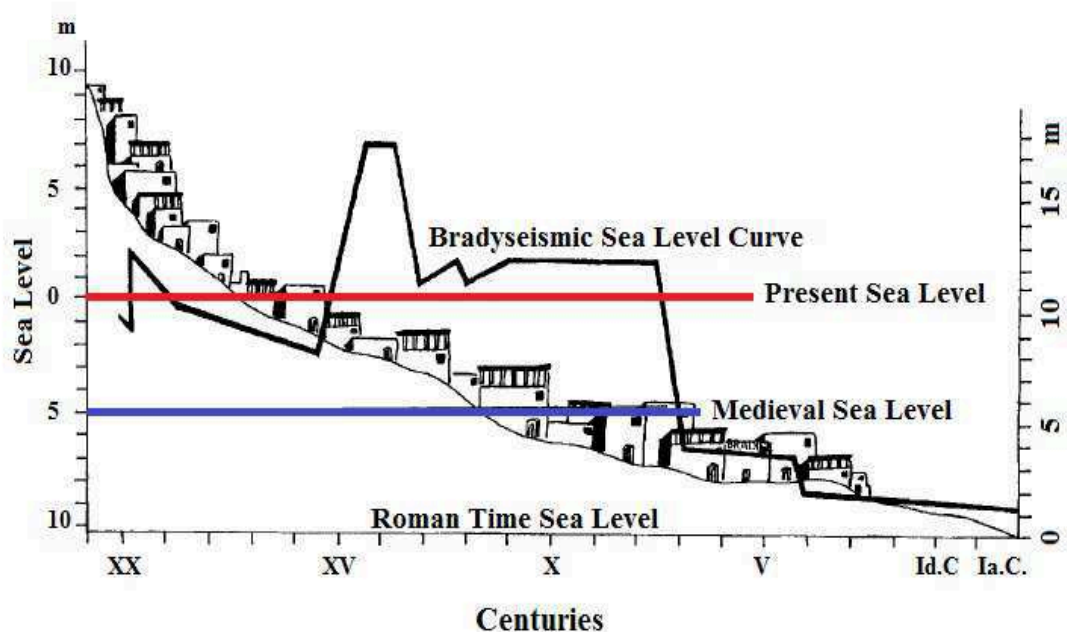


Figura 5 - Variazione del livello del mare in seguito ai fenomeni bradisismici nel corso dei secoli.

Nei fondali marini baiani giacciono, come relitti, manufatti e opere architettoniche di epoca romana, il cui assetto originario e le rielaborazioni architettoniche e funzionali, dopo lungimiranti campagne di studio, sono stati gradualmente ricostruiti (Di Fraia et al., 1985; Di Fraia, 1993; Lombardo, 1993).



Figura 6 – Riproduzione artistica del Golfo di Baia.

In conformità a ricognizioni e vari rilevamenti diretti, si è proceduto alla stesura dettagliata della topografia del fondale, estendendola, seppur procedendo per aree-campione, all'intera rada di Baia, muovendo soprattutto dalla Punta Epitaffio fino all'altura del Castello Aragonese. Ne è emerso un quadro assai ricco che, nonostante sia ancora sicuramente da approfondire, risulta già discretamente rappresentativo (Di Fraia, 1993; Davidde et al., 2002).

I primi ritrovamenti di reperti archeologici avvennero negli anni venti dove, in occasione dell'ampliamento della banchina del porto, furono portate alla luce sculture, elementi architettonici, fistule acquarie con bolli imperiali e residui monumentali di diversa natura. Questi rivelarono una stratificazione di costruzioni, ville e complessi termali appartenenti ad un periodo storico che interessa la tarda età repubblicana, nonché l'epoca augustea, adrianea e severa (Di Fraia et al., 1985; Di Fraia, 1993; Scognamiglio, 1993; Scognamiglio, 2002; Lombardo, 1993; baiasommersa.it).

Tuttavia, la prima vera campagna di scavo dell'area sottomarina fu promossa nel 1959 e più precisamente essa avvenne in corrispondenza di Punta Epitaffio. Questa permise di identificare l'asse viario che congiungeva Baia a Pozzuoli e i limiti approssimativi dell'attuale area archeologica che si estende dai -4 ai -16 metri e

che si discosta dall'odierna linea costiera di circa 400 metri, in altre parole spingendosi sino al punto in cui un tempo dominava l'antico litorale.

Più tardi, nel 1969, una più cospicua campagna di scavo archeologico, condotta in seguito ad una mareggiata, fece apparire la porzione absidale di una costruzione, cui in seguito fu assegnato il ruolo di Ninfeo (Figura 7). Unitamente a questa porzione absidale il mare restituì anche due incantevoli statue, fortemente danneggiate, oggi esposte dopo un accurato restauro presso il Museo Archeologico del Castello Aragonese di Baia e che un attento studio storico-archeologico consentì di identificare come due personaggi della scena omerica dell'«Inebriamento di Polifemo».

La conferma che l'intera opera architettonica fosse attribuibile ad un Ninfeo, arrivò quando, durante le indagini volte allo studio e al recupero delle due statue, si scorse un condotto di piombo che evidentemente era stato utilizzato per condurre l'acqua agli altri elementi scultorei, che costituivano la scena.

In seguito, nella campagna di scavo condotta tra il 1981 e il 1982, la planimetria del Ninfeo fu completamente definita; esso si presentava come un grande ambiente rettangolare (18 x 9 metri), che terminava proprio nella struttura absidale che il mare aveva scoperto nel 1969.

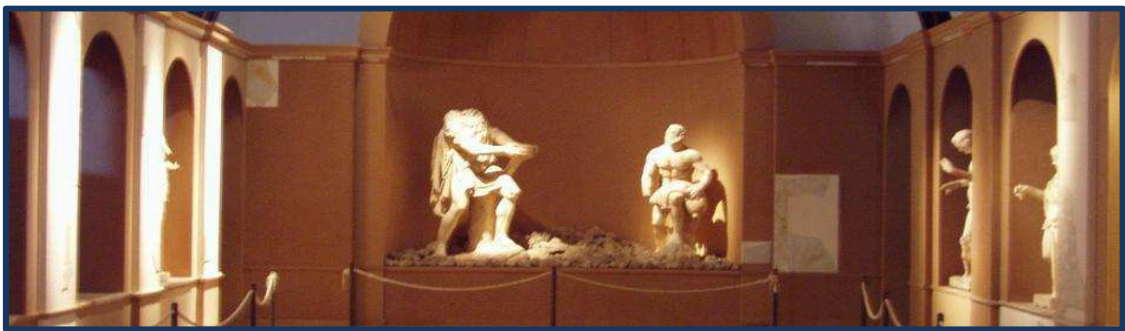


Figura 7 – Ricostruzione del Ninfeo di Punta Epitaffio nel Museo del Castello Aragonese di Baia; scena omerica dell'Inebriamento di Polifemo.

Intorno alla parte centrale correva uno stretto canale quasi interamente rivestito di marmo bianco; nei punti in cui il marmo era stato asportato, comparvero degli splendidi mosaici, preesistenti, realizzati con piastrelline vetrificate e conchiglie.

All'interno del piano centrale del Ninfeo era possibile osservare un'enorme vasca e, lungo i lati maggiori del rettangolo, una serie di nicchie in prossimità di ciascuna

delle quali erano collocate delle sculture. Alcune di loro mostravano chiari riferimenti e richiami con la scena omerica dell'Inebriamento di Polifemo, mentre altre erano delle riproduzioni classiche, intramontabili, dei membri della famiglia dell'imperatore Claudio (10 a.C. - 54 d.C.), a testimonianza ulteriore che il Ninfeo fosse una compagine del palazzo imperiale. La parte centrale del Ninfeo, inoltre, si rinvenne parzialmente invasa da materiale di riempimento, qui apposto probabilmente già nel II secolo d.C., il che suggerì che già in quel periodo la città di Baia avesse cominciato ad inabissarsi e che era stato necessario porre rimedio ai problemi insorti per via del bradisismo, elevando il piano naturale della costruzione. Ciò chiarirebbe anche perché alcune statue, tra cui quella del Polifemo, ed altri arredi architettonici e scultorei, non furono mai trovati in alcuna delle campagne di scavo realizzate. Quando, infatti, il movimento bradisismico ebbe inizio, alcuni degli arredi del Ninfeo furono evidentemente trasferiti, forse modificati e/o riutilizzati altrove, presumibilmente anche in altre città dell'impero romano che allora aveva piena egemonia in gran parte del bacino del Mediterraneo (Scognamiglio et al., 2002; www.sullacrestadellonda.it).

Dell'area archeologica sommersa, oltre che beni movibili come quelli di cui sopra si è menzionato, fanno parte anche i resti di veri complessi residenziali; le antiche *Villae* romane.

Tra queste, quelle che più conservano le fattezze d'origine e che più ampiamente sono state documentate grazie a costanti indagini nell'area marina, sono la «Villa con ingresso a Protiro» e la «Villa dei Pisoni». In ultimo e non di minor importanza si annovera anche l'antico porto romano «Porto Giulio» e l'«Edificio con cortile porticato» ad esso annesso; a Baia, difatti, si giungeva comodamente da mare dopo una breve navigazione ed un comodo approdo in una insenatura ben riparata. Del porto romano sono chiaramente visibili i 12 piloni che si ergono maestosi su di un fondale sabbioso. Il passaggio tra le due file parallele dei piloni dona consapevolezza della maestosità dell'opera concretizzata in epoca imperiale, ma anche come questi elementi si siano ormai completamente integrati nel paesaggio sottomarino, fungendo da substrato e permettendo lo sviluppo di una vivacissima flora e fauna Mediterranea.

Un’immersione in una zona archeologica come Baia cattura l’attenzione non solo per gli aspetti artistici, urbanistici, storici, ma anche perché è possibile apprezzare come il Mediterraneo resista alle aggressioni del tempo, della natura e dell’uomo.

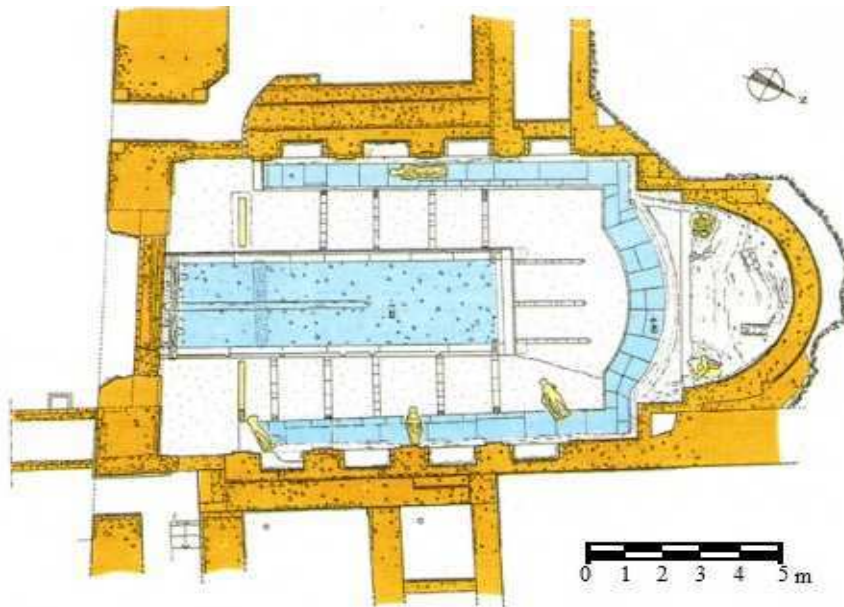


Figura 8 - Planimetria del Ninfeo di Punta Epitaffio.

1.3.1. La Villa con ingresso a Protiro

Con la Villa con ingresso a Protiro ci troviamo a Sud del Parco Archeologico della città sommersa di Baia (Zona A di riserva integrale), così denominata per via del caratteristico piccolo porticato esistente nell’impianto primitivo (Di Fraia, 1993). Le dimensioni originali dell’intero complesso monumentale erano notevoli, addirittura le stanze si estendevano per 40 metri lungo la strada, fiancheggiata da terme, *tabernae* e maestose residenze (Petriaggi & Mancinelli, 2004; Petriaggi, 2005). La Villa consta di due parti: una termale ed una residenziale, separate unicamente da un bacino rettangolare aggettante in mare. L’ingresso a protiro, attorniato da pilastri, era altresì integrato da due lunghe panchine in muratura intonacate di rosso e, una volta oltrepassato il vestibolo (sul quale si affaccia l’ambiente dell’*ostiarius* o portinaio), si giungeva nell’atrio guarnito con pareti rivestite di marmo, similmente agli ambienti adiacenti che, in molteplici casi, erano pavimentati a mosaico. In un vano localizzato nell’angolo Nord-orientale dell’atrio

è tuttora visibile un mosaico in bianco e nero che plasma motivi geometrici esagonali e floreali.



Figura 9 – Pavimento a mosaico nel complesso residenziale della Villa con ingresso a Protiro.

Questa sala d'ingresso (o atrio) aveva una zoccolatura in lastre di marmo rosso di «Tenario» con modanatura «Lunense» (Ricci et al., 2009). A Sud dell'atrio si apriva una seconda costruzione: una vasta aula absidata (con emiciclo sul fondo, ampio 10,37 metri), probabilmente estranea al progetto iniziale e simile, anche per il ricco rivestimento in grandi lastre marmoree, alle aule tardo-imperiali delle ricche *domus* ostiensi. La sala distribuita su due piani, fu rivestita con grandi lastre di marmo bianco che furono utilizzate come copertura per le pareti pure.

La Villa ingloba anche altri locali di servizio come una zona identificata come cucina nella parte Nord-occidentale, e un cortile rettangolare (Davidde et al., 2002). Un giardino era situato dietro queste aree e accoglieva le statue realizzate dall'antico scultore greco *Alzamenes* (Di Fraia, 1993).



Figura 10 – Resti archeologici della Villa con ingresso a Protiro.

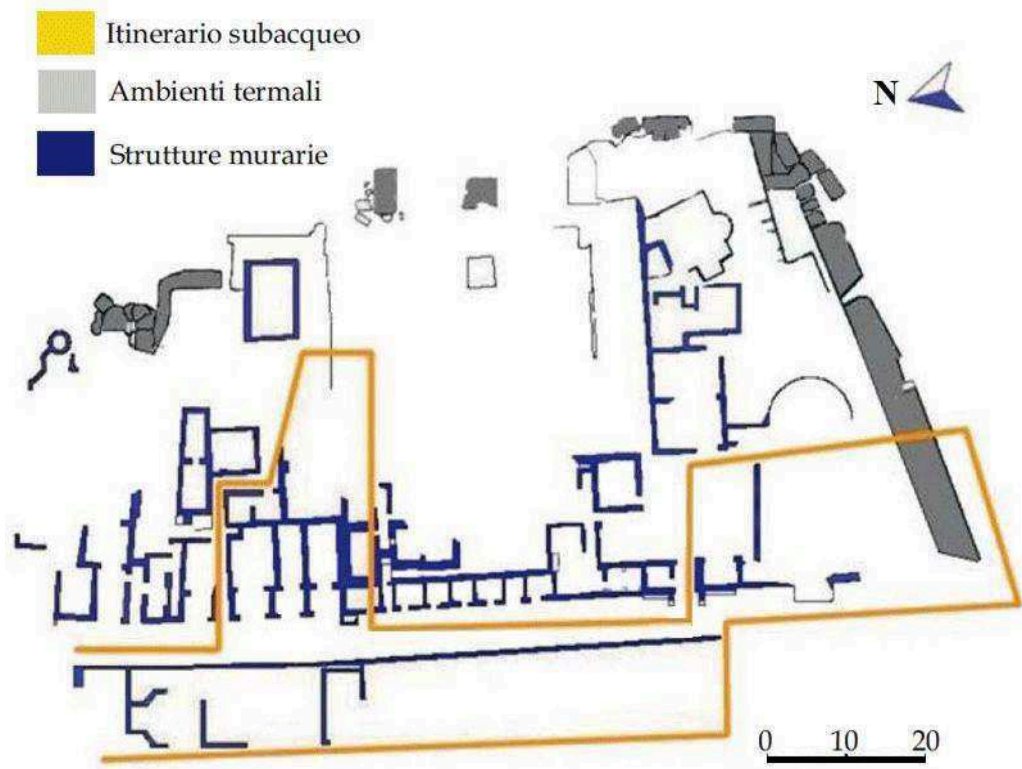


Figura 11 – Planimetria semplificata della Villa con ingresso a Protiro con annesso itinerario subacqueo.

1.3.2. La Villa dei Pisoni

La Villa dei Pisoni fu rilevata dal capostipite dell'archeologia subacquea, il Prof. Nino Lamboglia, che la individuò, alla fine degli anni Sessanta, a circa 150 metri nell'area Sud-Est al largo di Punta Epitaffio.

Per definire un rilievo grafico e topografico di dettaglio, e per attribuirlo ai Pisoni, si attese tuttavia sino la fine degli anni Ottanta, quando un gruppo di volontari del Centro Campano di Archeologia Subacquea, individuò nei fondali una fistula plumbea con il bollo di Lucio Pisone, che attestò l'appartenenza del complesso monumentale all'autorevole e ricca famiglia (Lombardo, 1993).

Studi successivi consentirono di affermare che la Villa fu eretta tra la fine del I secolo a.C. e gli inizi del I secolo d.C. dallo stesso Lucio Calpurnio Pisone; per poi passare nelle mani del figlio, Caio Calpurnio Pisone, che fu uno dei protagonisti del complotto non riuscito contro Nerone (Lombardo, 1993).

La Villa fu sottoposta a diversi restauri già a partire dall'età adrianea; il tutto ampiamente documentato e ammirabile sott'acqua ad una profondità di circa 6

metri. Gli interventi conservativi non interessarono l'adiacente peschiera né tanto meno il piccolo canale costruito nel Sud-Est del cortile, in prossimità delle condutture.

Dalle ricostruzioni è emerso che la Villa avesse una superficie di 181 × 230 metri (anch'essa sprofondata ad una profondità di circa 6 m) comprendente una corte centrale a pianta rettangolare di 95 x 65 metri circa, nel *viridarium*, con arcate su ogni lato riccamente decorate con nicchie curvilinee e semi-colonne rivestite in cotto. Tutto il complesso residenziale che contornava la corte con portici, occupava una superficie complessiva di 295 x 270 metri. Le compagini architettoniche ancora esistenti erano rivestite in marmi, 5 varietà di stucco e dipinti policromi.

La Villa ebbe inoltre due approdi, rispettivamente a Est e Ovest dal nucleo centrale difeso da 25 *pilae* inserite nel fondale marino; la posizione di questi due ormeggi e dell'antico arenile consente oggi di affermare che essa venne in parte edificata nel mare, per mezzo di cassoni lignei inglobati di conglomerato cementizio (Scognamiglio, 1997).

Della Villa dei Pisoni oggi è possibile ammirare diverse compagini, attraverso un percorso sommerso guidato (Zona A) (Figura 13) e illustrato, che si rende più agile fra i ruderi dell'antica residenza di epoca imperiale. Oltre ai resti dei colonnati e dei corridoi che recingevano il grande giardino, sono discernibili una fontana ed una piscina termale, di grandi dimensioni, perfettamente conservate. Inoltre è possibile scorgere: peschiere, *pilae*, la *Via Herculanea* e ambienti con caratteristici mosaici pavimentali.

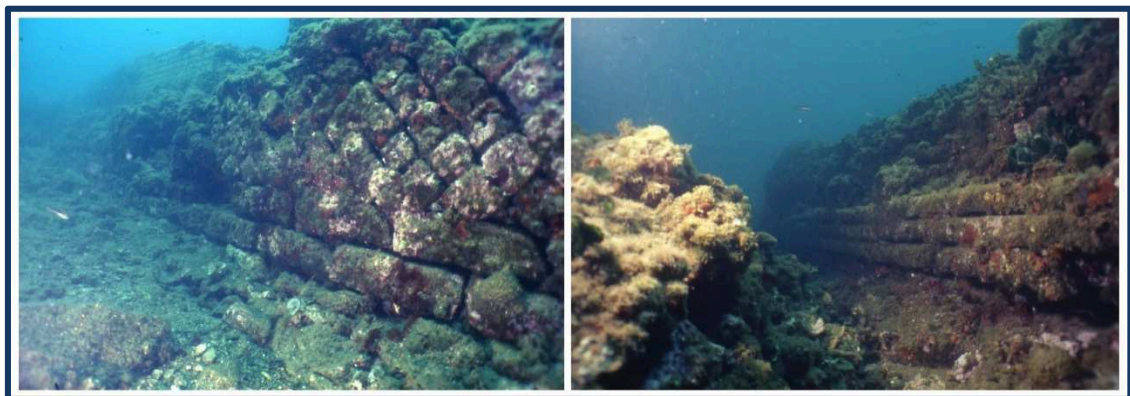


Figura 12 – Strutture murarie della Villa dei Pisoni.

Tra i due nuclei principali, inoltre, il cortile rettangolare, costituisce il nucleo centrale di quanto riemerso. Esso è localizzato alle spalle della facciata principale, volta verso Punta Epitaffio e riccamente decorata con marmi, stucchi e intonaci. Sono oltretutto visibili i porticati a Nord e ad Est, di età augustea, con absidi semicircolari; il porticato occidentale, ornato da nicchie rettangolari e semicolonne, e quello meridionale, meno conservato, di cui vi sono tracce del colonnato in marmo (www.calypsosub.it). Dotato di terme, giardini e un quartiere marittimo, con vani di soggiorno, cisterne e peschiere, difeso da barriere frangiflutti, questo grande complesso, che mostra analogie architettoniche con la Villa Adriana di Tivoli, nel 65 d.C. confluì nel demanio imperiale, forse dopo la confisca della Villa dei Pisoni in seguito alla fallita congiura contro Nerone (65 d.C.).

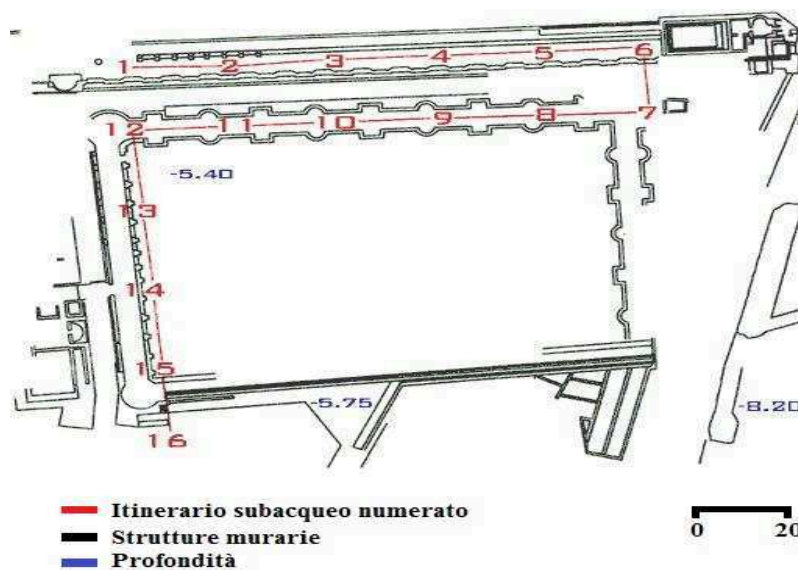


Figura 13 – Planimetria semplificata di una parte della Villa dei Pisoni con annesso itinerario subacqueo.

1.3.3. Edificio con cortile porticato presso *Portus Julius*

L'edificazione del *Portus Julius* risale al 37 a.C. e fu commissionata da Marco Vipsanio Agrippa, noto generale romano, durante la guerra civile tra Ottaviano e Sesto Pompeo. La maestosa compagine portuale, adibita ad arsenale della flotta di Miseno (piccola frazione della penisola flegrea) era collegata attraverso un canale navigabile ai laghi di Lucrino e Averno (Gianfrotta, 1999).

Ai primordi, il porto era preservato da una stretta ed estesa diga, gettata sul litorale, che partiva da Punta Epitaffio e che si congiungeva a Punta Caruso, sulla quale passava la *Via Herculanea*.



Figura 14 – Pavimentazioni della *Via Herculanea*, nei pressi di *Portus Julius*.

Nella diga si distendeva un canale che favoriva l'ingresso delle navi nel bacino del Lucrino e da qui, con un altro canale scavato nella roccia, nel lago Averno. La vita militare di questo porto fu, tuttavia, breve a causa dell'insabbiamento; pertanto già nel 12 a.C. l'armata navale militare fu trasferita nel vicino bacino naturale di Miseno e il porto venne riconvertito a scopo civile. L'area portuale, dopo il breve ciclo militare, ritornò ad essere un luogo sacro e d'élite, dedito alle cure termali: luogo di lussuose residenze (Matarazzo, 2001).

Anche la sorte delle infrastrutture portuali, fu dunque legata al destino del bradisismo; difatti alla fine del V secolo, la diga prospiciente al porto fu soppressa e, progressivamente, si dovette assistere alla sua completa scomparsa sott'acqua. Vicendevolmente tutte le antiche edificazioni caddero negli abissi, tanto che il Lucrino divenne un tutt'uno con il mare.

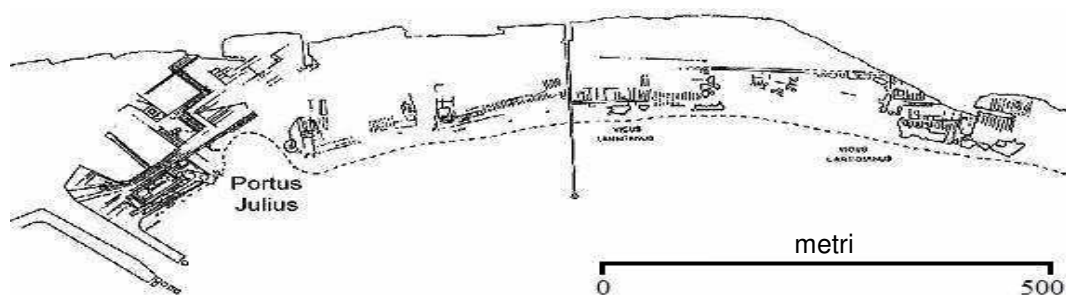


Figura 15 – Restituzione grafica semplificata del *Portus Julius*.

Del *Portus Julius* si iniziò a riparlare alla fine dell'ultimo conflitto mondiale, grazie all'avvento della fotografia aerea e alle prime foto realizzate dal pilota, nonché subacqueo, R. Bucher, le quali misero in chiara luce la topografia dell'immenso complesso portuale che si estendeva su una superficie di circa dieci ettari. La fotografia aerea ebbe il gran merito di sensibilizzare studiosi e Soprintendenza, i quali mossero a favore dell'emissione dei primi provvedimenti di tutela, intraprendendo alcune campagne subacquee rivolte, sia al rilievo diretto, sia allo studio del grande complesso portuale.



Figura 16 – Vista aerea del *Portus Julius*.

Il rilievo e lo studio diretto delle strutture sommerse, quantomeno per adesso, ha interessato solo la parte Est del complesso e più precisamente la parte antistante il Lido Augusto . L'area vagliata consta di edifici adibiti a magazzini con muratura in *opus reticolatum* che si elevano da pochi centimetri fino ad un metro circa, con affaccio su una corte centrale; e una *domus padronale* con peristilio di colonne in laterizi, posta nel lato Ovest dei magazzini (Scognamiglio, 2007). La *domus*, che un tempo emergeva nel pieno contesto urbano, è oggi conosciuta come *Edificio con cortile porticato*; sommersa ad una profondità di 2,50 metri. I rilievi diretti in immersione hanno fornito dati non desumibili dalle sole foto aeree, ma più di

recente captati con la tecnica di indagine *multibeam*, quali la presenza di pavimenti in signino, mosaici, resti degli impianti idraulici e porticati a pilastri di tufo e in laterizio, occultati da una leggera coltre di sabbia e altri elementi utili a determinare la cronologia dei complessi. Tutta l'area è disseminata da grossi blocchi di cemento e da qualche minuto frammento lapideo. Il fondale sabbioso è coperto da frammenti e pezzi di anfore e da ceramiche di differente produzione. Sussistono ad una profondità di circa 2 metri, adiacenti alle varie strutture emerse, molte camere d'uso sconosciuto. Alcune di esse hanno ancora ben conservata la pavimentazione, tra questi vale la pena ricordare il pavimento a mosaico bianco-nero con fascia circolare restaurato dal *NIAS* nel 2005, un piano *scutulatum* (pavimenti con inserti di marmo o di pietra) e un terzo piano in malta di calce con inserimenti calcarei che foggiano disegni geometrici (Ricci et al., 2009). La stragrande maggioranza del complesso, purtroppo, non è stata ancora oggetto di studio, tutte le elaborazioni grafiche sono state ricavate da foto-interpretazioni. Oggi è possibile visitare i resti sommersi, appartenenti alla zona protetta B, ad una profondità che va da 3 a 5 metri, in particolare sia i resti della struttura portuale che alcuni mosaici.



Figura 17 – Pavimentazioni presso *Portus Julius*.

1.4. Baia, da «Porto Commerciale» ad «Area Marina Protetta»

Le attività e indagini di studio archeologico a carattere subacqueo sono indirizzate alla ricerca di aree d'interesse storico-archeologico che, dapprima poste

sulla terraferma, sono adesso inabissate a causa di sensibili alterazioni della conformazione costiera, avvenuta in seguito a movimenti eustatici.

Evidenti e disparati sono i casi di grandi strutture e interi tratti costieri sommersi; la testimonianza più considerevole e peculiare è certamente congiunta alla città di Baia.

Baia, per l'appunto, da antico «porto commerciale» diviene nel tempo «area marina protetta» adibita per tutelare i resti archeologici sommersi che costituiscono l'evidenza emergente, monumentale e maestosa delle costruzioni di epoca romana, in origine situate lungo tutto l'antico litorale tirrenico dei Campi Flegrei che si estendeva fino a circa 500 metri dall'attuale linea di costa, e che oggi, sprofondata per effetto del bradisismo, giace sommersa ad una profondità mutevole dai 2 ai 16 metri sotto il livello del mare.

Fu il 1997 l'anno in cui, in occasione dell'annuale rassegna del *Nauticsub*, si svolse a Napoli un importante dibattito sulla riconversione del «porto commerciale» di Baia in «porto turistico» compatibile con il patrimonio archeologico della città sommersa. In occasione di tale incontro, furono presentati i dati concernenti le più recenti campagne di scavo e mostrati filmati che documentavano gli effetti devastanti arrecati alle strutture archeologiche, dovuti, non solo all'azione di microrganismi marini, ma particolarmente ai propulsori delle motonavi commerciali, alla turbolenza delle eliche e al danno cagionato ai reperti da chiglie e ancore, quasi ad essere stati «tagliati» e «arati». Seguirono poi esempi di alto inquinamento acustico e ambientale che si ripercuotevano nocivamente «soffocando» la rinomata località archeologica. L'intervento si concluse con l'ovvia richiesta di realizzare un'area marina protetta, da valorizzare e rendere fruibile al pubblico, distaccata dall'ormeggio portuale, fornendo un nuovo incentivo per la città; un turismo di tipo culturale (Race, 1999).

Secondo le normative allora vigenti e tuttora in corso, le riserve e i parchi marini dovevano soddisfare specifici requisiti affinché potessero essere selezionate; come ad esempio la qualità delle acque, gli aspetti geomorfologici, le caratteristiche fisiche e biochimiche, con particolare enfasi sulla flora e fauna marina e ovviamente in relazione alla loro importanza scientifica, ecologica, culturale, educativa ed economica (Davidde, 2002).

Baia rispecchiava diversi di tali requisiti e necessitava di essere tutelata anche e soprattutto per l'ingente valore dei resti archeologici sommersi, i quali costituivano l'evidenza colossale affiorante delle costruzioni d'impianto romano lungo tutta l'antica fascia costiera dei Campi Flegrei.

Il Parco Archeologico fu così istituito con *D.L. del 7 agosto 2002* (G.U. della Repubblica Italiana n. 288 del 9 dicembre 2002), equiparato ad Area Marina Protetta, e si estende oggi da Bacoli a Pozzuoli, su diversi ettari di fondale marino, su una superficie di circa 13.000 mq di edifici antichi e ben conservati.

L'area che comprende il Parco Archeologico Subacqueo è stata tracciata e i suoi confini sono stati così definiti:

- ◆ Zona A - riserva integrale antistante Punta Epitaffio;
- ◆ Zona B - riserva generale;
- ◆ Zona C - riserva parziale sul lato orientale del parco.

Il Parco ovviamente è delimitato dalla congiungente delle seguenti zone, comprendendo anche i relativi territori costieri appartenenti al demanio marittimo, i settori subacquei e i singoli manufatti d'interesse archeologico, il cui grado di tutela e valorizzazione è specificato nella stessa legge che li prevede.

Più in dettaglio, l'istituzione del Parco sommerso di Baia ha ottenuto i consensi anche basandosi su una serie di principi su cui faceva perno. Tra questi si annoverano:

- ◆ La tutela, la valorizzazione ambientale ed archeologica, anche per finalità occupazionali;
- ◆ La divulgazione della conoscenza della biologia degli ambienti marini e del patrimonio archeologico sommerso;
- ◆ L'effettuazione di programmi di carattere educativo per il miglioramento della cultura nel campo dell'ecologia, della biologia marina e dell'archeologia;
- ◆ La realizzazione di programmi scientifici per approfondire la conoscenza e lo studio dell'area;

- ♦ La promozione di uno sviluppo socio-economico compatibile, privilegiando le attività tradizionali locali già presenti, i cittadini residenti e le imprese con sede nei comuni ricadenti nell'area.

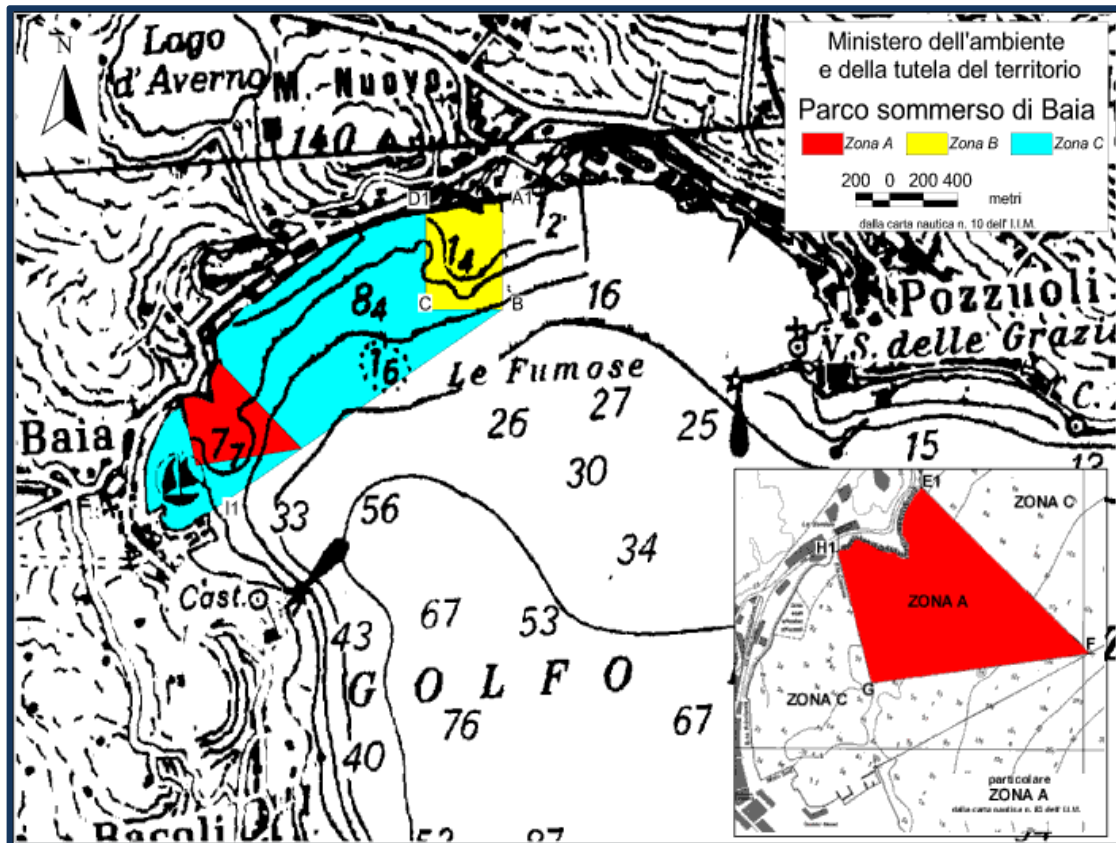


Figura 18 - Zonazione dell'Area Marina Protetta di Baia, D.L. del 7 agosto 2002.

**MATERIALE E METODI,
DALL'ARCHEOMETRIA VERSO UN ITER SPERIMENTALE**

2.1. Prefazione

Il presente lavoro propone due distinte linee di ricerca strettamente connesse tra di loro e finalizzate allo studio di campioni in marmo bianco provenienti dal sito archeologico di Baia. In particolare:

- ♦ La prima fase è stata volta ad individuare le principali caratteristiche minero-petrografiche e geochimiche dei diversi campioni, utili a definirne la provenienza.
- ♦ La seconda fase, invece, è stata focalizzata su tematiche più propriamente conservative volte a definire lo stato di alterazione e/o degrado dei medesimi materiali archeologici. Inoltre, in questa seconda fase della ricerca, sono stati testati su materiali di cava analoghi ai materiali dei reperti, dei prodotti innovativi a base di materiali nanostrutturati, con proprietà protettive e *antifouling* finalizzati a salvaguardare i manufatti direttamente in ambiente di mare.

Al fine di ottenere un'accurata caratterizzazione dei materiali oggetto di studio, si è scelto di applicare un approccio analitico multidisciplinare. Questo ha consentito di valutarne le molteplici proprietà che, pur se distinte tra loro, si sono rivelate complementari e integrative.

Di seguito si riportano le fasi di campionamento e le metodiche impiegate.

2.2. I marmi archeologici della Villa con ingresso a Protiro, Baia (Na)

I materiali archeologici provenienti dall'Area Marina Protetta di Baia, oggetto di questo studio, sono rappresentati da lastre di rivestimento pavimentale di natura marmorea, recuperati da pavimentazioni di epoca romana che compongono il complesso monumentale della *Villa con ingresso a Protiro* (Figura 1), ubicata nella zona A di riserva integrale del sito sommerso.

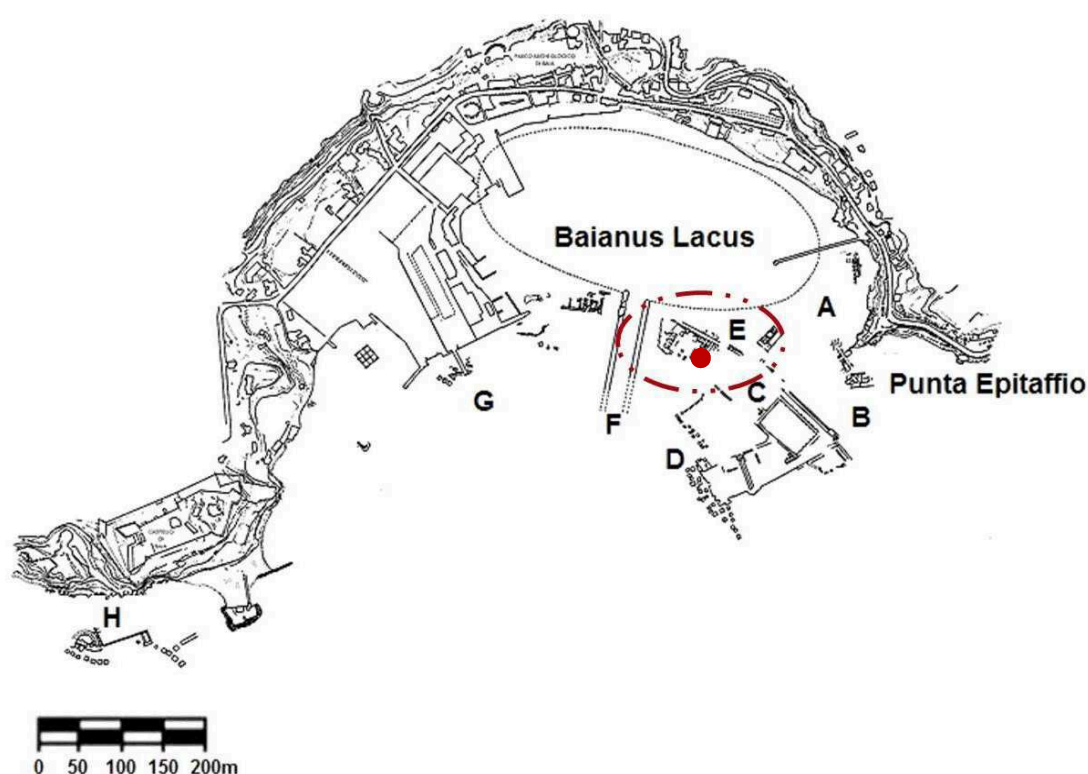


Figura 1 - Area Marina Protetta di Baia. A. Ninfeo di Claudio; B. Terme; C. Villa dei Pisoni; D. Peschiera e Pilae; E. Resti di terme e Villa con ingresso a Protiro; F. Canale d'ingresso al Baianus Lacus; G. Ruederi antistanti i cantieri di Baia; H. Peschiere.

La scelta di tale tipologia di materiale lapideo è stata ponderata in virtù della loro estrema copiosità nel parco archeologico, mirando a condurre un attento studio archeometrico che consenta, in questa prima fase di studio, di trarre informazioni sulla pregevolezza dei materiali costruttivi e d'arredo impiegati dagli antichi Romani nella notoria località baiana.

2.2.1. Campionamento

La fase di campionamento, data la necessità di operare in un ambiente acquatico, ha richiesto la collaborazione del *Nucleo per gli Interventi di Archeologia Subacquea* (NIAS) dell'*Istituto Superiore per la Conservazione ed il Restauro* (ISCR) di Roma ed è stata condotta con estrema accuratezza al fine di prelevare campioni che fossero, il più possibile, rappresentativi.

Agendo in conformità delle indicazioni contenute nella specifica normativa di riferimento - *NorMaL 3/80* -, sono stati prelevati 50 campioni in marmo bianco con proprietà macroscopiche e morfologiche visivamente differenti, soprattutto per quanto riguarda le stratificazioni superficiali operate dalla biomassa in ambiente marino. I campionamenti sulle pavimentazioni archeologiche (Figura 2) sono stati ridotti al minimo e praticati in zone alquanto nascoste o in porzioni dei manufatti meno coese.



Figura 2 - Fase di campionamento di frammenti archeologici di marmo condotta dal Nucleo per gli Interventi di Archeologia Subacquea (NIAS) dell'Istituto Superiore per la Conservazione ed il Restauro (ISCR) di Roma, nel Parco Archeologico Sommerso di Baia.

Ogni prelievo ha rispettato i principi di significatività del campione nei confronti del materiale costitutivo, agendo, simultaneamente, secondo il criterio della minima invasività per monumento campionato e avendo cura di rispettare i contenuti artistici, storici e l'integrità fisico-meccanica del manufatto.

Pertanto, si è cercato di limitare le dimensioni dei prelievi, pur garantendo le finalità analitiche e l'interpretazione ottimale dei risultati. Inoltre, si è fatto uso di utensili idonei, scelti in base alla consistenza del materiale; in particolare sono stati utilizzati bisturi per i materiali incoerenti e micro-scalpelli per quelli più coerenti. In seguito, si è provveduto ad etichettare i frammenti e sottoporli a specifiche procedure post-prelievo.

In figura 3, si riportano le aree settoriali interessate dal campionamento all'interno del vasto complesso della Villa con ingresso a Protiro.

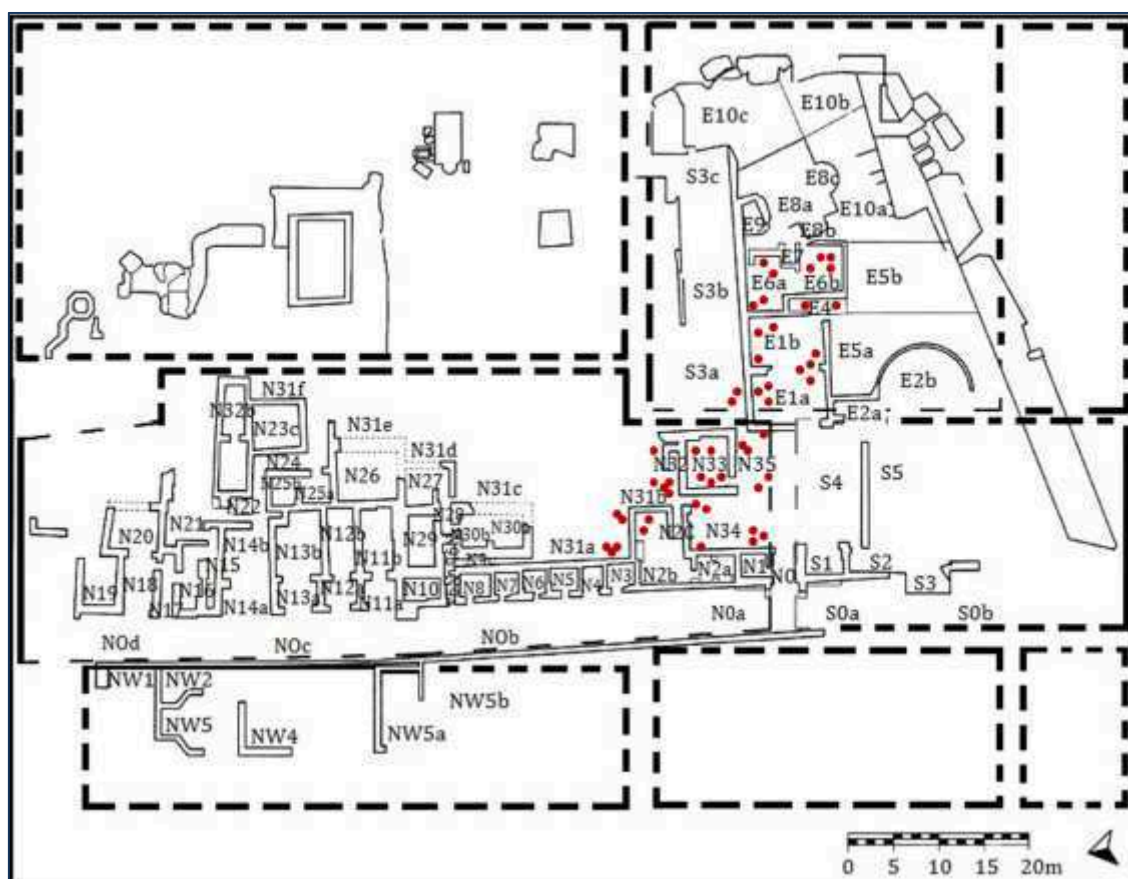


Figura 3 – Riproduzione in pianta della Villa con ingresso a Protiro con dettagli delle aree settoriali e dei punti di campionamento.

Inoltre, una schematizzazione dei frammenti campionati si rende in tabella 1 con relativa sigla e settore di recupero.

Dalle immagini si evince che i frammenti differiscono per dimensione, morfologia e soprattutto mostrano uno stato di conservazione eterogeneo.

Circa le dimensioni, essi rientrano in un *range*, espresso in termini di lunghezza, compreso tra 1-3 cm. Spessore e profondità non sono stimabili in maniera ottimale, dati i profili estremamente informi di numerosi campioni.

L'irregolarità dei frammenti non è indice di cattiva esecuzione nella fase di campionamento ma è conseguenza della problematicità di operare in un ambiente acquatico, dove anche sulle mani più esperte incombe la difficoltà di maneggiare gli utensili con destrezza.

Altresì, lo stato di conservazione dei materiali in ambiente marino ha influito nella fase di recupero; alcuni manufatti si presentano più coesi e meno alterati; altri denotano un aspetto più friabile, accompagnato da ingenti perdite di materiale con evidenti concrezioni dovute ad attività biologica.

I frammenti tendenzialmente più friabili sono stati prelevati con più agevolezza, mentre per i litotipi con un elevato grado di compattezza la fase di recupero ha richiesto tempi lunghi; ragion per cui il campionamento è stato eseguito in più stadi temporali.

In ultimo, come chiaramente mostrano le immagini, nonostante si tratti di frammenti di marmo bianco, si nota una considerevole alterazione cromatica superficiale che varia dal giallognolo al rosso-bruno; essa è principalmente attribuibile all'azione di depositi superficiali di natura biologica; solo pochi campioni esibiscono il colore del litotipo d'origine.

Campione	Settore	Riproduzione fotografica	Campione	Settore	Riproduzione fotografica
MV1	E6a		MV9	E6a	
MV2	E6b		MV10	E6b	
MV3	E6b		MV11	E6a	
MV4	E6b		MV12	E6a	
MV5	E1a		MV13	E6a	
MV6	E1a		MV14	E6a	
MV7	E1a		MV15	E1b	
MV8	E1a		MV16	E1b	

MV17	E1a		MV25	N32	
MV18	E1a		MV26	N32	
MV19	E1a		MV27	N32	
MV20	E1a		MV28	N32	
MV21	E1b		MV29	N32	
MV22	E1b		MV30	N33	
MV23	E1b		MV31	N33	
MV24	E1b		MV32	N33	

MV33	N33		MV42	N34	
MV34	N33		MV43	N34	
MV35	N35		MV44	N34	
MV36	N35		MV45	N34	
MV37	N35		MV46	N31b	
MV38	N35		MV47	N31a	
MV39	N35		MV48	N31a	
MV40	N31b		MV49	N31a	
MV41	N31b		MV50	N31a	

Tabella 1 - Frammenti di lastre di rivestimento pavimentale e relativi settori di campionamento.

N.B.  2.5 cm

2.3. I marmi di cava: procedure sperimentali finalizzate alla salvaguardia di materiali archeologici

Dopo una mirata ricerca, utile a caratterizzare i manufatti archeologici in marmo del sito sommerso di Baia, sono state attuate diverse indagini sperimentali su campioni di marmo di cava in diversi tagli col fine di definire una procedura sperimentale in ambiente marino e simulare l'avanzamento delle forme di alterazione e/o di degrado nel tempo. Tale procedura si è rivelata utile sia per rapportare le forme degradanti dei campioni archeologici con quelle dei campioni di cava, sia per intervenire sugli stessi con metodi innovativi di conservazione e protezione.

Tra le diverse tipologie di marmo è stato scelto quello di Carrara quale materiale oggetto delle sperimentazioni. Tale scelta è stata mediata in funzione del fatto che col termine marmo si annoverano quelle rocce metamorfiche che contengono fino al 98% di carbonati (calcite o dolomite, e più raramente aragonite) (Morbidelli, 2005); per cui, basandoci sull'aspetto prettamente compositivo di tali litotipi, e tenendo conto della loro tessitura per lo più massiva (isotropa), foliazione assente e porosità minima, la preferenza di una tipologia di marmo piuttosto che un'altra non avrebbe influito sulle indagini sperimentali previste dal presente lavoro. Tra l'altro, il marmo carrarese, oltre ad essere facilmente reperibile risulta essere tra i marmi impiegati nell'antica Baia.

2.3.1. I marmi delle Alpi Apuane, una storia estrattiva secolare

I marmi delle Alpi Apuane, ubicate nella Toscana Nord-occidentale, rientrano certamente tra i materiali lapideo-ornamentali più rinomati al mondo. In questa regione l'estrazione di litotipi marmorei, che coinvolge un'area amministrativamente compresa tra le province di Massa-Carrara e Lucca (Figura 4), è caratterizzata da una storia secolare, con produzione di una smisurata varietà di marmi che non trova eguali altrove. Furono i Romani, difatti, a partire dal I secolo a.C. ad intraprendere un'intensa attività estrattiva che raggiunse l'apice ai

tempi dell'imperatore Traiano e che permase fino al V secolo d.C., per poi subire un lento declino.

Solo a partire dal XII secolo, con la donazione dell'area da parte dell'imperatore d'Occidente Federico I al vescovo di Luna, le cave iniziarono nuovamente ad essere coltivate in modo sistematico fino ai tempi correnti (Attanasio et al., 2006). Pertanto oggi, la tradizione di lavoro delle cave carraresi rappresenta un notevole patrimonio conoscitivo delle caratteristiche della roccia coltivata, conseguenti alla sua natura e alla sua geologia, ora sempre più indagata scientificamente (Criscuolo & Lisi, 1998).

Il vasto complesso è stato tuttavia profondamente modificato nel tempo per via dell'ingente attività antropica, oggi, infatti, l'elevata concentrazione di lavori estrattivi rappresenta l'elemento unificante tra la piana costiera e i rilievi montani.

L'assetto geologico generale della zona è riconducibile a una struttura monoclinale, inclinata a SW di 40-50°, con affioramenti di rocce in gran parte calcareo-dolomitiche e litologie ben distinguibili. Le cave di marmo di Carrara, più precisamente, sono localizzate nelle Valli di Colonnata, Miseglia e Torano e forniscono diverse varietà di marmo.

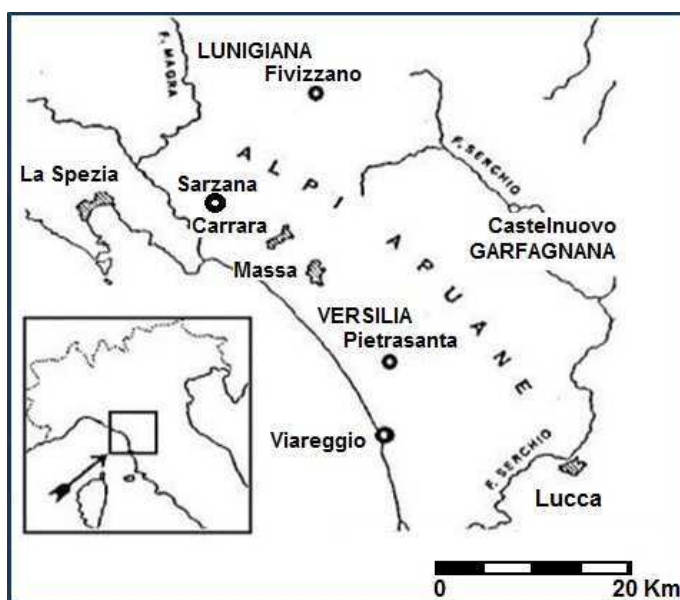


Figura 1 - Schema geografico delle Alpi Apuane.

In figura 5 si rende una dettagliata schematizzazione delle varietà marmoree coltivate nelle Alpi Apuane; ben sette varianti merceologiche sono distinguibili (Bianco o Ordinario, lo Statuario, il Venato, l'Arabescato, il Calacatta, il Bardiglio ed il Cipollino Zebrino) ciascuna contraddistinta da specifici caratteri strutturali e tessiturali; non considerando ovviamente quelle varietà non ancora coltivate/determinate.

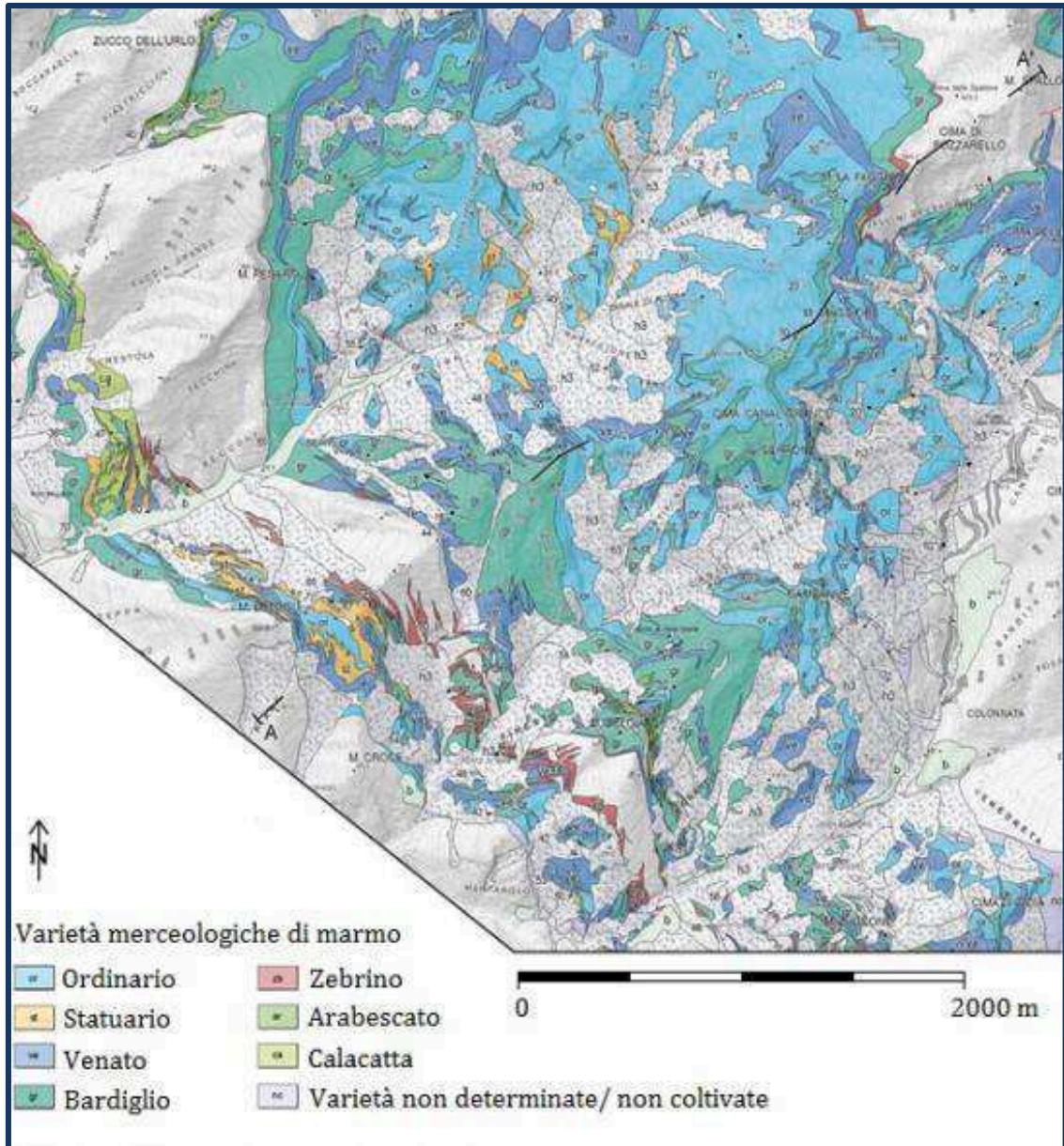


Figura 5 - Varietà merceologiche di marmo coltivate nelle Alpi Apuane.

2.3.1.1. Breve inquadramento geologico dell'area di studio

Quello delle Alpi Apuane costituisce un articolato complesso metamorfico; uno dei livelli strutturali più profondi affioranti nelle porzioni interne dell'Appennino settentrionale e per questo rappresenta un'area risolutiva per comprendere i meccanismi che hanno indotto la formazione della catena stessa (Molli et al., 2010).

La sequenza litostratigrafica esposta nelle Alpi Apuane è costituita da un basamento paleozoico in discordanza con una sovrastante sequenza meta-sedimentaria risalente al Triassico superiore-Oligocene. Le rocce di copertura mesozoiche includono invece i depositi del Verrucano; questi ultimi variano da continentali a depositi di mare basso. È inoltre possibile distinguere due unità tettono-metamorfiche sovrapposte: l'Autoctono toscano e la sovrastante Unità di Massa (Figura 6). Ed è proprio all'interno delle sequenze metasedimentarie (originate dalle rocce carbonatiche di piattaforma del Triassico superiore-Lias) che caratterizzano le due suddette unità (l'Autoctono e l'Unità di Massa) che, tra i vari livelli stratigrafici e le diverse litologie, sono presenti anche gli affioramenti marmorei; marmi dolomitici e marmi *sensu strictu* (i marmi di Carrara). Seguono poi le filladi sericitiche e i calcescisti con intercalazioni di marmi, depositatisi in acque profonde durante «l'annegamento» della piattaforma carbonatica in formazione nel corso del Cretaceo inferiore-Oligocene inferiore, e le arenarie torbiditiche oligoceniche della formazione del Macigno che chiudono la sequenza (Molli et al., 2010).

Inoltre, circa l'evoluzione tettonica del Terziario delle Alpi Apuane è necessario annoverare tre fasi; uno stadio iniziale di *thrusting* profondo associato sia a un regime metamorfico di picco, con temperature comprese tra 350-450 °C e pressioni tra 0,5 -0,6 GPa, sia a piegamenti di tipo isoclinale; una seconda fase deformativa con esumazione sin-contrazionale accompagnata da pieghe e da clivaggio di crenulazione (Molli et al., 2010) e un'ultima fase in cui l'evoluzione geologica è contraddistinta dall'esumazione finale e dal sollevamento delle Alpi Apuane. Per di più, ad esse, sono associati sistemi di faglie ad alto e basso angolo, prodotti durante l'estensione post-orogonica del settore più interno del cuneo di accrezione dell'Appennino settentrionale (Molli et al., 2010).

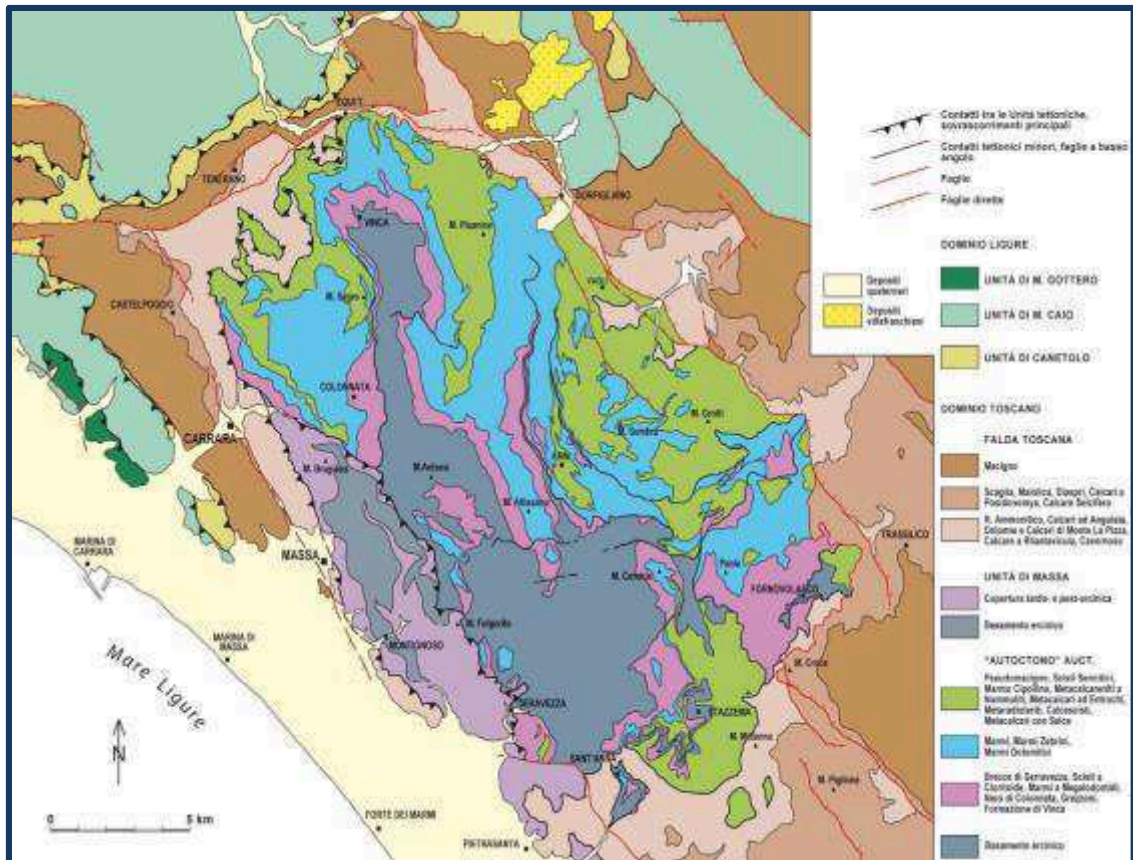


Figura 6 – Carta geologica semplificata delle Alpi Apuane.

2.3.1.2. Campionamento

Nel presente studio è stato utilizzato il marmo Bianco proveniente dalla sorgente estrattiva di Colonnata, in Loc. Campanili - Querciola (MS).

I campionamenti, non sono stati condotti direttamente *in situ*; i campioni sono stati forniti dalle imprese di lavorazione del suddetto materiale e tagliati, secondo le esigenze previste dalla fase sperimentale.

Si tratta di un litotipo notevolmente compatto dal colore d'insieme bianco perlaceo tendente al grigio chiaro, a grana fine, caratterizzato da venature e da frequenti macchioline entrambe grigie scure, uniformemente distribuite sulla superficie.



Figura 7 - Cava attiva di marmo nella Valle di Colonnata e relativo marmo Bianco impiegato per le sperimentazioni.

2.4. Nanotecnologie e materiali innovativi

I materiali nanostrutturati rappresentano un modo diverso e innovativo di percepire la materia, le cui proprietà e aspetti più caratterizzanti vengono studiati su scala nanometrica ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 1$ miliardesimo di metro). Nello scenario della ricerca e dello sviluppo tecnologico mondiale hanno acquisito una posizione di prestigio, tanto da parlare di un nuovo settore del sapere, quello delle nanotecnologie. Si pensa alle nanotecnologie come metodi di manipolazione della materia su cui in futuro fonderanno le basi molte aree settoriali e tecnologiche; una vera ondata rivoluzionaria indirizzata non unicamente al mondo della ricerca e dell'industria ma anche alla vita umana. Citando N. Boeing, autore contemporaneo che indaga con rigore scientifico i fondamenti e le prospettive della nanoscienza, diremo «*[...] siamo invasi dalle nanotecnologie [...]*» (Boeing, 2006). Questo per dire che l'approccio nanotecnologico causerà un cambiamento culturale in direzione di nuove dottrine interdisciplinari; basti, infatti, pensare ai paesi fortemente industrializzati che ormai da anni investono nella ricerca per avere una maggiore padronanza nel settore e testare l'efficacia di questi materiali in diversi campi d'applicazione (elettronica, chirurgia e medicina, biologia molecolare, scienza dei materiali, fisica quantistica, ecc.). Il loro obiettivo è, pertanto, quello di realizzare materiali e prodotti aventi speciali caratteristiche chimico-fisiche in grado, per

esempio, di resistere più a lungo all'usura del tempo o di apportare migliorie all'uomo e all'ambiente (Baglioni, 2006).

In una fase di sviluppo iniziale sono già tanti gli esiti positivi riscontrati; ma sono altrettanto numerose le perplessità, soprattutto per quel che riguarda il grado di tossicità e l'impatto negativo che potrebbero avere sull'uomo e sull'ambiente. Confidando nella scienza, si spera in risposte certe e più plausibili in un futuro abbastanza prossimo.

2.4.1. Cenni storici, la nascita delle nanotecnologie

Il mondo delle nanotecnologie è datato 29 dicembre 1959. Questo fu l'anno in cui R. Feynman, premio Nobel per la Fisica, tenne un'importante conferenza al meeting annuale del *California Institute of Technology (Caltech)*, dal titolo «*There's plenty of room at the bottom*» (C'è un sacco di spazio là in fondo). In quell'occasione Feynman descrisse per la prima volta le potenzialità legate alla manipolazione controllata del mondo atomico, così proferendo: «*[...] Considerate la possibilità che anche noi, come la biologia molecolare, siamo in grado di costruire oggetti piccolissimi, che facciano quello che vogliamo; allora potremo anche produrre macchine che manovrano a quel livello*» [...] (Feynman, 1960).

Il metodo della manipolazione atomica e/o molecolare (*scale-down*), di cui Feynman fu testimone, consisteva nel progettare marchingegni in scala 1:10 e utilizzarli per sviluppare e monitorare la generazione successiva di macchinari, quelli in scala 1:100, e così via dicendo; al ridursi delle dimensioni, infatti, era strettamente necessario riprogettare i macchinari in funzione della diversità delle forze che entravano in gioco.

Tuttavia, solo nel 1974 N. Taniguchi, dell'Università di Tokio, conìò il termine nanotecnologia. Egli, volendo discriminare alcuni ambiti ingegneristici, fece distinzione tra l'ingegneria su scala micrometrica, la microtecnologia, e un nuovo livello sub-micrometrico, che chiamò nanotecnologia. Malgrado ciò, per circa un decennio, la possibile esistenza di questo nuovo campo fu quasi del tutto ignorata.

Nel 1981, E. Drexler, ricercatore del MIT¹, pubblicò un articolo intitolato «*Ingegneria molecolare: un approccio allo sviluppo delle capacità necessarie per la manipolazione molecolare*» (Drexler, 1981). Si tratta della prima pubblicazione scientifica in cui la fattibilità della nanotecnologia fu dimostrata attraverso studi ingegneristici. Difatti, l'esistenza delle complesse strutture molecolari congenite in ogni sistema vivente fu utilizzata da Drexler per dimostrare la possibilità teorica della progettazione e costruzione di strutture altrettanto o più complesse con mezzi di ingegneria molecolare. L'intuizione geniale di Drexler fu negli anni elaborata e nuovamente descritta nel 1986 in «*Engines of creation: the coming era of technology*», opera rinomata come punto d'inizio del rapido e turbolento sviluppo delle nanotecnologie. Questa, pur detenendo il rigore di una pubblicazione scientifica, illustrava non solo i fondamenti teorici delle nanotecnologie, ma anche una serie di considerazioni sulle possibili conseguenze, positive o meno, che l'arrivo di una nanoscienza avanzata avrebbe destato sulla condizione dell'intero pianeta (www.e-drexler.com).

Mentre Drexler immaginava le future applicazioni delle nanotecnologie, ci furono due importanti scoperte che contribuirono a dare un impulso determinante alla nascita del settore. Nel 1986 il gruppo di Richard Smalley alla *Rice University (Houston)* faceva un'importante scoperta identificando una nuova molecola di 60 atomi di carbonio, il fullerene, che è divenuto in seguito il capostipite di una nuova classe di materiali, i *nanotubi*, con numerose applicazioni. Più o meno in quegli anni, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer all'IBM² di Zurigo inventavano il microscopio a scansione a effetto tunnel (STM), uno strumento in grado di fornire per la prima volta immagini della materia su scala atomica (Lippiello, 2005).

2.4.2. Nanotecnologie: requisiti, metodi e campi d'applicazione

La nanotecnologia o scienza del piccolo è un settore interdisciplinare in cui scienziati della materia, ingegneri, biologi, chimici, fisici e altre figure mettono in

¹ Massachusetts Institute of Technology, Cambridge.

² International Business Machines

compartecipazione le proprie competenze per superare i confini della nanoscala. Tuttavia, affinché si possa parlare di nanotecnologie quali metodi per indagare su materiali nanostrutturati, non è sufficiente operare con atomi, molecole o oggetti di dimensione nanometrica; occorre poterli manipolare e collocarli dove si vuole senza limitazioni. Essi devono pertanto soddisfare alcuni requisiti:

- ◆ almeno una delle dimensioni deve essere compresa tra 1 e 100 nanometri;
- ◆ essere prodotti tramite processi non casuali tali per cui esista un controllo completo e diretto sulle strutture che vengono ottenute su scala molecolare.

In altre parole, le nanotecnologie consentono di operare sulla struttura della materia, organica e inorganica, ad una scala dimensionale che coinvolge da qualche decina a qualche migliaio di atomi.

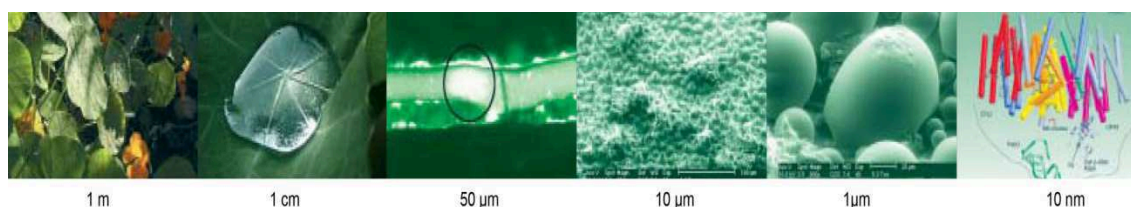


Figura 8- Rappresentazione della materia su scala da 1 m a 10 nm.

È possibile distinguere tre settori principali in cui i ricercatori operano attualmente a livello «nano»:

- ◆ Nano-materiali: controllare precisamente la morfologia a dimensioni nanometriche di sostanze o particelle per produrre materiali dotati di nanostrutture;
- ◆ Nano-elettronica: continuazione dello sviluppo della microelettronica, specialmente per i computer, ma a livelli dimensionali notevolmente più piccoli;
- ◆ Nano-biotecnologie: associazione tra l'ingegneria su scala nanometrica e la biologia, per manipolare sistemi viventi o per costruire a livello molecolare materiali di ispirazione biologica (Coricelli, 2004).

Metodologicamente parlando, due sono le strade seguite per operare a livello nanometrico: l'approccio «top down» e quello «bottom up» (Commissione Europea, 2004). Il primo consiste nel ridurre con metodi fisici le dimensioni delle

strutture più piccole verso livelli nano (le nanostrutture vengono «scolpite» su un blocco di materiale). I campi principali di applicazione sono la nanoelettronica e la nanoingegneria.

La seconda strada, sta ad indicare l'approccio nel quale, partendo da piccoli componenti, normalmente molecole, si cerca di controllarne l'assemblaggio utilizzandoli come «*building blocks*» per realizzare nanostrutture, sia di tipo inorganico che organico/biologico (i materiali nanostrutturati vengono prodotti e assemblati a partire da nanoparticelle). Tale approccio rappresenta il tentativo di costruire entità complesse sfruttando la capacità di autoassemblamento o di autoorganizzazione dei sistemi molecolari. È pertanto un approccio di tipo chimico o biologico, potenzialmente in grado di creare strutture tridimensionali complesse a basso costo e in grande quantità.

I materiali costituiti da nanostrutture si presentano sotto forme differenti; possono essere utilizzati sia sotto forma di manufatti o polveri finemente divise, sia come film sottili o rivestimenti superficiali di materiali convenzionali. Le differenze sostanziali con i materiali a struttura normale riguardano le loro proprietà e la possibilità di modificarle mediante la manipolazione delle loro strutture a livello degli atomi che la compongono (Baglioni, 2006).

Alcuni prodotti derivanti dalle nanotecnologie sono già disponibili sul mercato, come, ad esempio nanopolveri con proprietà anti-UV per creme solari, polveri nanostrutturate per coatings o vernici, polveri che inibiscono l'inquinamento ambientale ma anche «*hard disks*» con superfici nanostrutturate per la registrazione di dati ad alta densità.

2.4.3. Applicazione delle nanotecnologie nei Beni Culturali

Uno dei settori scientifici in cui le nanotecnologie hanno consolidato il loro metodo è quello della *Conservazione dei Beni Culturali* in cui l'approccio alla dimensione nanometrica è alla base di tecniche e prodotti innovativi che vengono testati sui diversi materiali con fini consolidanti e/o protettivi e, allo stesso tempo, atti ad unire elevate prestazioni senza gravare sull'ambiente, favorendo inibizione di prodotti d'alterazione ad es. attraverso azione fotocatalitica (si veda paragrafo

2.4.3.1.). Prima di operare sul «bene» il metodo prevede un'iniziale fase di sperimentazione (dei nanomateriali opportunamente trattati) finalizzata ad individuare le potenzialità di miglioramento prestazionale e di affidabilità nel tempo; dopodiché si prosegue con l'intervento vero e proprio. Negli ultimi anni, sui substrati di diversa natura, si è rafforzato l'impiego di resine polimeriche addizionate con nanomateriali (es. nanoparticelle di titanio, argento, zinco ecc.); tali applicazioni rappresentano una tecnica leggera ed eco-sostenibile per la conservazione attiva del patrimonio storico-artistico, in quanto consentono di evitare lo smontaggio della struttura esistente (operando in situ) e favoriscono evidenti vantaggi di ordine economico ed anche dal punto di vista dei tempi di realizzazione dell'intervento (Gomez-Villaba et al., 2010).

Nello specifico, volendo citare le proprietà più eloquenti per le quali i sopracitati materiali nanostrutturati, trovano riscontro nei *Beni Culturali*, diremmo che essi sono implicati come agenti *disinquinanti, antimicrobici, idrorepellenti e autopulenti* delle superfici trattate; inoltre, oltre che nella rimozione di inquinanti organici e particelle di sporco depositate sui substrati alcuni di questi mostrano un forte potere idrofilo. La loro azione è spesso combinata a quella della radiazione solare. Infatti, l'azione ultravioletta crea una modificazione della struttura superficiale del prodotto nano utilizzato e di conseguenza si assiste alla significativa riduzione dell'angolo di contatto sul materiale; per cui la bagnabilità completa della superficie trattata e la capacità di ossidoriduzione indotta dalla luce producono entrambi un effetto autopulente, inibendo depositi e crescita di organismi o di altro materiale. Rilevante si configura pertanto l'uso di tali prodotti per procedure di pulitura e protezione di materiali lapidei, naturali e artificiali, di interesse archeologico. Ovvio è che per manifestare efficacia, i prodotti stessi devono essere opportunamente preparati e possedere peculiari caratteristiche, come ad esempio:

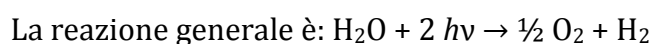
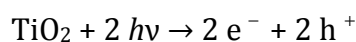
- ♦ dimensioni delle polveri preparate dell'ordine dei nanometri;
- ♦ particolari morfologie;
- ♦ specifiche fasi cristalline e composizioni chimiche.

Se le dimensioni delle nanoparticelle sono dell'ordine dei nm, si ha la massimizzazione di taluni effetti, come l'effetto fotocatalitico e quello

superidrofilo; tali fenomeni sono proporzionali al rapporto superficie/volume e poiché nelle nanoparticelle si riscontrano elevati valori S/V, viene ostacolata la ricombinazione dei portatori di carica e incrementata l'efficienza dei fenomeni stessi (Gomez-Villaba et al., 2010).

2.4.3.1. La Fotocatalisi

La fotocatalisi è quel fenomeno naturale tale per cui una sostanza, il fotocatalizzatore, modifica la velocità di una reazione chimica attraverso l'azione della luce naturale o artificiale, attivando un processo ossidoriduttivo (reazione di ossidazione e/o riduzione). Fu sperimentato per la prima volta nel 1972 per merito dei noti studiosi Fujishima e Honda, i quali proponendosi di scindere la molecola d'acqua sfruttando il minimo consumo d'energia possibile, utilizzarono l'azione della luce solare quale fonte di energia rinnovabile. Tutto ciò in analogia a quanto fanno le piante attraverso il processo di fotosintesi clorofilliana. A tal fine, realizzarono un circuito elettrochimico costituito da due elettrodi immersi in acqua: un cristallo singolo di TiO₂ (anodo) ed un contro-elettrodo (catodo) di platino (Pt). Dopo aver illuminato la superficie dell'elettrodo di TiO₂ con una radiazione di lunghezza d'onda (λ) inferiore a 415 nm, notarono il fluire di corrente dal contro-elettrodo di platino all'elettrodo di TiO₂ attraverso un circuito esterno. Seguendo la direzione del flusso di corrente, dedussero che la reazione di ossidazione interessasse l'elettrodo di TiO₂, quella di riduzione il contro-elettrodo di platino (Fujishima & Honda, 1972). Da qui la chiara deduzione che la molecola d'acqua (H₂O) potesse essere scissa in ossigeno (O) e idrogeno (H) utilizzando luce UV-VIS, senza dover ricorrere ad un voltaggio esterno:



Il meccanismo della fotocatalisi avviene in modo del tutto analogo a quanto appena presentato: sfrutta l'energia solare per rendere attivi i fotocatalizzatori. Questi,

qualora illuminati da luce ad opportuna lunghezza d'onda (λ), inducono la formazione di reagenti fortemente ossidanti in grado di decomporre le sostanze organiche ed inorganiche presenti (Biossido d'Azoto, Benzene, Ossidi di zolfo, Monossido di Carbonio, Ozono ed alcuni particolati di particelle sottili), impedendone l'accumulo e trasformandole in nitrati di sodio (NaNO_3), carbonati di sodio ($\text{Ca(NO}_3)_2$) e calcare (CaCO_3). La fotocatalisi è, in sostanza, un acceleratore dei processi di ossidazione già attivi in natura e le sostanze che modificano la velocità di una reazione chimica, attraverso l'azione della luce, sono i semiconduttori (Fujishima et al., 2000; Nakata & Fujishima, 2012).

Tale scoperta ha attirato l'attenzione in tutto il mondo e scatenato enorme attività di ricerca in numerosi laboratori, soprattutto dopo la crisi petrolifera del 1973. Si compiono sforzi in tutto il mondo per trovare semiconduttori che utilizzassero lo spettro solare in modo efficace per decomporre sostanze nocive in sostanze innocue.



Figura 9 - Rappresentazione semplificata della fotocatalisi (tratto da csbari.it).

2.4.4. Nanomateriali e fotopromotori per eccellenza, i più utilizzati nei Beni Culturali

Questa parte del lavoro è stata finalizzata all'identificazione, mediante un attento studio della letteratura scientifica, dei materiali nanostrutturati con principi attivi antimicrobici e proprietà consolidanti, ampiamente utilizzati nel campo dei Beni Culturali e di cui sono generalmente note le doti prestazionali.

In particolare, le informazioni raccolte e di seguito esposte sono state vagliate in funzione del materiale preso in esame in questa ricerca, quale appunto il marmo, e delle problematiche di alterazione e degrado a cui essi sono soggetti, da utilizzare successivamente per i vari formulati da applicare nelle sperimentazioni e da testare in ambiente subacqueo.

Questi sono stati selezionati in base alla loro compatibilità sia con l'ambiente in cui è prevista l'applicazione, sia con il substrato lapideo da conservare.

Nello specifico, sono stati selezionati prodotti agenti contro il bio-degrado usati nel campo del restauro. Ovviamente non sono state considerate tutte quelle sostanze ad alto impatto e rischio ambientale.

Sono stati selezionati ossidi metallici in forma nanometrica che mostrano proprietà fotocatalitiche e antimicrobiche; in particolare ossido di titanio (TiO_2), ossido di zinco (ZnO) e argento (Ag); ottenuti mediante specifiche procedure, di cui si parlerà in seguito.

2.4.4.1. Il biossido di titanio e il suo impiego nanometrico

Il biossido di titanio (TiO_2) è presente in natura in tre diverse forme cristalline:

- ♦ Il Rutilo;
- ♦ L'Anatasio;
- ♦ La Brookite.

Il rutilo è la forma più comune, dall'aspetto nero o brunastro, in cui ciascun atomo di titanio è circondato ottaedricamente da sei atomi di ossigeno; le forme naturali meno frequenti sono invece l'anatasio con struttura tetragonale, più allungata

rispetto a quella del rutilo e la brookite con struttura ortorombica, anch'esse delimitate da un ottaedro distorto di atomi di ossigeno. Ogni forma si differenzia nel modo in cui sono collegate, da varie combinazioni di angoli e spigoli, le unità ottaedriche.

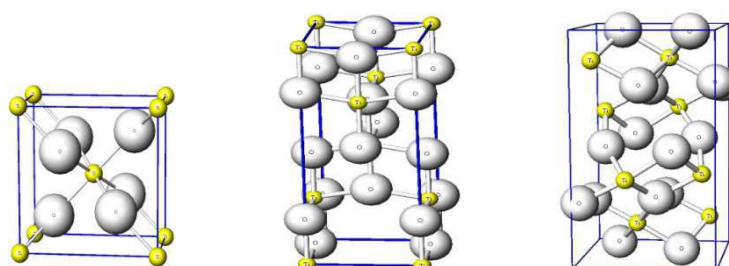


Figura 10 - Strutture cristalline:-a) rutilo; b) anatasio, c) brookite (tratto da geocities.jp).

Fra questi polimorfi, solo il rutilo è termodinamicamente stabile; infatti, le fasi metastabili (anatasio e brookite) se sottoposte ad opportuno ciclo termico si trasformano irreversibilmente in rutilo. È ampiamente accettato che la trasformazione di fase brookite→rutilo abbia luogo nell'intervallo termico 500-600 °C (Li & Ishigaki, 2004); mentre l'anatasio si trasforma in rutilo da 600 a 1100 °C (Ovenstone & Yanagisawa, 1999).

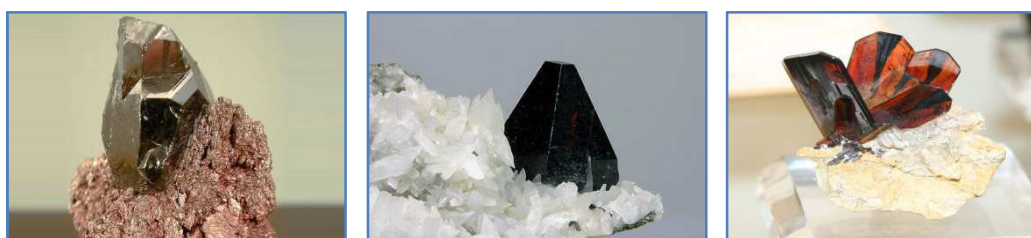


Figura 11 - a) rutilo; b) anatasio; c) brookite.

Commercialmente, il biossido di titanio (TiO_2) si presenta come polvere tendenzialmente bianca, amorfa o cristallina a seconda dell'origine e dei trattamenti termici subiti. Per il suo elevato indice di rifrazione è usato principalmente come sostanza pigmentante e per tale ragione viene anche comunemente chiamato bianco di titanio.

Il suo impiego è notevole in disparati settori; ad esempio nella fabbricazione di materiali ceramici, di smalti vetrosi per migliorarne la resistenza agli acidi, come additivo alle materie plastiche oppure come opacizzante nell'industria della carta e delle fibre tessili.

Tuttavia, oltre agli usi industriali, il biossido di titanio è anche noto come «catalizzatore» in grado di degradare per ossidazione, numerosi composti organici e inorganici; il suo utilizzo nella ricerca ebbe inizio verso la metà degli anni Novanta in Giappone, per poi lentamente conquistare il mercato europeo. È un «prodotto» in continua fase di sperimentazione affinché gli usi possano estendersi nel tempo a più settori. Vedremo di seguito alcune evidenze sperimentali che fanno del TiO_2 un eccellente fotocatalita (Ruffolo et al., 2010; La Russa et al., 2012).

Le polveri nanocristalline di biossido di titanio per il loro potenziale utilizzo come materiale fotopromotore, hanno rivelato negli ultimi decenni un interesse acceso nel mondo della ricerca, che ne ha testato più dettagliatamente le proprietà. Da qui lo sviluppo di una nuova classe di materiali dotati di proprietà autopulenti e disinquinanti che sta interessando ampiamente il mondo dei *Beni Culturali* sempre alla ricerca di nuovi metodi e mezzi finalizzati alla loro tutela; infatti, il trattamento di substrati culturali con prodotti a base di TiO_2 ha consentito di verificare la loro efficacia nell'assorbire la radiazione solare e renderla disponibile per decomporre chimicamente sostanze degradanti, depositate su di essi. Vale a dire le molecole di biossido di titanio catalizzano l'ossidazione di residui organici o inorganici in soluzione o fase gassosa (fotocatalisi): sporcizia, depositi dell'inquinamento, microorganismi, prodotti d'alterazione ecc. La capacità del TiO_2 di promuovere trasformazioni chimiche è stata testata, inizialmente, in applicazioni nell'ambito del disinquinamento ambientale, per migliorare la qualità dell'aria e dell'acqua; mentre attualmente i campi di applicazione abbracciano contesti più ampi e diversificati. Viene ad esempio utilizzato per il rivestimento di facciate, in edilizia, per mantenere pulite le superfici dai contaminanti (superfici autopulenti) oppure in tunnel automobilistici per abbattere il livello di ossidi di azoto emessi dalle auto. Ovvio è che per comprendere al meglio il funzionamento del biossido di titanio come fotopromotore bisogna acquisire in maniera preliminare informazioni sui processi fotocatalitici e aver sempre presente che ogni trasformazione ha bisogno di energia perché possa compiersi (si veda paragrafo 2.4.3.1). Questa peculiarità è dovuta al fatto che l'ossido di titanio è un semiconduttore, ovvero un materiale con proprietà di conduzione elettriche intermedie tra quelle tipiche di un metallo (conduttore) e quelle di un isolante (non conduttore).

Per meglio comprendere quanto appena detto, si può ricorrere alla teoria delle bande elettroniche.

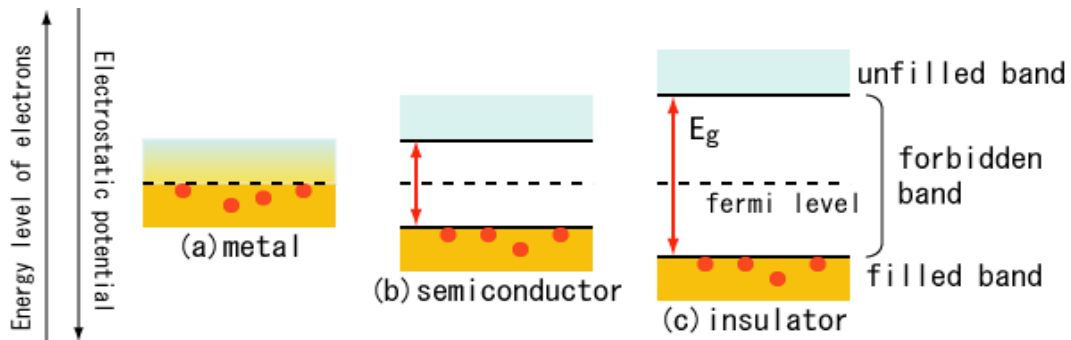


Figura 12 - Struttura delle bande di conduzione e di valenza in un metallo, in un semiconduttore e in un isolante (tratto da wikimedia.org).

Gli atomi che costituiscono un solido sono legati tra loro mediante legami chimici che coinvolgono gli elettroni di legame. Gli elettroni dell'intero materiale occupano dei livelli energetici, riempiendo per primi quelli liberi a più bassa energia. Al crescere del numero di atomi che costituisce il materiale, cresce il numero di elettroni che formano i legami e il numero di livelli che li ospitano. Quando i livelli sono in numero molto elevato e con energie simili, formano delle bande continue. Le bande sono comuni a tutto il materiale e gli elettroni possono muoversi liberamente in esse in tutto il solido (elettroni delocalizzati)

Se la banda elettronica (detta banda di valenza BV) non è completamente piena di elettroni, è possibile il movimento di elettroni e quindi la conduzione. Il materiale così descritto è un conduttore di elettroni. Se la banda di valenza è, invece, completamente piena di elettroni, non è possibile occuparla con altri elettroni. Esiste, tuttavia, un'altra banda a energia superiore, non contigua con la banda di valenza (detta banda di conduzione BC). Le bande sono separate da un'energia ben definita (gap di energia) e gli elettroni possono essere promossi dalla banda di valenza alla banda di conduzione se si fornisce al sistema un'energia superiore al gap. Se il gap è troppo elevato per l'energia fornita, nessun elettrone può superarlo ed il materiale si comporta da isolante. Se il gap non è molto elevato, parte degli elettroni può passare dalla banda di valenza a quella di conduzione, lasciando una buca nella prima e occupando livelli energetici nella seconda. Un materiale con queste proprietà è un semiconduttore. La promozione è possibile previo

assorbimento di energia da parte degli elettroni, ad esempio sotto forma di energia termica o, come nel nostro caso, di fotoni.

Entrando nello specifico, il biossido di titanio è un semiconduttore di tipo *n* in cui le fasi di interesse per la fotocatalisi sono l'anatasio ed il rutilo, anche se, per molti autori, l'anatasio è il fotocatalizzatore più efficace, a causa, fra l'altro, della sua migliore attitudine a catturare le lacune fotogenerate (Augustynski, 1993). Le due fasi, nella rispettiva forma pura, presentano un valore di E_g (energia di gap) che nell'anatasio è pari a 3,2 eV, mentre nel rutilo è circa 3,0 eV. Da questi valori, tenendo conto dell'equazione:

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

si evince che l'anatasio è attivato da luce avente lunghezza d'onda $\lambda \leq 388$ nm, ossia dalla porzione UV dello spettro elettromagnetico, mentre il rutilo da $\lambda \leq 413$ nm (Reddy et al., 2002). Nell'equazione, h rappresenta la costante di Planck ($6,6 \cdot 10^{-34}$ Js), ν la frequenza della radiazione incidente e c la velocità della luce nel vuoto; il prodotto hc , termine costante, è espresso in [eV×nm] e la lunghezza d'onda (λ) in nm.

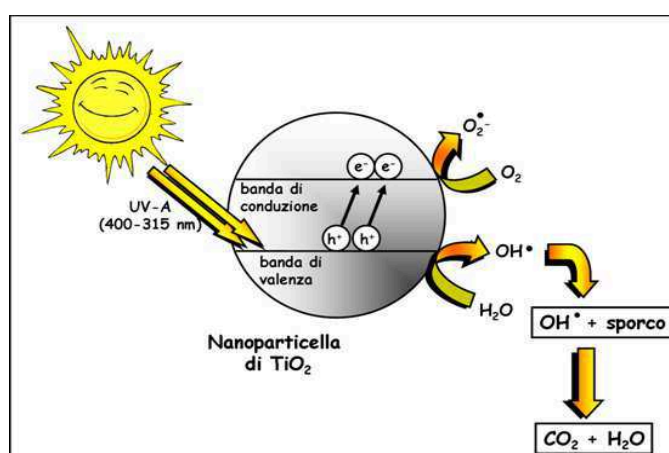


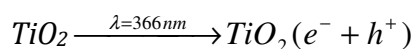
Figura 13 - Meccanismo fotocatalitico di un semiconduttore (tratto da saltafossi.it).

L'interazione tra la radiazione e il semiconduttore è mostrata in Figura 5.7. Quando un semiconduttore è colpito da fotoni, aventi energia $h\nu$ maggiore del suo E_g (l'energia minima che la luce deve possedere per rendere il materiale elettricamente conduttivo), un elettrone (e^-) è in grado di migrare dalla banda di

valenza (VB) alla banda di conduzione (CB), generando una vacanza elettronica, o lacuna (h^+), al limite superiore della banda di valenza. I componenti della coppia fotogenerata (e^- ; h^+), rispettivamente buca ed elettrone, possono reagire in soluzione acquosa o in aria con specie ossidanti o riducenti presenti nell'ambiente (ad esempio l'ossigeno dell'aria è una specie ossidante) e produrre specie radicaliche fortemente ossidanti. Queste a loro volta sono in grado, attraverso reazioni complesse, di ossidare la maggior parte delle sostanze organiche inquinanti, fino a rimozione completa del contaminante. Ad esempio, se il semiconduttore è a contatto con acqua, le lacune (h^+) possono produrre radicali ossidrilici ($OH\cdot$), mentre gli elettroni (e^-) fotogenerati sono abbastanza riducenti da produrre dall'ossigeno, l'anione superossido (O_2^-). Queste due specie, fortemente reattive, sono in grado di decomporre le sostanze assorbite.

Ulteriori studi condotti nell'ambito di un progetto di ricerca finanziato nel 1999 dal *Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca (MIUR)*, attraverso il proprio Laboratorio di Biologia e Chimica Ambientale, hanno permesso di delineare conoscenze più specifiche in merito ai processi di ossidazione fotocatalitica promossi dal TiO_2 .

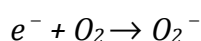
Da queste si evince che per il biossido di titanio la lunghezza d'onda di attivazione (λ) è esattamente pari a 366 nm. L'attivazione determina il salto energetico degli elettroni degli atomi di TiO_2 e quindi la formazione delle coppie elettrone-buco di valenza (e^- ; h^+):



La reazione dei buchi di valenza h^+ con gli ioni OH^- e le molecole d'acqua assorbiti sulla superficie del catalizzatore, determina la formazione dei radicali $OH\cdot$:



Gli elettroni liberi reagiscono con l'ossigeno disciolto determinando la formazione degli ioni superossidi O_2^- :



I composti organici disciolti in acqua reagiscono con i radicali superossidanti formati (OH^\bullet , O_2^-), degradandosi sotto forma di CO_2 (Peroni et al., 2008).

Il processo complessivo quindi è equivalente alla totale combustione (o mineralizzazione) di un inquinante organico per opera di radiazione solare, mediato da un opportuno fotocatalizzatore.



Figura 14 - Azione fotocatalitica del TiO_2 (tratto da blogtecnologie.altervista.org)

2.4.4.2. L'ossido di zinco e il suo impiego nanometrico

L'ossido di zinco (ZnO) è tra i più comuni composti dello zinco noto da sempre per il suo ampio e versatile utilizzo a livello industriale e con grandi riscontri, negli ultimi decenni, nelle applicazioni delle nanotecnologie.

L'ossido di zinco è presente in natura in tre forme cristalline:

- ♦ Zinco-blenda;
- ♦ Wurtzite;
- ♦ Salgemma.

Le prime due forme sono caratterizzate da una geometria di coordinazione tetraedrica in cui ciascun ossigeno è circondato da 4 atomi di zinco disposti ai vertici di un tetraedro e viceversa. L'ossido di zinco wurtzite cristallizza nel sistema esagonale, mentre per le forme zinco-blenda e salgemma cristallizzano nel sistema cubico. Tuttavia, la forma più stabile in condizioni standard di pressione e temperatura è la wurtzite (Özgür et al. 2005).

L'ossido di zinco è un materiale semi-conduttore con energia di *band gap* pari a 3.38 eV (circa 375 nm) (Özgür et al., 2005) e come tale ha un'elevata stabilità verso le radiazioni ad alta energia, essenziale per il suo utilizzo nei processi catalitici. L'attività catalitica, tra l'altro, è risultata essere maggiore nell'utilizzo del materiale in forma nanometrica (Shinde et al., 2014)

Le prerogative dell'ossido di zinco nanometrico e le sue capacità fotocatalitiche hanno di recente attirato l'attenzione di molti ricercatori che operano in ambiti di ricerca legati all'azione battericida di prodotti innovativi. Per quanto riguarda le nanoparticelle di ossido di zinco, inoltre, i processi in soluzione sono tra tutti i più utilizzati. L'approccio basato sulla chimica dei colloidali, attraverso vie sintetiche quali le reazioni sol-gel, metodi colloidali ecc. si sta rivelando estremamente versatile per l'ottenimento di ossido di zinco con le proprietà desiderate e con un buon controllo sulle dimensioni delle nanostrutture (Schubert et al., 2001).

2.4.4.3. L'argento e il suo impiego nanometrico

L'argento metallico in dimensioni nanoparticellari (30-100 nm) rappresenta una sostanza molto diffusa nelle tecnologie recenti, ampiamente studiata per le sue proprietà antifungine e antibatteriche. La sua efficacia battericida è nota sin da tempi antichissimi; addirittura i Romani e i Greci lo utilizzavano come antimicrobico, per conservare cibi, liquidi e per prodotti medicinali. Agli inizi del XX° secolo, la medicina allopatrica monopolizzò tutta la pratica medica sull'utilizzo dell'argento e, man mano, mentre l'ondata antibiotica del monopolio medico cominciò a perdere favori tra alcuni, iniziarono a riemergere dei prodotti a base d'argento, in forma di sospensioni colloidali. A partire dai primi anni Ottanta, difatti, dei test di laboratorio svolti presso la *Syracuse University* e la *UCLA School of Medicine* dimostrarono come l'argento colloidale fosse altamente efficace contro batteri, virus, funghi e persino verso quei ceppi batterici che mostravano resistenza agli antibiotici (Kim et al., 2008).

Da qui si aprirono nuovi campi di ricerca che diedero avvio a sperimentazioni innovative sulle proprietà dell'argento nanometrico in forma colloidale, ossia in uno stato microeterogeneo che consiste di due fasi: una fase costituita da una

sostanza di dimensioni microscopiche e con un effetto di gran lunga superiore per dimensioni inferiori a 50 nm (Ag nanoparticellare) e una fase continua disperdente. Nelle plurime ricerche, l'argento colloidale si è sempre mostrato privo di effetti collaterali e con una concentrazione soltanto di 5 milligrammi per litro, era in grado di eliminare, nell'arco di 4-6 minuti, ogni tipo di fungo, virus, batterio e altri germi patogeni. Allo stato attuale delle conoscenze, infatti, non è noto alcun tipo di batterio che non possa essere debellato dall'argento colloidale.

Il meccanismo d'azione dell'argento nelle cellule dei microrganismi risulta essere multidirezionale; esso, infatti, è in grado di inibire la replicazione del DNA, disturbando il potenziale elettrico e il funzionamento delle membrane citoplasmatiche, pertanto conduce al deflusso di molti metaboliti delle cellule, provocando perdita di bioattività di aminoacidi e sconvolgendo i processi respiratori (Yamanaka et al., 2005). In altre parole, lo ione argento interviene nel processo molecolare di vita dei batteri, eliminando l'idrogeno e di conseguenza impedendo la respirazione degli organismi.

L'effetto antimicrobico dell'argento è attualmente sfruttato su diverse classi di materiali: dai prodotti per usi sanitari, al trattamento delle acque, sino, ovviamente, ai materiali inorganici come ad esempio la plastica o i materiali di natura lapidea (K S Oh et al., 2003); trova infatti un grande riscontro nei campi di ricerca che sperimentano nuovi prodotti con proprietà battericide e antivegetative da applicare su materiali di diversa natura, soggetti ad intensa attività biologica e a forme di biodeterioramento (degrado biologico).

Una delle prerogative che fanno dell'argento colloidale un ottimo agente contro gli agenti del degrado è data dall'effetto a lunga durata; dopo la loro applicazione i prodotti tendono, infatti, a durare sul supporto cui vengono applicati per lungo tempo. Inoltre, gli antimicrobici a base di argento hanno dimostrato tra le ulteriori attitudini, la stabilità termica e chimica, la sicurezza ambientale e la bassa tossicità per le cellule umane (Sen et al., 2005; Zhou et al., 2006; Castro et al., 2011).

In aggiunta, da un punto di vista delle proprietà ottiche e biologiche, gli studi dimostrano che le nanoparticelle di Ag, impiegate nelle sperimentazioni e nei colloidi, sono legate a diversi fattori che ne influenzano la resa, quali: alta concentrazione, stabilità, controllo delle dimensioni.

2.5. Metodologie diagnostiche per lo studio dei materiali

2.5.1. Microscopia ottica in luce trasmessa polarizzata (POM)

L'analisi mediante microscopia ottica in luce trasmessa polarizzata è considerata una tecnica consolidata e basilare nello studio di un materiale lapideo. Il microscopio ottico polarizzatore, infatti, rappresenta un valido mezzo diagnostico per condurre indagini ottiche di dettaglio tramite l'inquadrando dei caratteri tessiturali di campioni esaminati in sezioni sottili e stratigrafiche (Pires et al., 2010).

In particolare, il suo impiego ha permesso in questo studio l'inquadrando di parametri diagnostici fondamentali per condurre studi di provenienza sui frammenti archeologici di natura marmorea, quali le dimensioni massime dei cristalli di calcite/dolomite (MGS), le orientazioni preferenziali (SPO) e le morfologie dei contorni dei cristalli (GBS) (Gorgoni et al., 1988; Gorgoni et al., 2002; Lazzarini, 2004). Inoltre, ha consentito di valutare lo stato di conservazione dei materiali ed indagare sui fenomeni di alterazione e degrado.

La strumentazione utilizzata in questo lavoro è un microscopio polarizzatore Zeiss AxioLab con ottica da 1x a 50x, dotato di fotocamera digitale per l'acquisizione di immagini.

2.5.2. Stereo-microscopia ottica

Lo stereo-microscopio è uno strumento ottico a bassi ingrandimenti che, grazie ad un sistema di coppie di obiettivi e di oculari, offre una visione tridimensionale del campione sottoposto ad osservazione.

L'analisi di un campione mediante stereo-microscopia è richiesta nella fase iniziale di un'indagine quando, senza intaccarne l'integrità, se ne vogliono definire gli aspetti morfologici superficiali come ad esempio le forme di alterazione e/o degrado principalmente connesse ad attività biologica (Aloise et al., 2013). Tuttavia, queste operazioni non sono sufficienti per gestire un piano diagnostico e redigere un'eventuale proposta d'intervento, occorrerà sempre integrare

l'indagine con metodi microanalitici specifici. Nel presente studio le osservazioni sono state eseguite su campioni previo trattamento con formaldeide, secondo opportuna normativa di riferimento (*NorMaL UNI 10923*). La strumentazione utilizzata è uno stereo-microscopio modello EMZ-5D, dotato di fotocamera digitale per l'acquisizione di immagini, che ha consentito una dettagliata documentazione fotografica e una valutazione del degrado superficiale mediante metodo proposto da Braun Blanquet (1932; 1964). Quest'ultimo prevede di stimare il tasso e il tipo di colonizzazione biologica per unità di superficie di campione investigato mediante un sistema di quadrettatura virtuale.

2.5.3. Microscopia elettronica a scansione abbinata a spettroscopia a dispersione di energia (SEM-EDS)

L'applicazione della microscopia elettronica a scansione (SEM) è una tecnica altamente raccomandata per condurre indagini diagnostiche finalizzate a raccogliere informazioni di tipo morfologico e strutturale e, previo accoppiamento di uno spettrometro a dispersione di energia (EDS), dati relativi alla composizione chimica di un campione oggetto di studio. Le prerogative di tale dispositivo, oltre ovviamente a restituirci delle morfologie dettagliate, sono alta risoluzione (limite 2 nm), elevati ingrandimenti (fino a 100.000x), alta profondità di campo e semplice preparazione del campione.

Nel presente lavoro, l'utilizzo di tale metodologia si è dimostrato fondamentale per:

- ◆ Caratterizzare qualitativamente e semi-quantitativamente le forme di alterazione e/o degrado;
- ◆ Individuare e classificare la biomassa tramite il riconoscimento di caratteri diagnostici peculiari;
- ◆ Analizzare la composizione chimica delle componenti scheletriche e/o di tracce inorganiche associate alla biomassa.

La strumentazione utilizzata in questo lavoro è un microscopio elettronico a scansione modello STEREOSCAN 360 della Cambridge Instruments, equipaggiato con un sistema di microanalisi a raggi X -EDS- (Energy Dispersive Spectroscopy),

modello EDAX della Philips Electronics, corredato di rilevatore a cristallo Si/Li - a finestra SUTW.

2.5.4. Diffrazione a raggi-X (XRD)

La diffrazione a raggi-X eseguita su polveri è una tecnica analitica che consente di indagare sulla composizione mineralogica di un campione. Nel presente lavoro tale dato si è dimostrato fondamentale sia ai fini di una corretta caratterizzazione dei materiali che come parametro discriminante circa le cave di origine dei frammenti archeologici di natura marmorea (Moens et al., 1988; Lapuente et al., 2000; Attanasio et al., 2006).

La strumentazione utilizzata in questo lavoro è un diffrattometro a raggi-X modello D8 Advance della Bruker con radiazione $\text{CuK}\alpha$. Gli spettri dei campioni sono stati acquisiti tra 3° e 65° . Le condizioni di misura sono date da un voltaggio pari a 40 kV e una corrente di 30 mA.

2.5.5. Spettrofotometria ad infrarossi in trasformata di Fourier (FT-IR)

La spettrofotometria ad infrarossi in trasformata di *Fourier* è una tecnica analitica consolidata che consente di indagare sulle proprietà mineralogiche di un campione.

In questo studio ha fornito informazioni sulla natura dello strato di alterazione superficiale presente sui frammenti di marmo archeologico (Miriello et al., 2010; Aloise et al., 2013)

La strumentazione utilizzata in questo lavoro è uno spettrofotometro ad infrarossi in trasformata di *Fourier* (FT-IR) della Perkin-Elmer Instrument, con modalità di acquisizione in Riflettanza Totale Attenuata (ATR). Gli spettri sono stati registrati ad una risoluzione di 4 cm^{-1} .

2.5.6. Spettrometria di massa per studi isotopici

Lo studio degli isotopi stabili di carbonio ($\delta^{13}\text{C}$) e ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$) tramite spettrometria di massa, rappresenta un metodo analitico utile alla ricostruzione di processi fisici e/o chimici, tramite i quali è possibile determinare l'origine geografica dell'oggetto di indagine.

Le misure isotopiche sono state condotte nei laboratori di geochimica dell'IAMC-CNR (Napoli, Italia) utilizzando uno spettrometro di massa (MS) ThermoElectron Delta Plus XP e preparando i campioni secondo procedura descritta da Spötl & Vennemann (2003). Piccole quantità di campione sono state polverizzate mediante micro-mulino e riscaldate a 400 °C per rimuovere eventuale componente organica; successivamente sono stati acidificati a 50 °C e calibrati allo standard V-PDB (Vienna Pee Belemnite) utilizzando uno standard interno (marmo di Carrara con $\delta^{18}\text{O} = -2.43 \text{‰}$ vs V-PDB e $\delta^{13}\text{C} = 2.43 \text{‰}$ vs V-PDB) e NBS19. Le deviazioni standard delle misure degli isotopi di ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$) e carbonio ($\delta^{13}\text{C}$) sono state stimate rispettivamente a 0,08 e 0,1 ‰, sulla base di ~ 100 campioni ripetuti. Tutti i dati isotopici sono riportati in per mille (‰) rispetto allo standard V-PDB.

2.5.7. Spettrometria di massa abbinata al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)

Il sistema ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) è uno strumento analitico ad elevata precisione e sensibilità che offre una serie di vantaggi nell'analisi multielementare di elementi in traccia (ppm) ed ultratraccia (ppb) di campioni portati in soluzione tramite attacco acido (es. campioni di roccia) o semplicemente di campioni d'acqua (campioni allo stato liquido).

La strumentazione utilizzata è uno spettrometro ICP-MS modello Perkin Elmer Elan DRc, impiegato in questo lavoro sia per determinare il contenuto di manganese (Mn) su campioni di marmo mediante attacco acido, sia per determinare il contenuto di titanio (Ti), argento (Ag) e zinco (Zn) su campioni d'acqua.

Per i campioni di marmo, essi sono stati frazionati in frammenti millimetrici e polverizzati (100 mg). Dopodiché, adoperando un'apparecchiatura Mars5 (tecnologie CEM) e contenitori di digestione in Teflon (TFM), le polveri sono state disciolte in una miscela di acidi in quantità note (HF_3 , HNO_3 e HClO_4) e posti ad evaporazione su piastra (200 °C). Per ottenere le soluzioni «madre», le soluzioni di reazione sono state lasciate raffreddare lentamente e diluite a 100 ml con acqua Millipore fino ad un rapporto in peso del campione/soluzione di 1:1.000.

Per quanto riguarda la preparazione dei campioni d'acqua non è stato necessario alcun trattamento particolare, semplicemente al momento del campionamento, i campioni sono stati filtrati e stabilizzati con l'aggiunta di 1% di HNO_3 .

La stessa procedura è stata adoperata per preparare materiali standard di riferimento. Questi sono stati utilizzati come campioni sconosciuti durante la sequenza analitica, come suggerito da Eggins et al. (1997).

L'utilizzo del materiale standard di riferimento garantisce l'accuratezza e la precisione dei dati ottenuti. In particolare, per i campioni utilizzati sono stati usati gli standard certificati: *trace elements in water* (1643e) della NIST (per i campioni di acqua), *Argillaceous Limestone* (SRM1d) della NIST, *Micaschist* (SDC-1) e *Dolomitic Limestone* (SRM 88b) della US Geological Survey (per i campioni di marmo).

La fase analitica ha previsto oltre che l'ottimizzazione dello strumento anche la preparazione delle curve di calibrazione degli elementi da analizzare. Le curve sono state preparate utilizzando gli standard certificati, diluendoli con acqua deionizzata ultrapura (Millipore). Inoltre, al fine di compensare eventuali errori, in ogni campione, al bianco e agli standard è stata aggiunta una quantità nota di una sostanza chimica definita standard interno; in dettaglio, per entrambe le tipologie di campioni, sia di acqua che di marmo, sono stati aggiunti 100 microlitri di Indio e Germanio al 2% ogni 100 ml di campione.

I dati ottenuti dagli standard sono stati confrontati con i corrispondenti valori di concentrazione certificati o riportati in letteratura.

2.5.8. Spettrofotometria multicanale per indagine colorimetrica (NorMaL 43/93)

L'analisi colorimetrica mediante spettrofotometro multicanale è utile per misurare quantitativamente il valore di contrasto di colore su un materiale per confronto con un'opportuna miscela di primari, prescindendo dalla risposta soggettiva di un osservatore (Oleari, 1998; Bellucci et al., 2000). La misura del colore è fondamentale nella quasi totalità dei piani diagnostici in cui è previsto il trattamento di un materiale con un protettivo e/o consolidante, ai fini di valutare una potenziale alterazione cromatica dopo la messa in opera del prodotto. La strumentazione utilizzata in questo lavoro è un colorimetro CM-2600d Konica Minolta che esprime i valori cromatici in coordinate CIELab. Le coordinate $L^*a^*b^*$ costituiscono nel loro insieme uno spazio tridimensionale del colore nel quale ogni punto rappresenta una diversa tinta. In particolare, la coordinata L^* indica la luminosità del colore e varia tra 100 (bianco) e 0 (nero); a^* e b^* sono coordinate di cromaticità e variano, rispettivamente, dalle tonalità del rosso a quelle del verde e dalle tonalità del giallo a quelle del blu. In dettaglio, la variazione cromatica CIELab fra due mezzi 1 e 2 (ad es. nel nostro caso le differenze di colore su un provino, prime e dopo trattamento protettivo) è rappresentata dalla distanza geometrica che separa i punti (L^*_1, a^*_1, b^*_1) e (L^*_2, a^*_2, b^*_2) nello spazio CIELab ed è data da:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

dove:

$$\Delta L^* = L^*_2 - L^*_1$$

$$\Delta a^* = a^*_2 - a^*_1$$

$$\Delta b^* = b^*_2 - b^*_1$$

Calcolando il ΔE^* riusciamo a stimare una variazione di colore più o meno percettibile all'occhio umano: se $\Delta E^* > 5$ la variazione è percepita; se $\Delta E^* < 5$ la variazione è impercettibile (La Russa et al., 2012).

2.5.9. Misura dell'angolo di contatto (Normal 33/89)

Misurare l'angolo di contatto di un substrato culturale è operazione necessaria per stabilire il grado di bagnabilità della superficie dopo il trattamento con un protettivo e/o consolidante.

L'angolo di contatto (anche detto di raccordo) è l'angolo che una goccia di liquido, lasciata cadere sulla superficie di un solido, forma rispetto alla superficie solida stessa, che vi aderirà in modo maggiore o minore a seconda della natura del liquido e di quella del solido. Per comprendere questo fenomeno bisogna considerare che le molecole di un liquido sono soggette ad una «forza di coesione» che le mantiene unite le une alle altre, ma esiste altresì una «forza di adesione» che rappresenta la forza con cui le molecole del liquido aderiscono alla superficie di un materiale con cui vengono a contatto. Quando le forze di adesione sono maggiori rispetto alle forze di coesione, il liquido tende a bagnare la superficie; quando invece le forze di adesione sono piccole rispetto a quelle di coesione, il liquido tende a «rifiutare» la superficie (Carboni, 2002). Quindi, la grandezza di una goccia dipenderà dalla natura e dall'interazione tra le sostanze e la superficie di contatto; tanto minore è questa interazione, tanto maggiore sarà l'angolo di contatto; conseguentemente sarà più difficile bagnare la superficie e questa presenterà un tasso rilevante d'idrorepellenza. La relazione utile per il calcolo dell'angolo di contatto, formatosi tra la superficie del substrato solido (interfaccia del provino) e la tangente tracciata rispetto alla superficie liquida in corrispondenza del punto di contatto con la superficie solida, è la seguente:

$$\alpha = 2\arctg (2h/l)$$

Dove:

h = altezza della goccia rilasciata sul substrato;

l = il diametro; entrambi espressi in centimetri (cm).

2.5.10. Misura d'assorbimento d'acqua per capillarità (UNI 10859)

La prova di assorbimento d'acqua per capillarità è stata eseguita seguendo le procedure indicate nel rispettivo documento *UNI 10859*, al fine di valutare l'efficacia dei prodotti impiegati. Tale prova consente di misurare, in funzione del tempo, la quantità d'acqua assorbita per unità di superficie da parte di un campione di materiale lapideo avente una superficie a contatto con acqua deionizzata. Secondo suddetta normativa, i provini devono essere adagiati in un recipiente, con fondo piatto, contenente un multistrato di 1 centimetro (una pila di fogli di carta da filtro) imbevuto d'acqua, evitando che il livello superi il bordo superiore del multistrato. I provini devono essere disposti in maniera tale che l'interfaccia trattata sia a contatto col multistrato imbibito, in modo tale da garantire un contatto immediato e costante. Per limitare l'evaporazione dell'acqua e i cambiamenti termoigrometrici del micro-ambiente, è opportuno chiudere i recipienti con coperchi. Ad intervalli di tempo, prestabiliti dalla normativa, i provini sono sottoposti a pesata e riadagiati nel contenitore, sino a che non si raggiunge per ciascuno la seguente condizione:

$$[(m_i - m_0) - (m_{i-1} - m_0)] / (m_i - m_0) * 100 \leq 1$$

Dove:

m_i = massa in grammi del provino bagnato al tempo iniziale t_i ,

m_0 = massa in grammi del provino essiccato

Terminate le prove i risultati vengono espressi in termini di quantità d'acqua assorbita per unità di superficie (Q_i espressa in mg/cm^2) al tempo t_i ($\text{s}^{1/2}$), secondo la seguente formula:

$$Q_i = (m_i - m_0) * 1000 / A$$

Dove:

m_i = massa in grammi del provino bagnato al tempo t_i ($\text{s}^{1/2}$);

m_0 = massa in grammi del provino essiccato;

A = superficie (cm^2) del provino a contatto con il multistrato.

2.5.11. Prove di efficacia biocida

Lo scopo della presente prova è quello di dare evidenza documentata dell'efficacia di abbattimento, di alcuni principi attivi e *coatings* ad azione biocida, nei confronti di specifici ceppi batterici. I principi attivi e i *coatings* sono stati messi a contatto con substrati metabolizzabili (appositi terreni di coltura), al fine di testarne l'azione biocida in condizioni di impiego realistiche.

Per simulare l'infestazione microbica delle superfici trattate con suddetti prodotti, sono stati scelti (in relazione alle prove previste nella presente attività di ricerca) campioni di prova in marmo di carrara (2x1x0,5 cm) e dischetti di carta sterile (0,5 cm di diametro) rivestiti con il prodotto da testare, sterilizzati e portati a secco. Sono stati messi a disposizione della coltura di analisi appositi substrati nutrienti. Sulle piastre di coltura provviste di campioni è stata fatta crescere una coltura pura di ciascun organismo di prova come da norma DIN EN ISO 846. Nello specifico, *Aspergillus niger* per quanto riguarda le prove su dischetti di carta sterile; *Stenotrophomonas maltophilia* BC 652 e *Micrococcus* sp. BC 654 per quanto riguarda le prove su campioni di marmo.

Tutte le prove sono state riprodotte in triplo per un dato finale ottimale; inoltre, ai fini di confronto sono stati impiegati campioni di riferimento non rivestiti di principio attivo (campioni non trattati).

La valutazione dello sviluppo di colonie e dell'azione battericida/fungicida dei prodotti nei confronti dei ceppi batterici/fungini è avvenuta in base allo schema riportato nella norma DIN EN ISO 846, sia mediante osservazioni al microscopio che osservazioni ad occhio nudo.

2.5.11.1. Prove di efficacia biocida dei principi attivi

La procedura adottata è la seguente:

- ♦ I campioni (dischetti di carta sterile) sono stati imbibiti dei singoli prodotti ad azione biocida (TiO₂, ZnO, Ag) e portati a secco.
- ♦ I campioni sono stati collocati in piastre di Petri dal diametro di 9 cm e immersi in agar all'estratto di malto (MAE).

- ◆ Sulla superficie di ciascun campione di prova sono stati pipettati 100µl di sospensione cellulare di coltura pura dell'organismo di prova (*Aspergillus niger*)
- ◆ Le piastre, mantenute a temperatura ambiente ed esposte a radiazione UV-VIS, sono state sottoposte a verifica dello sviluppo di colonie per 9 giorni.

2.5.11.2. Prove di efficacia biocida dei *coatings*

La procedura adottata è la seguente:

- ◆ I campioni (provini di marmo) sono stati trattati *a pennello* con i singoli *coatings* ad azione antivegetativa.
- ◆ I campioni sono stati collocati in piastre di Petri dal diametro di 9 cm e immersi in un microclima marino (ambiente simulato in vasca, contenente acqua di mare) contraddistinto da una sospensione cellulare di coltura pura dell'organismo di prova (*Stenotrophomonas maltophilia* e *Micrococcus sp.*).
- ◆ Le piastre, mantenute a temperatura ambiente ed esposte a radiazione UV-VIS, sono state sottoposte a verifica dello sviluppo di colonie per 9 giorni.

2.5.12. Metodi di preparazione dei formulati

I metodi di preparazione di formulati ad azione consolidante/protettiva sono stati selezionati, su base bibliografica, in relazione ai prodotti scelti (materiali nanoparticellari) in questa ricerca e al contesto in cui i medesimi prodotti troveranno applicazione.

In particolar modo:

- ◆ Metodo per miscelazione diretta;
- ◆ Metodo sol-gel (coprecipitazione).

Il metodo per miscelazione diretta risulta il più semplice ed immediato. I composti, di dimensioni nanoparticellari, sono mescolati per sonicazione; quest'ultima, condotta con l'ausilio di un sonicatore ad ultrasuoni, permette di velocizzare la

dissoluzione dei soluti in determinati solventi, favorendo nel caso specifico di questa ricerca la dispersione dei materiali nanostrutturati.

Il metodo sol-gel (coprecipitazione), invece, è tra quelli maggiormente utilizzati; le modalità di preparazione possono essere racchiuse in tre diversi stadi:

- I. Preparazione della soluzione di un precursore, con inizio dell'idrolisi e della condensazione, in presenza di un surfattante.
- II. Essiccamento del sol: trasformazione della fase sol (soluzione colloidale) in gel, dipendente dall'evaporazione del solvente, e proseguimento della reazione di condensazione.
- III. Calcinazione del gel: eliminazione definitiva del solvente, del surfattante e dell'eventuale precursore non reagito, per ottenere la cristallizzazione del sistema, con l'irrigidimento della struttura reticolare.
- IV. Macinazione del prodotto ottenuto tramite mulino, al fine di ottenere una polvere fine.

La problematica principale di questo metodo risiede nei punti III e IV poiché la calcinazione e successiva macinazione difficilmente inducono alla formazione di particelle nanometriche (Zhou et al., 2006); aspetto che limita in parte l'utilizzo della metodologia. Ulteriori importanti aspetti da considerare sono la dimensione non uniforme delle particelle ottenute e la forma sintetizzata dei precipitati, solitamente amorfa.

L'UTILIZZO DEI MARMI NELL'ANTICHITÀ: PROBLEMATICHE ARCHEOMETRICHE

3.1. Prefazione

In questa fase della ricerca si è condotto un breve *excursus* sulle problematiche inerenti gli studi di provenienza di materiali lapidei di natura marmorea e sul perché gli stessi abbiano avuto un grande riscontro nel mondo scientifico.

Attualmente, difatti, l'approfondita conoscenza sui marmi e sulle cave sfruttate in tempi antichi è divenuta un indispensabile strumento in diversi campi di studio, particolarmente nelle discipline archeometriche.

Identificare le provenienze è un aspetto essenziale al fine di soddisfare diversi quesiti, come ad esempio conoscere l'intervallo dei rapporti e delle rotte commerciali percorse nell'antichità, i gusti mutevoli per le varietà specifiche e per gli stili artistici e in ultimo apprendere il livello di abilità tecnologica conseguita attraverso l'impiego delle plurime tipologie di tale litotipo (Gorgoni et al., 1988; Gorgoni et al., 2002; Luni et al., 2003; Lazzarini & Turi, 2004; Attanasio et al., 2006).

Lo studio dei marmi si mostra, inoltre, particolarmente interessante nel contribuire all'identificazione di copie, contraffazioni e restauri, prerequisiti necessari per la pianificazione di un eventuale e futuro intervento di conservazione e restauro di manufatti archeologici (Attanasio et al., 2004; Lazzarini, 2004; Tycot, 2004;).

3.2. Cenni storici, utilizzi e cave estrattive nell'antichità

Il termine marmo deriva dal greco *marmaros*, con il significato di pietra splendente, che indica una roccia metamorfica estremamente lucidabile, il cui ampio e versatile impiego è noto sin dall'antichità con adempimenti nelle arti figurative e in architettura, per funzioni sia strutturali che decorative.

Tra tutti i lapidei il marmo è senz'altro il più ineguagliabile dal punto di vista estetico e soprattutto storico, rappresentando per milioni di anni il materiale nobile per eccellenza (Attanasio et al., 2006).

Tuttavia, mentre per alcune tipologie di marmo sono plurime le fonti che hanno permesso di ricostruire un quadro, almeno parziale, circa la loro distribuzione e il modo in cui venivano scambiati e trasportati, in molti casi sono veramente poche le informazioni sulle loro origini e aree di diffusione.

Queste mancanze, nascono dalla difficoltà di identificare e differenziare i marmi in maniera affidabile, in primo luogo quando si trovano come elementi strutturali e/o decorativi di antiche opere monumentali o scultoree, e in secondo luogo quando vengono impiegati come materiali di riutilizzo, come ad esempio accade nei monumenti del Medioevo e del Rinascimento (Lazzarini, 2004).

Nonostante le grandi lacune bibliografiche, grazie a studi mirati, condotti nell'ultimo secolo, è stato possibile recuperare fonti attendibili sulla pregevolezza che tale litotipo acquisì nei secoli e sulle popolazioni che ne imponevano l'utilizzo.

Le ricerche condotte, attestano che fu per influenza della cultura greca, che il marmo divenne, soprattutto nell'antica Roma, un materiale particolarmente pregiato, importato dai Romani man mano che nuovi territori venivano conquistati (Capedri et al., 2004; Al-Naddaf et al., 2009). Tuttavia, gli elevati costi dovuti ai trasporti da cave di estrazione, spesso lontane dal luogo in cui lo stesso doveva essere lavorato, ne fecero un materiale ancor più pregiato, a tal punto che il suo utilizzo per i monumenti pubblici o per le sfarzose decorazioni delle superfici interne delle dimore private, fu all'inizio proibitivo. Progressivamente, le cave più pregevoli divennero di proprietà imperiale e un'accurata organizzazione nelle tecniche lavorative e nell'approvvigionamento verso Roma, permisero una capillare diffusione delle principali varietà marmoree in tutte le città dell'Impero

Romano. La proprietà imperiale delle cave, tra l'altro, assicurava la disponibilità e fruibilità dei materiali necessari nei grandi progetti di edilizia pubblica, mentre il surplus veniva rivenduto per uso privato.

I principali distretti estrattivi, non tutti di proprietà imperiale, erano dislocati in diverse aree del bacino del Mediterraneo, in particolare nel territorio e nelle isole della Grecia, in Asia Minore, in Italia, in Africa settentrionale sino ai Pirenei. I marmi di miglior qualità e diffusione, ampiamente utilizzati nelle discipline plastiche e scultoree e in ambito edilizio, come testimoniato da studi di letteratura, erano considerati quelli con origine nelle regioni elleniche, turche e italiane (Moens et al., 1992; Gorgoni et al., 1998; Attanasio et al., 2000; Gorgoni et al., 2002; Attanasio et al., 2006).

Di seguito si riportano brevi riferimenti sulle località e cave di marmo, soprattutto bianco, più ampiamente sfruttate in antichità con un rapido accenno ai caratteri peculiari di ciascuna.

3.2.1. La Grecia e le aree estrattive più pregiate

La Grecia rappresentò per secoli una delle località più ricche e con cospicue aree estrattive di marmo dislocate su ampia parte del territorio, comprese le isole; tra queste, diverse erano sorgente di altissima qualità con varietà apprezzabili.

3.2.1.1. L'Attica: il marmo di Pentelicon

Il marmo Pentelico deriva il suo nome da Pentele, un piccolo borgo dell'Attica situato all'estremità nord-occidentale della pianura ateniese, vicino alle cave di marmo del monte Brilessio, chiamato anche Pentelico (Figura 1).

L'uso del marmo Pentelico si celebra da tempi antichissimi, proprio dall'edificazione di pregevoli opere monumentali quali ne sono un'ingente testimonianza i templi dell'Acropoli di Atene (V secolo a.C.); basti pensare al Partenone che fu eretto integralmente in blocchi di marmo bianco Pentelico (Polikreti & Maniatis, 2003).

Le cave, attive sin dall'età Arcaica, rimasero tali fino agli inizi del IV secolo d.C. e fu proprio durante il periodo Ellenistico e Romano che tale attività estrattiva raggiunse l'apice dello sviluppo; esso fu difatti importato nell'area centro-orientale del bacino del Mediterraneo e nell'Africa settentrionale (Attanasio et al., 2006).

A quanto pare, tuttavia, il sito non divenne mai proprietà Imperiale; difatti il marmo Pentelico era considerato relativamente raro se comparato con altri marmi bianchi impiegati nell'antica Roma. La sua fama era soprattutto legata alla qualità bianca usata per la statuaria, con grana fine e un colore bianco brillante che col tempo e per effetto degli agenti atmosferici, assumeva toni più caldi che ne aumentavano il valore e il pregio (Attanasio et al., 2002). La produzione di più alta qualità era ristretta alle aree di Spilià e Aspra Marmara; non escludendo ovviamente la vasta diffusione di quelle formazioni di qualità inferiore, come ad esempio i marmi venati, con striature che variavano dal giallo al marroncino e finanche al verde o, più comunemente, qualità di un colore bianco-azzurrastrò fino a tonalità decisamente più azzurre tipiche dell'area di Kokkinaras, usate soprattutto per elementi architettonici e lastre di rivestimento parietale e pavimentale. Tra le diverse qualità se ne annoverano alcune unicamente a grana fine, come quella bianca pura, ma talvolta ve ne erano a grana leggermente più grossolana, e contrariamente al bianco puro, si proponevano sul mercato con un costo notevolmente inferiore, giustificando quindi la diffusione su una scala più ampia (Attanasio et al., 2006).

Testimonianze di esportazione del marmo Pentelico e del suo utilizzo in arte e architettura nel mondo occidentale sono provate da un'ampia e cospicua letteratura (Herz, 1987; German et al., 1988; Mello et al., 1988; Moens et al., 1988; Roos et al., 1988; Meloni et al., 1993; Alvarez & Pensabene, 1998; Gorgoni et al., 1998; Capedri & Venturelli, 2004; Attanasio et al., 2005; Brilli et al., 2005; Antonelli et al., 2009; La Russa et al., 2013; Taelman et al., 2013).

3.2.1.2. Le isole Cicladi: i marmi di Naxos e Paros

Le isole Cicladi, così chiamate per la loro disposizione a cerchio intorno a Delo, rappresentano l'arcipelago più numeroso dell'Egeo meridionale, nell'area

sud-est della Grecia (Figura 1). Qui, le testimonianze distintive della produzione artistica marmorea, risalgono addirittura all'epoca preistorica, forse tra i primi luoghi estrattivi sfruttati nell'antica Grecia e dove, probabilmente, il marmo era particolarmente abbondante.

Tuttavia, le cave di cui si ha maggior documentazione circa il loro utilizzo e sfruttamento, sono rappresentate da quelle localizzate nelle isole di Naxos e Paros.

3.2.1.2.1. Il marmo di Naxos

Naxos, anche conosciuta come Nasso, rappresenta la più grande e fertile delle isole Cicladi, geograficamente collocata nella periferia dell'Egeo meridionale (Figura 1).

La terra di Naxos è particolarmente ricca di aree estrattive di marmo pregiato; la prerogativa che lo contraddistingue da tutti gli altri marmi è certamente la grana estremamente grossolana che lo rende ancora oggi ampiamente ricercato, mostrando un notevole riscontro nell'esportazione (Attanasio et al., 2006). Lo stesso avveniva nell'antichità. La gente di Naxos, difatti, fu la prima ad introdurre l'ampio utilizzo di questo nobile materiale nell'architettura e nell'arte scultorea. Gli artigiani, a partire dalle cave di Apollonas, Melanes e Kinidaros, localizzate nel settore nord e centro dell'isola, operavano a Naxos, a Delo, ad Atene, in Beozia e in molte altre aree. Sono stati pionieri nello sviluppo dell'architettura monumentale e della scultura in marmo greco tra il VII ed il VI secolo a.C.

I manufatti acquistavano la loro forma primitiva nella cava e per evitare danni, dovuti alla movimentazione, venivano ultimati presso la loro destinazione finale. Il trasporto dalla cava veniva fatto con l'ausilio di corde e slittini in legno, facendoli scivolare sopra del pietrisco di marmo di risultanza. Tuttavia, con l'avvento dell'età classica il marmo di Naxos perse di quotazione e da qui il suo sostanziale declino; pertanto il preminente ruolo di questo materiale rimase la lavorazione locale in Grecia e nelle adiacenti colonie.

3.2.1.2.2. Il marmo di Paros

Il marmo Pario proveniente dalle cave dell'omonima isola di Paros, un'altra delle Cicladi situata nell'Egeo Meridionale (Figura 1), è una varietà di marmo bianco particolarmente pregiato, che si contraddistingue per l'elevata luminosità e la grana particolarmente variabile da fine a medio-grossa e l'elevato grado di omogeneità e compattezza. Altra denominazione con cui è conosciuto è quella di *Lychnites* o *Lygdinum* che significa lucerna, riferita ai cunicoli illuminati da lampade ad olio che contraddistinguevano le aree di estrazione di questo lapideo. Fu utilizzato principalmente per opere scultoree e architettoniche in epoca greco-romana, prima della diffusione del marmo Lunense e dunque intorno al I secolo a.C.. Per quanto concerne i suoi ampi utilizzi nella statuaria, basti pensare alla celebre opera ellenistica della Venere di Milo (II secolo a.C.); mentre, per la manodopera architettonica, gli usi del litotipo documentati in epoca romana e in quelle successive consistono in elementi portanti (es. colonnati, pilastri) e ornamentali (es. stele, lesene, cornici).

Il marmo Pario veniva coltivato in diverse aree estrattive, tra cui si annoverano quelle localizzate nella zona centrale dell'isola, rispettivamente nelle valli di Marathi e Chorodaki. La qualità di puro marmo bianco, noto come *Lychnites* era estratta esclusivamente nell'area di Marathi che un tempo ospitava la Società dei Marmi, rispettivamente nei distretti di Grotto of the Nymphs e Pan's Grotto; mentre nell'area di Chorodaki era coltivata una qualità meno preziosa, a grana più grossa e con venature dal bluastro al grigio, estratta nelle cave di Spilies e di Lakkoi. In ultimo, tra le altre cave di minor pregio, si ricordano anche quelle di Agios Minas e Karavos, localizzate a pochi chilometri da Marathi (Attanasio et al., 2006).

3.2.1.3. Il marmo di Thasos

Thasos, posta a nord del mar Egeo, separata dalla costa tracia e dall'omonimo stretto, rappresenta l'isola greca più settentrionale (Figura 1).

L'industria del marmo in quest'isola ebbe un ciclo decisamente lungo; si annoverano difatti ben 14 secoli di forte attività, dall'arrivo dei cicladici e fino al VI-VII secolo d.C., durante i quali, il materiale veniva ampiamente sfruttato nelle tecniche scultoree e costruttive dell'epoca. In particolare, nell'isola il marmo si estraeva e lavorava per conto degli ateniesi prima, degli spartani dopo, dei macedoni ai tempi ellenistici e ad intensità superiore per conto dei romani, ai tempi del grande impero. Le attività estrattive la resero un'isola prospera sino al Medioevo, periodo in cui lo sfruttamento delle cave precipitò gradualmente.

Nei tempi di prosperità, numerose erano le località da cui il marmo veniva estratto, soprattutto lungo le coste sud-orientali dell'isola. Lungo il litorale, difatti, si sviluppava il comprensorio più esteso e montuoso dell'isola, quello di Theologos, con numerose cave di marmo nella zona di Alikès, una delle più importanti città dell'isola, situata nell'estremità sud-orientale e definita proprio Baia del marmo. Alikès consiste di una lunga penisola che separa due insenature profonde che, ai tempi in cui l'attività di estrazione era all'apice dello sviluppo, fungevano da porti naturali per il trasporto del materiale.

Circa la tipologia di lapideo, l'isola è nota per la produzione di due varietà di marmo estremamente differenti. Il più pregiato, ancora oggi ampiamente sfruttato, è quello relativo alle cave di Saliara e Cape Vathy; un marmo a grana medio-grossa, di un bianco neve puramente dolomitico. La seconda varietà è quella del marmo calcitico, le cui cave estrattive, tuttavia, ricoprono una minima parte di tutta la costa orientale dell'isola, presentando tonalità sul grigio ed esibendo una grana piuttosto grossolana. Tale tipologia è caratteristica delle cave di Alikè, Cape Phanari e Acropolis (Attanasio et al., 2006).

3.2.2. L'Italia e il marmo di Carrara

Il marmo di Carrara ha origine in diversi distretti estrattivi del comprensorio di Carrara, nelle Alpi Apuane, tra l'Appennino toscano e quello ligure. I Romani chiamavano questo litotipo *Marmor Lunense* poiché il più considerevole centro di estrazione e imbarco del materiale era in un primo momento la città di Luni.

Tuttavia, nelle epoche successive, il centro connesso con l'estrazione e la lavorazione di questo litotipo, si spostò nella città di Carrara.

Utilizzato probabilmente già prima della colonizzazione romana, iniziò ad essere estratto a partire dalla metà del I secolo a.C. (Bonamici, 1989). La vera attività estrattiva si intensificò tuttavia a partire dall'epoca di Giulio Cesare (48-44 a.C.), quando si rifornivano di blocchi di marmo bianco le maggiori costruzioni pubbliche di Roma e numerose dimore patrizie. Per circa due secoli il marmo di Carrara divenne sorgente di approvvigionamento per le esigenze edilizie e ornamentali di Roma, probabilmente raggiungendo il culmine dell'attività durante il regno di Traiano. Tale litotipo, sostituì rapidamente i pregiati marmi di origine greca ed ebbe il primato nell'importazione, diffondendosi attraverso tutta la penisola e in tutti i domini occidentali dell'Impero Romano.

Agli inizi del II secolo d.C., l'impiego di questa pietra ornamentale conobbe un breve declino; il marmo di Carrara iniziò ad essere sostituito dal marmo bianco proveniente dalle aree estrattive del Mediterraneo orientale e soprattutto da quello del Proconnesio. (Attanasio et al., 2006). Difatti, furono proprio i marmi orientali che tra tardo II secolo e i primi del III d.C., costituivano i materiali più ambiti a Roma per esigenze architettoniche; mentre il marmo di Carrara continuò ad essere usato per opere scultoree e, solo occasionalmente, in contesti architettonici. Nonostante tutto, le cave continuarono ad essere ampiamente coltivate sino al V secolo. Fu alla fine del XII secolo che se ne riprese lo sfruttamento e l'esportazione, quando l'area fu donata al vescovo di Luna (Attanasio et al., 2006). In realtà la ripresa per eccellenza si ebbe durante il Rinascimento; epoca in cui il marmo riacquisì l'antico pregio nelle arti figurative e in architettura (Dolci, 1989; Meloni et al., 1995; Attanasio et al., 2000).

Circa le proprietà che lo resero un materiale nobile e ampiamente ricercato, il marmo di Carrara, composto quasi esclusivamente da cristalli di calcite, si contraddistingue per la grana prevalentemente fine, omogenea e compatta. Tuttavia, ciò che lo differenzia realmente da marmi provenienti da altri distretti estrattivi è la perfezione nella forma dei cristalli e la loro incredibile trasparenza e purezza. Le cave ancora oggi attive, di elevata e versatile produzione, sono

localizzate nelle valli di Colonnata, Miseglia e Torano ciascuna delle quali assorbe distretti ben noti.

3.2.3. L'Asia Minore e le aree estrattive più pregiate, dall'Anatolia alle isole

Una grande campagna di utilizzo ed esportazione di marmi pregiati in numerose località asiatiche si manifestò durante l'impero di Ottaviano che optò per un decisivo e globale rilancio economico e produttivo. Difatti, intorno alle attività estrattive delle note cave di marmi bianchi e policromi prese avvio un'intensa attività di scuole e botteghe scultoree (Monna & Pensabene, 1977).

Di seguito si riportano le cave di maggior rilievo sfruttate in antichità.

3.2.3.1. Il marmo di Docimium (Afyon)

Docimium è un'antica città della Frigia, nell'Anatolia occidentale, di cui si hanno ampie testimonianze circa le attività estrattive di marmo ai tempi dei Romani. I litotipi venivano coltivati nelle note cave di Afyon, vicino la moderna città di Iscehisar, e in alcune località limitrofe (Figura 1).

Durante l'età di Augusto le cave divennero di proprietà Imperiale e furono avviate grandi campagne estrattive finalizzate a ingenti lavori architettonici perciò, nonostante l'elevato costo commerciale, il marmo iniziò ad essere esportato in tutto l'Impero (Monna & Pensabene, 1977).

Tra le diverse qualità, il marmo bianco a grana fine, talvolta con venature giallognole, era considerato di gran pregio ed era apprezzato soprattutto da artigiani e scalpellini locali per le sue proprietà intrinseche e soprattutto per l'agevole lavorabilità che lo contraddistingueva. A testimonianza di ciò, vi sono, a partire dal I secolo d.C., le numerose botteghe di marmorari, che si svilupparono attorno alle cave, attive nella produzione di stele, destinate a un uso regionale, e di statue e sarcofagi, ampiamente esportati anche nell'antica Roma (Waelkens; 1982; Fant, 1985; Waelkens, 1986). Inoltre, ciò che caratterizzava questa tipologia pregiata di marmo bianco era anche l'elevata e naturale luminosità che ne favorì l'utilizzo per pavimentazioni e rivestimenti.

Tra le altre tipologie tipiche di quest'area estrattiva, si annovera anche il *Pavonazzetto*, nome coniato dagli scalpellini del Rinascimento per la cospicua presenza di venature violacee, brunastre e talvolta giallognole, che contraddistinguevano questa varietà di marmo e che lo resero tra i più stimati (Attanasio et al., 2006).

3.2.3.2. Il marmo di Aphrodisias

Aphrodisias è un'antica città della Caria, nell'Anatolia occidentale, edificata nelle vicinanze di una cava di marmo ampiamente sfruttata nei periodi ellenistico e romano, e dove l'arte scultorea divenne celebre in tutta l'epoca imperiale.

Fu proprio l'abbondanza dei giacimenti di marmo e soprattutto le floride condizioni della città che incoraggiarono la nascita di molteplici laboratori artigiani, di marmorari e scultori, che si tramandarono l'arte per generazioni, costruendo il loro benessere economico proprio sulle attività connesse alla lavorazione del marmo. Le varietà coltivate erano molteplici; si annoverano tra le più pregiate quelle di marmo bianco con tonalità calde e a grana medio-grossa e i marmi con venature grigiognole e talvolta anche nerastre (Attanasio et al., 2006).

Di gran fama ad Aphrodisias fu una scuola di scultura, d'impostazione eclettica specializzata in copie di capolavori greci, ma anche in ricche e sfarzose decorazioni architettoniche e in sarcofagi. Questa, non operava unicamente per la committenza locale ma anche per l'Impero. A testimonianza di ciò, firme di artisti afrodisiensi sono state ritrovate in numerose sculture delle Terme di Traiano sul colle Oppio a Roma e a Villa Adriana.

Tuttavia, le cave non erano né particolarmente grandi né con una produzione tale da destare l'interesse dell'Impero Romano; pertanto lo sfruttamento e l'estrazione dei materiali erano governati da un'amministrazione locale.

3.2.3.3. Il marmo del Proconnesio (Marmara)

L'isola di Proconnesos, situata nel Mar di Marmara da cui l'omonimo nome con cui è oggi conosciuta, è tra le più note località turche implicate nella

lavorazione ed esportazione di marmi nell'antichità Classica (Al-Bashaireh, 2003; Fischer, 2003; Al-Naddaf et al., 2009). Tale litotipo era noto già in età arcaica, quando fu impiegato nell'*Atremision* di Efeso; tuttavia esso acquisì pregevolezza maggiore soprattutto a partire dall'epoca di Domiziano, con una diffusione su larga scala che interessava tutto il bacino del Mediterraneo. A partire dal I secolo d.C. le cave divennero di proprietà imperiale e le più importanti erano dislocate presso le località di Monastyr, Kavala e Saraylar. Quest'ultima, in particolare, fu soggetta ad una maggiore attività estrattiva rispetto a tutte le altre località della Turchia. Nelle località di estrazione stesse, i manufatti venivano sbazzati secondo le indicazioni dei committenti, per essere poi completati al loro arrivo.

Il marmo Proconnesio, proprio per l'elevato tasso di produzione e distribuzione, divenne tra i litotipi più economici; questo era in parte dovuto anche all'estrema vicinanza al mare e dunque alla maggiore agevolezza ed economicità nei trasporti (Giacchero, 1974; Alvarez & Pensabene, 1998; Attanasio et al., 2006).

Le prerogative che ne facevano un materiale assai stimato erano il colore bianco con venature cerulee e bluastre e la grana medio-grossa; si prestava notevolmente per decorazioni architettoniche ed oggetti scultorei, soprattutto sarcofagi (Asgari, 1990; Pensabene, 2002). Note e non meno pregiate erano le varietà di marmo bianco puro.

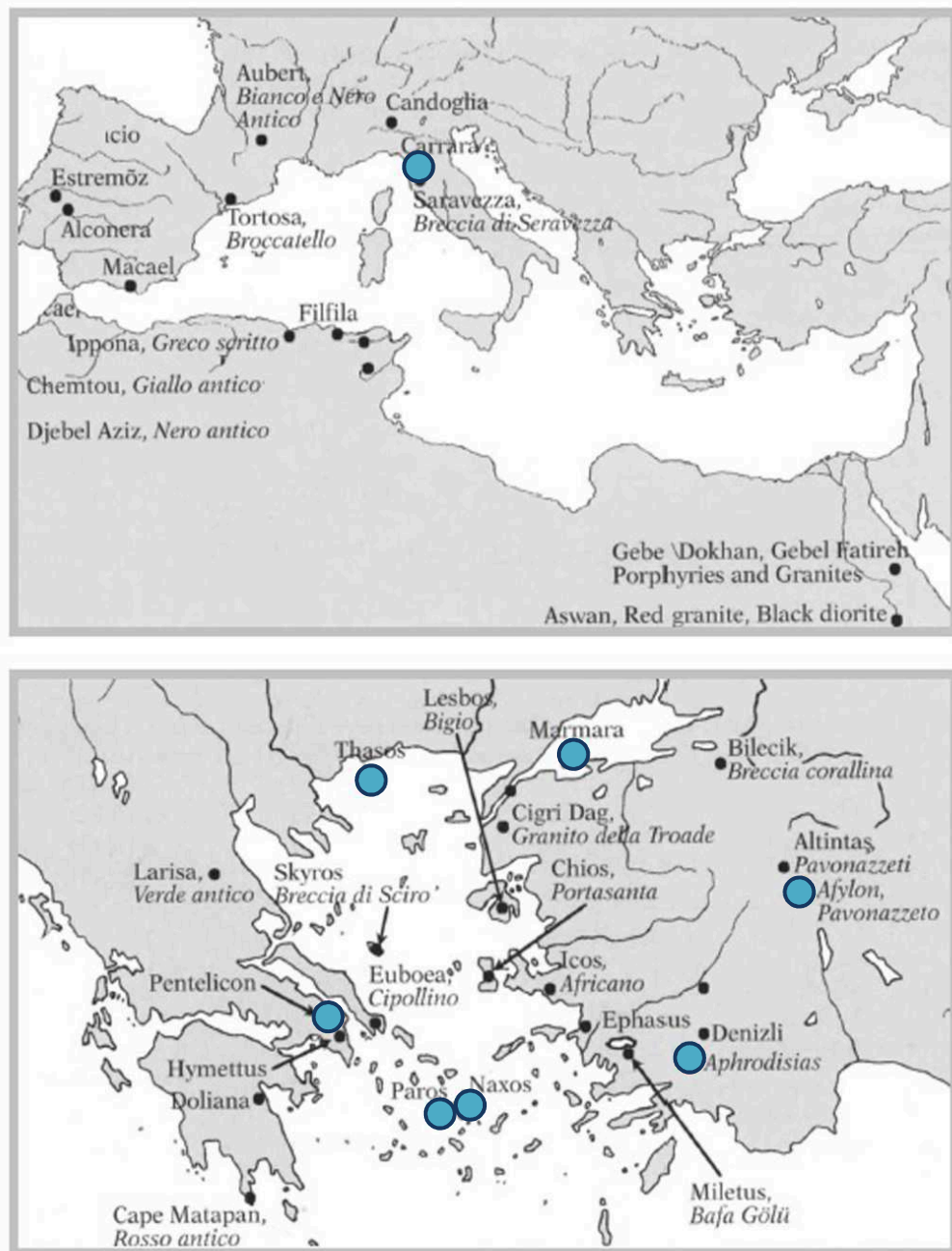


Figura 1 - Mappa del bacino del Mediterraneo con alcune delle più importanti cave di marmo bianco sfruttate in epoca Romana. Immagine tratta da Attanasio et al., 2006.

3.3. L'attribuzione di una provenienza, dal primo approccio scientifico ai metodi più avanzati

L'attribuzione di una provenienza geografica ad un reperto archeologico di natura lapidea è un aspetto archeometrico di rilevante importanza. Difatti, un ragguardevole contributo scientifico viene fornito dall'archeometria alle discipline storico-archeologiche proprio attraverso gli studi di provenienza.

È possibile determinare l'origine di un manufatto sulla base delle sue caratteristiche intrinseche, strutturali e composizionali, che sono specifiche del sito da cui sono state estratte le materie prime impiegate per realizzarlo.

Tuttavia, circa i marmi, ed in particolare quelli bianchi che erano i più sfruttati in antichità considerata la rimarchevole similarità nel loro aspetto macroscopico e composizionale, una corretta identificazione al fine di stimarne l'origine può essere un compito alquanto complesso. Ulteriormente, è opportuno sottolineare che, all'interno di questa somiglianza generale, differenti tipi di marmi possono generarsi dalla medesima cava, mentre diverse cave possono produrre esemplari difficilmente distinguibili. Da queste considerazioni appare evidente che tracciare le origini di un manufatto di marmo richiede un metodo analitico molto accurato (Attanasio et al., 2006).

Il primo approccio scientifico per risolvere il problema della provenienza dei marmi fu tentato alla fine del XIX secolo dal geologo tedesco G. R. Lepsius che, campionando alcune delle più importanti cave dell'antica Grecia, indagò sulle loro caratteristiche macro- e microscopiche (Lepsius, 1890; Lazzarini, 2004) e, sulla base di studi petrografici riuscì ad assegnare la provenienza a importanti sculture arcaiche di Atene, con sicurezza apprezzabile.

Il metodo sviluppato da Lepsius fu in uso fino alla metà del XX secolo, quando metodologie innovative, adottate dalle scienze geologiche e connesse alla mineralogia, petrografia e geochimica, iniziarono ad integrare l'approccio petrografico e ad essere applicate al problema della provenienza su scala maggiore. Da allora nessuna tecnica analitica ha dimostrato di essere definitiva quando usata da sola; pertanto, le più alte probabilità di successo per la discriminazione di oggetti prodotti in regioni geografiche diverse si ottengono

sulla base di approcci multi-metodici, considerati il solo possibile criterio per determinare con attendibilità la provenienza di campioni di origine sconosciuta, analizzando le loro proprietà intrinseche e vagliando i diversi aspetti che li contraddistinguono (Craig & Craig, 1972; Coleman & Walker, 1979; Lazzarini et al., 1980; Lepsius, 1980; Herz, 1987; Mello et al., 1988; Moens et al., 1988; Matthews et al., 1995; Attanasio et al., 2000; Attanasio et al., 2003; Capedri et al., 2004; Melfos, 2004; Perugini et al., 2004).

Nonostante la ricerca appaia molto complessa e articolata, un lato vantaggioso si scorge; difatti, i manufatti archeologici realizzati in marmo, diversamente da altri materiali, pur se sottoposti inevitabilmente a dei processi di lavorazione, non hanno certamente subito delle modificazioni nella composizione originaria, mantenendo inalterate le proprietà del materiale estratto dalla cava, sia a livello mineralogico che a livello chimico in termini di elementi maggiori, minori e di tracce. In quest'ottica lo studio di provenienza appare potenzialmente più semplice e risulta quindi particolarmente utile la determinazione di suddetti parametri con metodi minero-petrografici e geochimici. Questi, infatti, definiscono una sorta di impronta digitale della materia prima di cui il manufatto in esame è composto.

Per quanto riguarda gli studi mineralogici e petrografici, essi risultano essere tra i metodi più consolidati e affidabili (Herz & Pritchett 1953; Weiss, 1954; Herz, 1955; Renfrew & Springer Peacy 1968); spesso però, sia gli studi in sezione sottile che gli esami diffrattometrici, appaiono molto complessi e richiedono tempistiche piuttosto lunghe nell'interpretazione dei dati, soprattutto quando ci si imbatte in marmi non puri che denotano caratteristiche estremamente variabili (Lazzarini, 2004).

Migliori risultati, invece, sono stati raggiunti dagli studi geochimici degli elementi in traccia presenti nei marmi provenienti da cave antiche; questi sono considerati ottimi traccianti negli studi di provenienza sebbene anche in questo caso si possano riscontrare delle variabilità. Diversi sono stati i casi in cui, esemplari estratti da una medesima cava abbiano mostrato concentrazioni delle tracce dissimili. Ciò può essere spiegato dalla presenza di minerali, diversi dalla calcite/dolomite, ad esempio miche e altre fasi accessorie, la cui distribuzione nella struttura del marmo può essere piuttosto casuale. Questo rende l'identificazione di

un marmo notevolmente più difficile nel caso in cui si dispone di un solo campione o comunque un esemplare poco rappresentativo (Conforto et al. 1975; Lazzarini, 2004).

Oltre all'approccio minero-petrografico e geochimico, anche la distribuzione isotopica si è rivelata un'indagine di successo per gli studi in questione, mostrandosi promettente sin dalle prime sperimentazioni su marmi (Herz, 1987; Craig & Craig, 1972). Alcuni elementi, difatti, come ad esempio il carbonio, l'ossigeno e lo stronzio, mostrano una variazione del contenuto relativo dei vari isotopi in funzione delle differenti zone di estrazione.

Partendo da questi presupposti, e avendo brevemente accennato alle più comuni tecniche per una corretta indagine di provenienza, si evince che una classificazione ottimale di manufatti in marmo si ricava da tecniche multivariate che forniscono un numero elevato di parametri, tra loro confrontabili.

Infatti, nonostante la continua crescita delle banche dati, è divenuta sempre più chiara l'idea che, negli studi di provenienza, né le indagini petrografiche né quelle geochimiche, da sole, consentirebbero l'identificazione conclusiva dei più famosi marmi utilizzati nell'antichità, mentre una combinazione di metodi sembra la soluzione più promettente (Manfra et al., 1975; Kempe and Harvey, 1983; Herz & Dean, 1986; Herz, 1987; Dean, 1988; Moens et al., 1989; Herz, 1992; Lapuente et al., 2000; Gorgoni et al., 2002; Lazzarini, 2004).

Ovviamente per le finalità proposte e per condurre uno studio attendibile bisognerà anche disporre di un numero statisticamente adeguato di campioni e di una loro classificazione preliminare, come ad esempio possedere delle proprietà, anche macroscopiche, simili, e per i quali è possibile presumere uno o più comuni siti di produzione; quest'ultimi potranno essere suggeriti dal confronto con reperti di provenienza già nota, e dunque con banche dati di riferimento e tramite interpolazione di dati conseguiti dalle singole analisi.

Solo in tal modo, il risultato sarà un dato finale univoco e apprezzabile.

STUDI DI PROVENIENZA E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI ARCHEOLOGICI SOMMERSI

4.1. Prefazione

Come ampiamente esposto nel capitolo precedente, le metodiche d'analisi e le combinazioni più usate negli studi di provenienza di manufatti in marmo sono quelle minero-petrografiche abbinate a quelle geochimiche.

Nel presente lavoro, per quanto riguarda i metodi minero-petrografici si è focalizzato maggior interesse nello studio di sezioni sottili mediante microscopio ottico polarizzatore (POM) in aggiunta ad analisi diffrattometriche (XRD); diversamente per le indagini geochimiche si è eseguito lo studio degli isotopi stabili del carbonio ($\delta^{13}\text{C}$) e dell'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$) e quello del manganese (Mn) quale elemento in traccia mediante ICP-MS.

Inoltre, analisi più accurate mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) accoppiata a microanalisi (EDS) sono state eseguite su sezioni sottili per l'identificazione di fasi accessorie.

Per l'ottenimento di un risultato fedele e accurato, ci si è avvalsi di banche dati di riferimento, esistenti per i marmi bianchi più comunemente usati in antichità nell'area del Mediterraneo. Successivamente, dall'analisi comparata dei dati ottenuti dalle singole tecniche analitiche è stato possibile discriminare le diverse cave di provenienza. Tale confronto si è rivelato particolarmente utile laddove i dati non potevano essere discriminati utilizzando una sola tecnica analitica.

4.2. Analisi minero-petrografica dei frammenti marmorei

4.2.1. Analisi al microscopio ottico polarizzatore (POM)

L'analisi petrografica su sezioni sottili, eseguita mediante microscopio ottico polarizzatore, ha fornito informazioni sui caratteri tessiturali dei materiali, utili per condurre studi di provenienza su manufatti archeologici di natura marmorea (Lazzarini et al., 1980; Moens et al., 1988; Gorgoni et al., 2002; Antonelli et al., 2013). In dettaglio sono state osservate le orientazioni preferenziali (SPO) e le morfologie dei contorni dei cristalli (GBS) e determinate le misure di *maximum grain size* (MGS); quest'ultimo rappresenta un parametro diagnostico fondamentale negli studi di provenienza e consiste nell'individuare la dimensione massima dei cristalli di calcite/dolomite (Gorgoni et al., 1988; Gorgoni et al., 2002). Di seguito si riportano le descrizioni petrografiche dei frammenti marmorei osservati, delineando in dettaglio i diversi parametri valutati. Gli stessi sono stati successivamente raccolti in una tabella riassuntiva (Tabella 1).

4.2.1.1. Descrizione petrografica dei campioni

Campione MV1

Il campione MV1 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) di tipo a mosaico, anche definito poligonale, complessivamente omogeneo, privo di venature e a grana fine (*range 1-0,1 mm*), con cristalli distribuiti senza orientazione preferenziale (SPO). I cristalli mostrano un aspetto limpido che solo in alcuni punti diventa più torbido. La componente mineralogica dominante è la calcite, i cui cristalli mostrano contorni (GBS) ben definiti, curvi e lievemente retti. Le tracce di sfaldatura romboedriche, tipiche dei cristalli calcitici, sono presenti ma non troppo evidenti. Solo in alcuni punti della sezione i contatti tra i granuli sono tali da congiungersi a 120°. Tra le componenti non-carbonatiche sono stati osservati soprattutto cristalli di quarzo e miche; in percentuale ancora inferiore ossidi. Da una stima del *maximum grain size* (MGS) esso misura circa 0,9 mm.

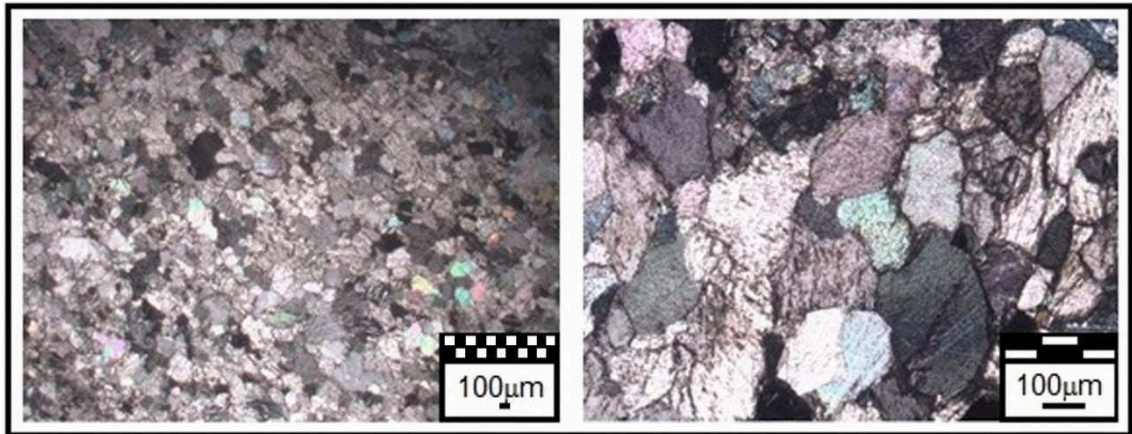


Figura 1 - Microfotografie del campione MV1.

Campione MV2

Le osservazioni petrografiche denotano che il campione MV2 è un marmo a tessitura eteroblastica (He), di tipo a malta, con aspetto limpido e complessivamente omogeneo, privo di venature. I cristalli di calcite rappresentano la componente mineralogica dominante, evidenziando le tipiche sfaldature romboedriche, con contorni (GBS) curvi e leggermente dentellati, a tratti retti e tali da formare, in più punti, giunzioni triple a 120° . Non si osserva alcuna orientazione preferenziale (SPO)

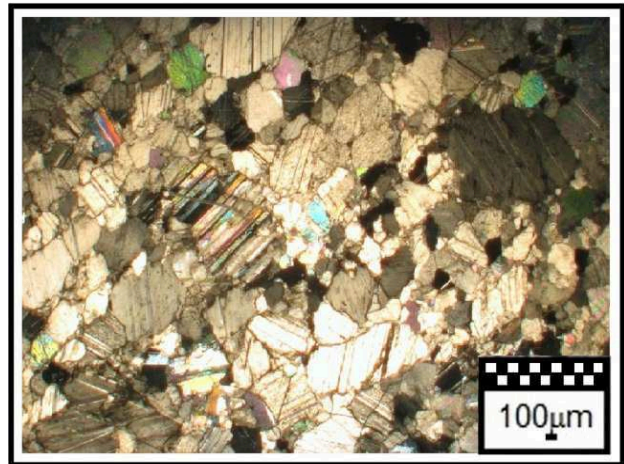


Figura 1 - Microfotografia del campione MV1.

nell'interconnessione dei cristalli. La grana è complessivamente medio-grossa (*range 5-1 mm*) e da una stima delle dimensioni massime dei cristalli di calcite (MGS) esso misura circa 2,6 mm. Non sono stati osservati minerali accessori.

Campione MV3

Il campione MV3 è un marmo a tessitura omeoblastica (Ho) di tipo a mosaico, con aspetto limpido fuorché lungo i contorni della sezione dove i cristalli

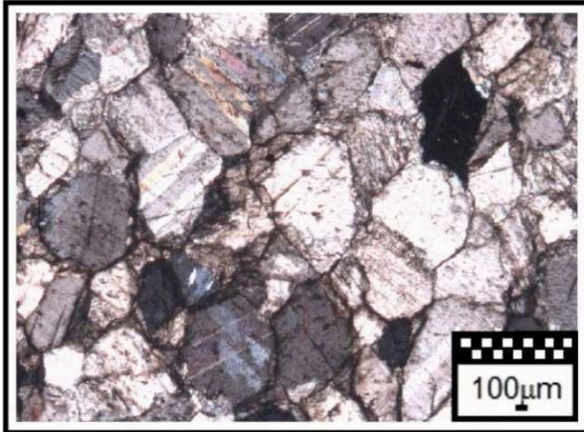


Figura 2 - Microfotografia del campione MV3

palesano un'evidente alterazione. I cristalli di calcite hanno contorni (GBS) ben delineati, curvi e retti e si congiungono raramente a formare punti tripli a 120°. Complessivamente la grana è fine (*range 1-0,1 mm*) e i cristalli non mostrano alcuna orientazione preferenziale (SPO). Facendo una stima del *maximum grain size* (MGS), esso si approssima

a 0,8 mm. Non sono stati osservati minerali accessori.

Campione MV4

Il campione MV4 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) e grana finissima (*range 1-0,1 mm*) dall'aspetto piuttosto limpido e con presenza di venature. I cristalli di piccole dimensioni sono a tratti intervallati da cristalli a grana

notevolmente più grossa, con contorni (GBS) retti e in cui si osservano chiare le sfaldature romboedriche; tuttavia nessuna orientazione preferenziale (SPO)

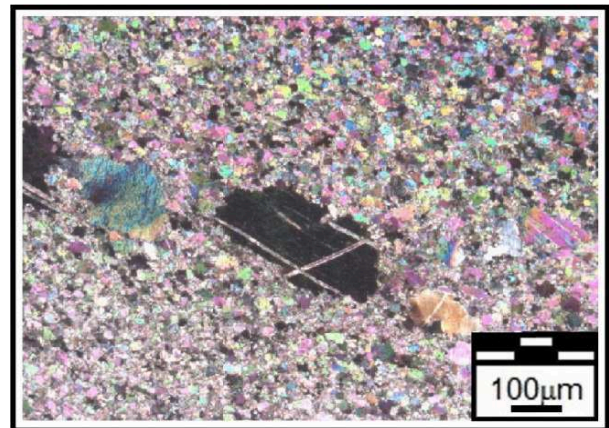


Figura 3 - Microfotografia del campione MV4

degli stessi è stata osservata. Facendo una stima del *maximum grain size* (MGS), esso si approssima a poco più di 0,9 mm. Come minerale accessori sono stati riconosciuti quarzo e miche.

Campione MV5

Il campione MV5 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) di tipo *a malta*, in cui i cristalli non mostrano alcuna orientazione preferenziale (SPO). L'aspetto limpido dei cristalli lascia chiaramente vedere le sfaldature romboedriche; i contorni (GBS) curvi e retti e a tratti dentellati sono anch'essi ben marcati. La distribuzione granulometrica è complessivamente medio-grossa (*range 5-1 mm*) con presenza di cristalli di dimensioni notevoli. Si osservano raramente punti tripli a 120° e il *maximum grain size* (MGS) è di circa 2,6 mm. Non sono stati osservati minerali accessori.

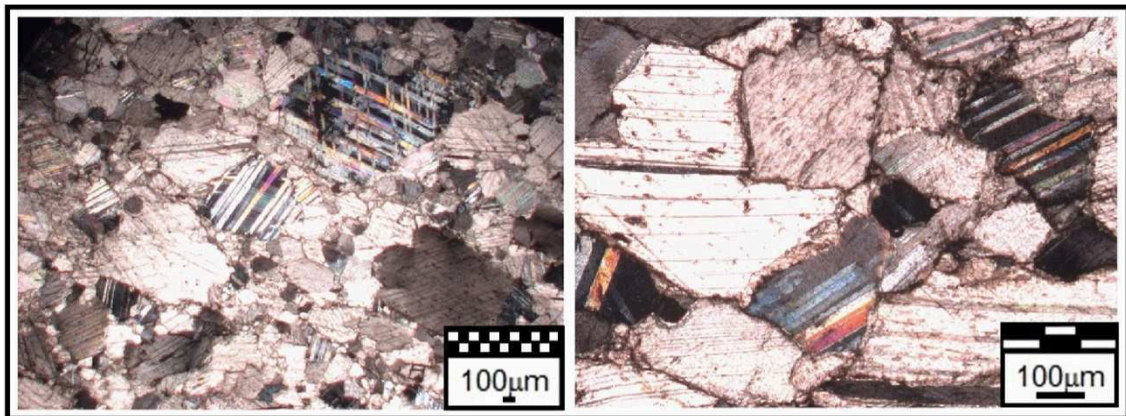


Figura 5 - Microfotografie del campione MV5.

Campione MV6

Il campione MV6 è un marmo bianco a tessitura eteroblastica (He) con cristalli di calcite privi di orientazione preferenziale. L'aspetto non è complessivamente limpido, data la presenza di alterazione. La grana complessivamente è fine (*range 1-0,1 mm*) ma si nota comunque una distribuzione bimodale, senza orientazione preferenziale (SPO); una a grana molto fine che prevale in tutta la sezione, con cristalli dai bordi (GBS) curvi e alquanto definiti; l'altra a grana maggiore con bordi retti ed evidenti tracce di sfaldatura. Il *maximum grain size* (MGS) misura poco più di 0,9 mm. Come frazione non-carbonatica sono stati riconosciuti piccoli cristalli di quarzo e miche.

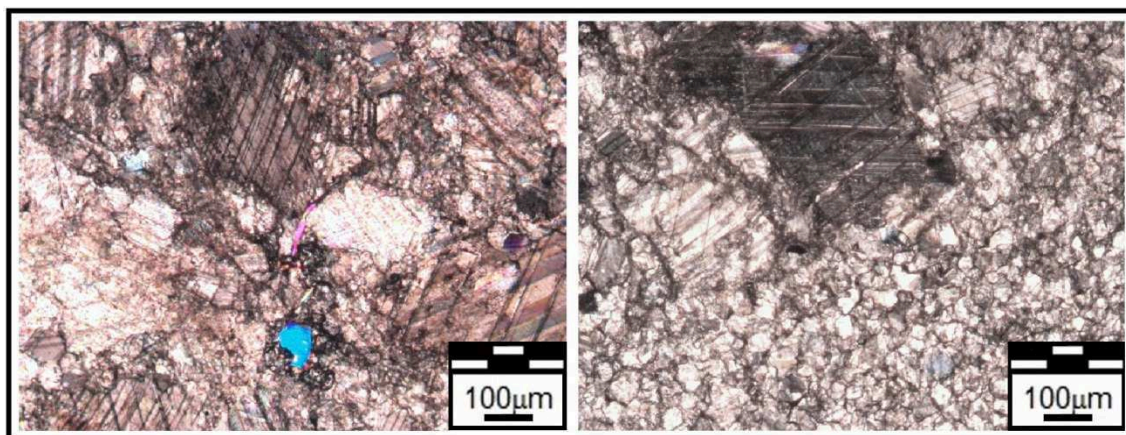


Figura 6 - Microfotografie del campione MV6.

Campioni MV7

Il campione MV7 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) con colorazione bianca relativamente omogenea, data la presenza di venature.

Si osservano due classi granulometriche ben distinte dei cristalli di calcite. Una classe molto fine in cui i cristalli hanno contorni (GBS) curvi e retti, l'aspetto a tratti limpido e le tracce romboedriche di sfaldatura ben evidenti; una classe a granulometria lievemente più grossa, con cristalli curvi, retti e a tratti suturati. In entrambi i casi la granulometria rientra nella classe fine (*range 1-0,1 mm*). I cristalli non mostrano alcuna orientazione preferenziale (SPO). Il *maximum grain size* (MGS) misura circa 0,75 mm. Come minerali accessori sono stati osservati ossidi di ferro.

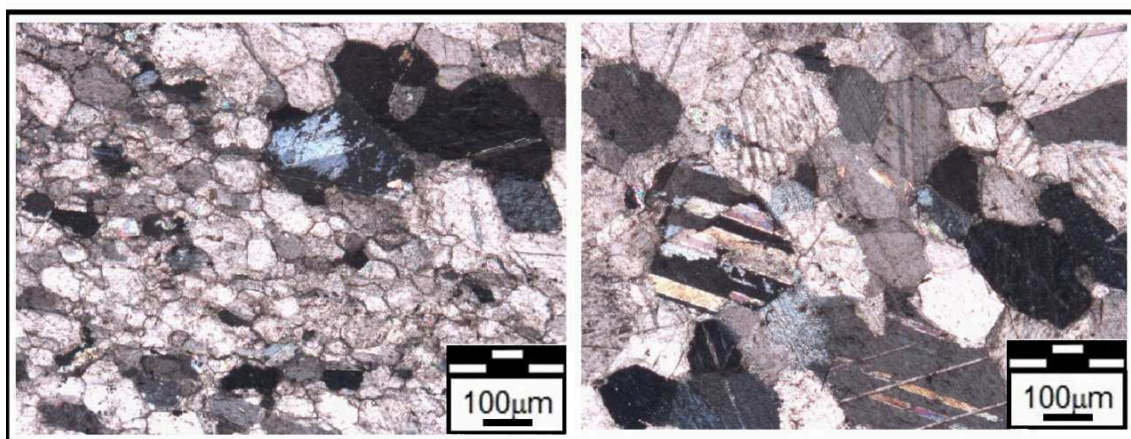


Figura 7 - Microfotografie del campione MV7.

Campione MV8

Il campione MV8 è un marmo con colorazione omogenea e tessitura eteroblastica (He). La grana complessivamente è fine (*range 1-0,1 mm*) ma in

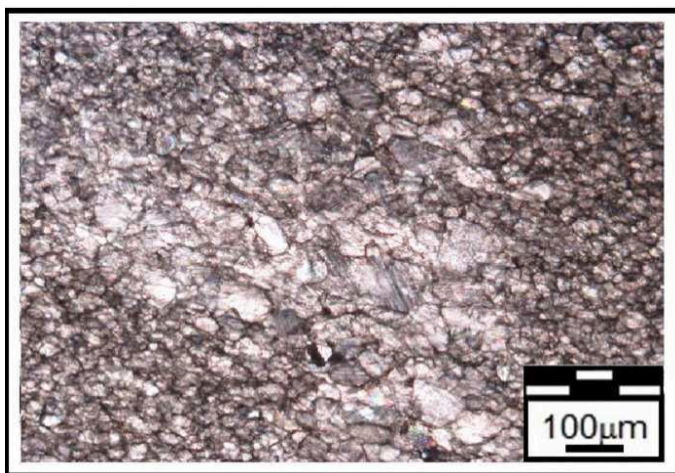


Figura 4 - Microfotografia del campione MV8.

dettaglio si osservano due distinte classi granulometriche: una classe a grana finissima con bordi (GBS) curvi ben delineati e tracce di sfaldatura evidenti; una classe media lievemente più grossa con granuli suturati e dall'aspetto torbido. Non si osserva alcuna orientazione preferenziale (SPO) dei cristalli. Da una stima

del *maximum grain size* (MGS) esso misura circa 0,2 mm. Non sono presenti minerali accessori.

Campione MV9

Il campione MV9 è un marmo a tessitura omeoblastica (Ho) dall'aspetto limpido e dalla granulometria medio-grossa (*range 5-1 mm*). I contorni (GBS) dei cristalli non sono sempre ben delineati: talvolta retti e curvi e talvolta con un aspetto crenulato e suturato, quasi ad essere strettamente interconnessi. Evidenti sono le tracce di sfaldatura romboedriche e i contatti tripli a 120°. Nessuna orientazione preferenziale (SPO) dei cristalli è stata osservata. Il *maximum grain size* (MGS) misura circa 2,7 mm. Non sono stati riconosciuti minerali accessori.

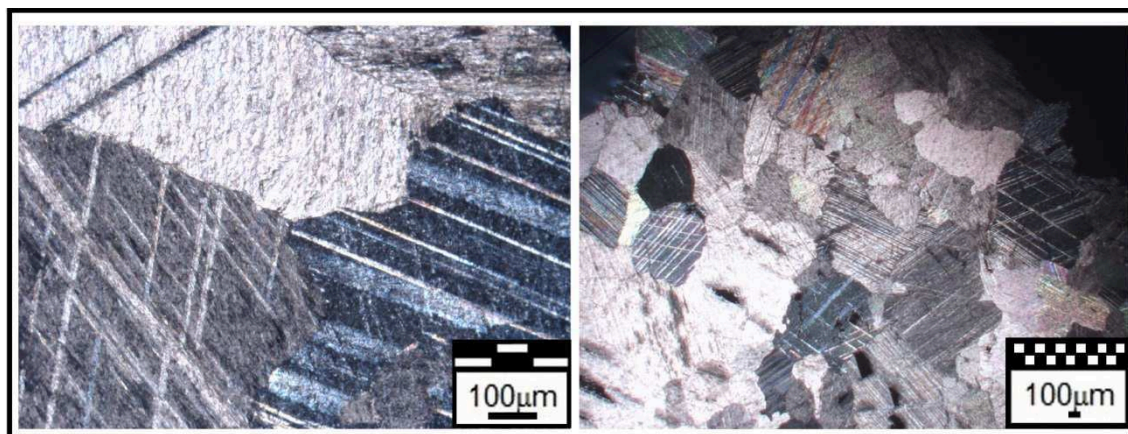


Figura 9 - Microfotografie del campione MV9.

Campione MV10

Il campione MV10 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) con cristalli di dai bordi (GBS) curvi e retti in cui le giunzioni triple a 120° sono spesso ben marcate. In alcuni punti della sezione i cristalli mostrano un maggior grado di interconnessione con aspetto più torbido. Le tracce di sfaldatura sono anch'esse ben evidenti. La grana è medio-grossa (*range 5-1 mm*) con un *maximum grain size* (MGS) di circa 1,7 mm. Si osserva una lieve orientazione preferenziale dei cristalli (SPO). Come minerale accessorio è stato osservato il quarzo.

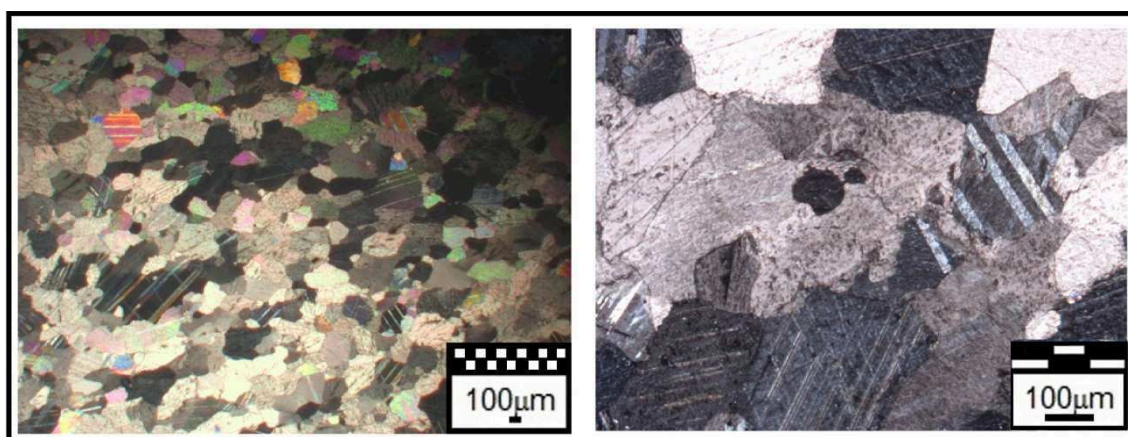


Figura 10 - Microfotografie del campione MV10.

Campione MV11

Il campione MV11 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) dall'aspetto non limpidissimo, con presenza di venature. Si osservano due classi granulometriche: una classe mostra cristalli di dimensioni medio-grandi (*range 5-1 mm*), di tipo poligonale, contorni (GBS) curvi, retti e tracce di sfaldatura ben marcate, in cui sono notevolmente evidenti i punti tripli a 120° . Un'altra classe granulometrica mostra invece cristalli suturati e a grana fine (*range 1-0,1 mm*), con aspetto torbido. In ambedue i casi, i cristalli non mostrano alcuna orientazione preferenziale (SPO). Da una stima del *maximum grain size* (MGS), esso misura circa 2,8 mm. Come minerali accessori sono stati osservati ossidi e miche.

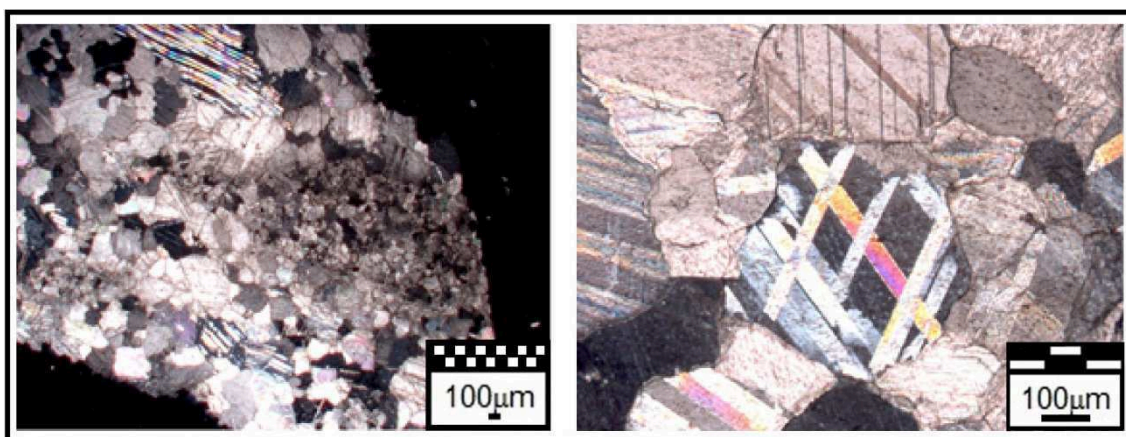


Figura 11 - Microfotografie del campione MV11.

Campione MV12

Il campione MV12 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) con cristalli di calcite dai contorni curvi, retti e dall'aspetto limpido nella quasi totalità della sezione; in alcuni punti, invece, i cristalli appaiono strettamente interconnessi e suturati, soprattutto ai bordi della sezione dove si osservano anche dei cristalli di calcite notevolmente alterati. I cristalli non mostrano alcuna orientazione preferenziale (SPO) e complessivamente la grana è medio-fine (*range 5-0,1 mm*). Da una stima del *maximum grain size* (MGS), esso misura circa 1,9 mm. Non sono stati riconosciuti minerali accessori.

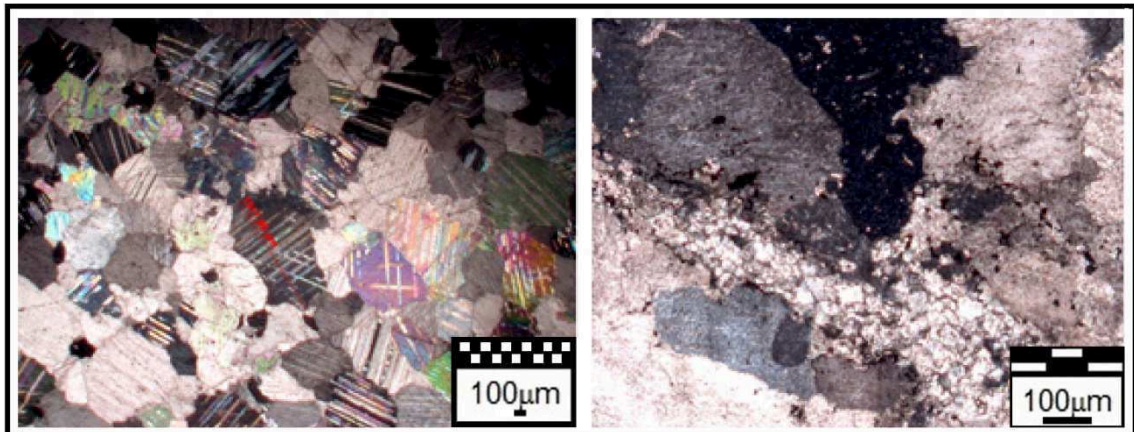


Figura 12 - Microfotografie del campione MV12,

Campione MV13

Il campione MV13 è un marmo a tessitura omeoblastica (He) con cristalli di

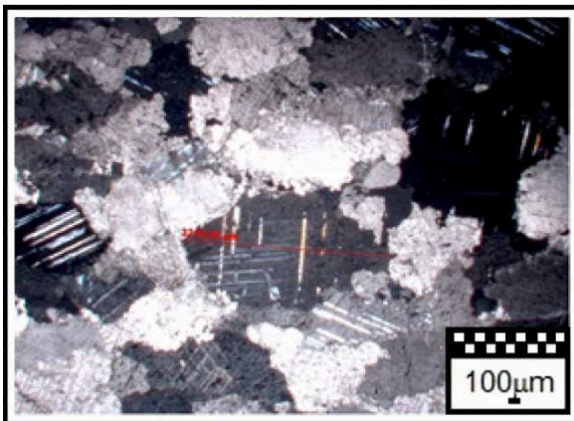


Figura 5 - Microfotografia del campione MV13.

notevoli dimensioni. I cristalli mostrano bordi suturati e dentellati, altamente interconnessi ma senza orientazione preferenziale (SPO). L'aspetto è torbido, soprattutto a bordo sezione. La grana è medio-grossa (*range 5-1 mm*), con un *maximum grain size* (MGS) di circa 3,2 mm. Come minerali accessori sono

stati osservati quarzo, miche e ossidi.

Campione MV14

Il campione MV14 è un marmo a tessitura omeoblastica (Ho) di tipo *poligonale* e a grana medio-fine (*range 5-0,1 mm*). L'aspetto dei cristalli è notevolmente limpido, con contorni ben delineati, curvi e retti. Da una stima del *maximum grain size* (MGS), esso misura circa 2,1 mm e i cristalli non mostrano

nessuna orientazione preferenziale (SPO). Le tracce di sfaldatura sono marcate e i contatti tra i granuli sono tali da congiungersi in diversi punti a 120°. Come minerali accessori si osservano, in piccolissime quantità, ossidi e quarzo.

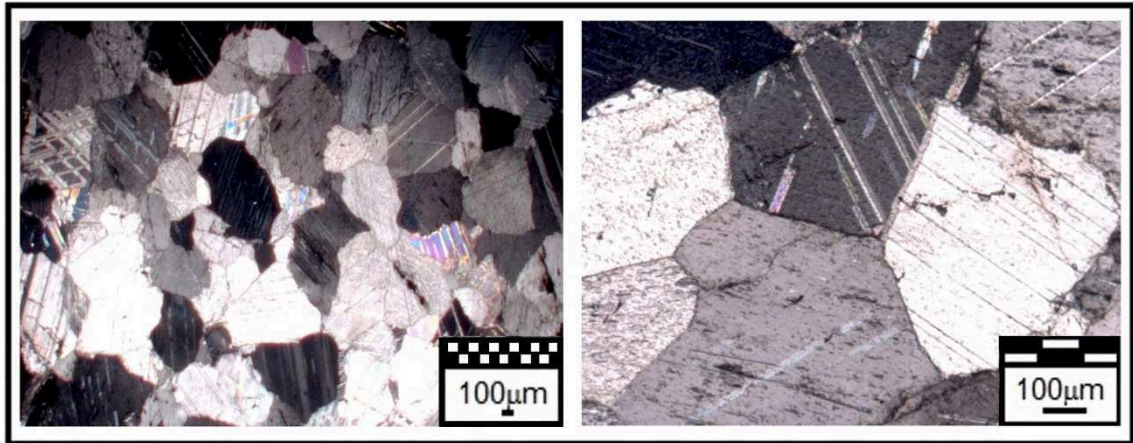


Figura 14 - Microfotografie del campione MV14.

Campione Campione MV15

Il campione MV15 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) a grana medio-fine (*range 5-0,1 mm*) Essi mostrano un aspetto limpido, con contorni (GBS) curvi e

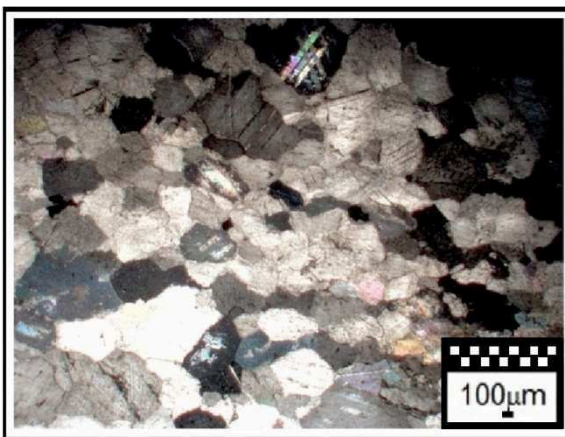


Figura 6 - Microfotografie del campione MV15.

retti e in cui le tracce romboedriche di sfaldatura sono ben chiare; a tratti,, l'aspetto dei cristalli è più torbido e i granuli sono altamente compattati e suturati. Il *maximum grain size* (MGS) misura circa 2,4 mm. I cristalli non mostrano orientazione preferenziale (SPO). Non sono stati osservati minerali accessori.

Campione MV16

Il campione MV16 è un marmo bianco dall'aspetto poco limpido, con presenza di venature. Presenta tessitura eteroblastica (He) in cui i cristalli hanno contorni

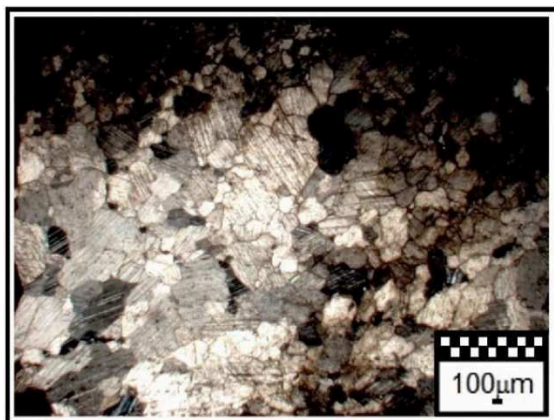


Figura 7 - Microfotografia del campione MV16.

(GBS) curvi e ben delineati, a tratti retti. Le tracce di sfaldatura sono molto accentuate e i contatti tra i granuli sono tali da formare in più punti giunzioni triple a 120°. La grana è medio-fine (*range* 5-0,1 mm). I cristalli non sono disposti secondo un'orientazione preferenziale (SPO) e il *maximum grain size* (MGS) misura circa 2,1 mm. Come

frazione non-carbonatica sono stati osservati ossidi e miche.

Campione MV17

Il campione MV17 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) dall'aspetto omogeneo, privo di venature, in cui si osservano due classi granulometriche: una finissima che domina in tutta la sezione e una lievemente meno fine (*range* 1-0,1 mm), presente in minor quantità. I cristalli mostrano un aspetto torbido e contorni (GBS) suturati; solo in pochi casi contorni curvi, ben marcati e a tratti retti. Non si osserva alcuna orientazione preferenziale (SPO) dei cristalli e il *maximum grain size* (MGS) misura circa 0,7 mm. Diversi sono i minerali accessori osservati, soprattutto quarzo e miche.

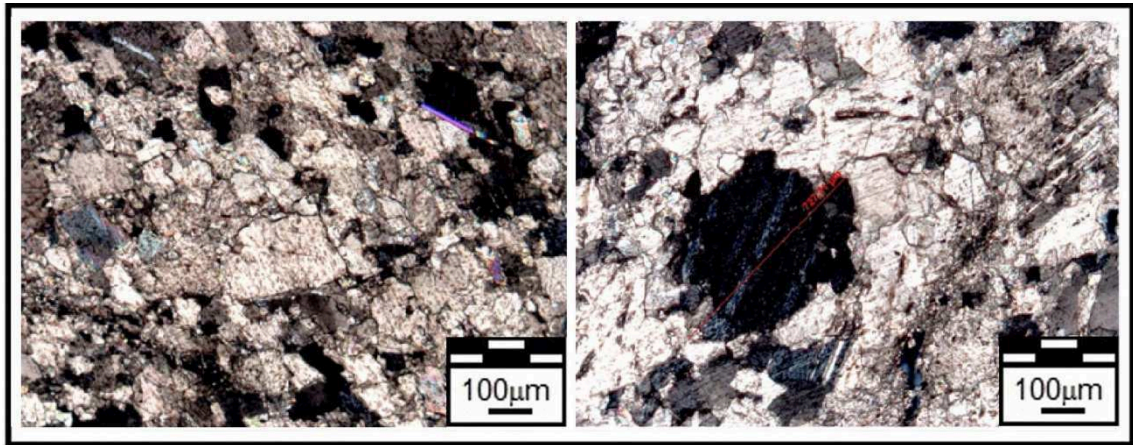


Figura 17 - Microfotografie del campione MV17.

Campione MV18

Il campione MV18 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) di tipo a malta, con cristalli di calcite a grana medio-grossa (*range 5-1 mm*). I granuli mostrano bordi (GBS) prevalentemente suturati e solo in pochi tratti della sezione i contorni appaiono curvi e retti, con tracce di sfaldatura evidenti. Da una stima del *maximum grain size* (MGS), esso misura circa 2,7 mm e i cristalli non mostrano alcuna orientazione preferenziale (SPO). Come frazione non-carbonatica sono stati osservati miche e cristalli di quarzo.

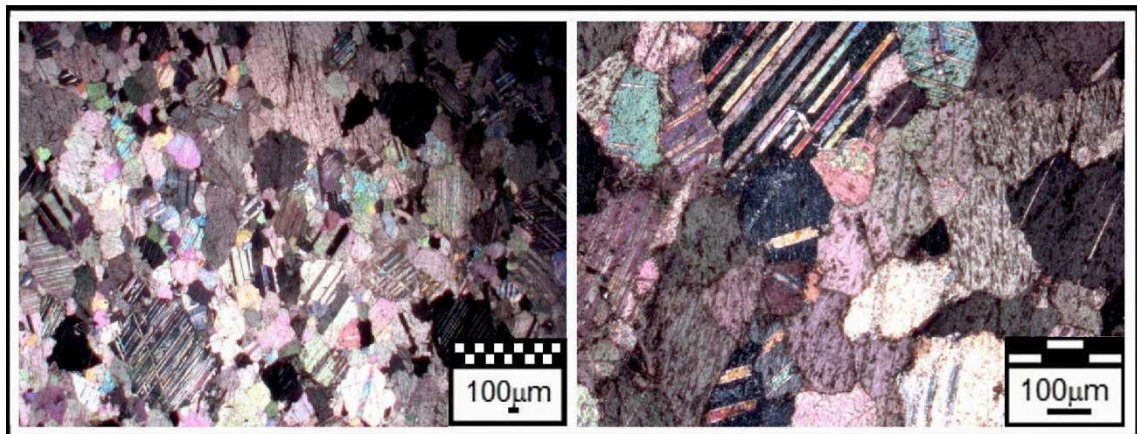


Figura 18 - Microfotografie del campione MV18.

Campione MV20

Il campione MV20 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) di tipo a malta con cristalli prevalentemente dai contorni curvi e retti (GBS), molto ben definiti. Solo in alcuni punti della sezione essi denotano un aspetto poco nitido. La grana è complessivamente medio-grossa (*range 5-1 mm*) e non si osserva alcuna orientazione preferenziale nell'interconnessione tra i cristalli (SPO). Inoltre, in alcuni punti della sezione i contatti tra i granuli sono tali da congiungersi a 120° . Il *maximum grain size* (MGS) misura circa 2,8 mm. Non sono state identificate fasi mineralogiche accessorie.

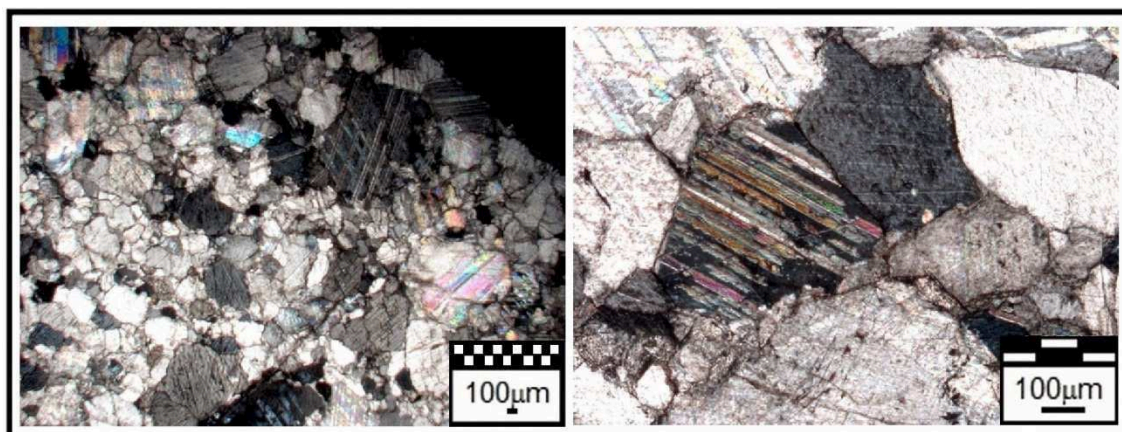


Figura 19 - Microfotografie del campione MV19.

Campione MV20

Il campione MV20 è un marmo a tessitura omeoblastica (Ho) di tipo *poligonale* con contorni prevalentemente curvi e retti (GBS). In alcune porzioni della sezione i cristalli evidenziano un aspetto più torbido e appaiono crenulati. La grana è fine (*range 1-0,1 mm*) e da una stima del *maximum grain size* (MGS) si rileva una misura di circa 0,750 mm. Le tracce di sfaldatura sono poco accentuate e si osservano punti tripli a 120° e assenza di orientazioni preferenziali (SPO). Come fasi accessorie, sono stati identificati cristalli di quarzo e ossidi di ferro.

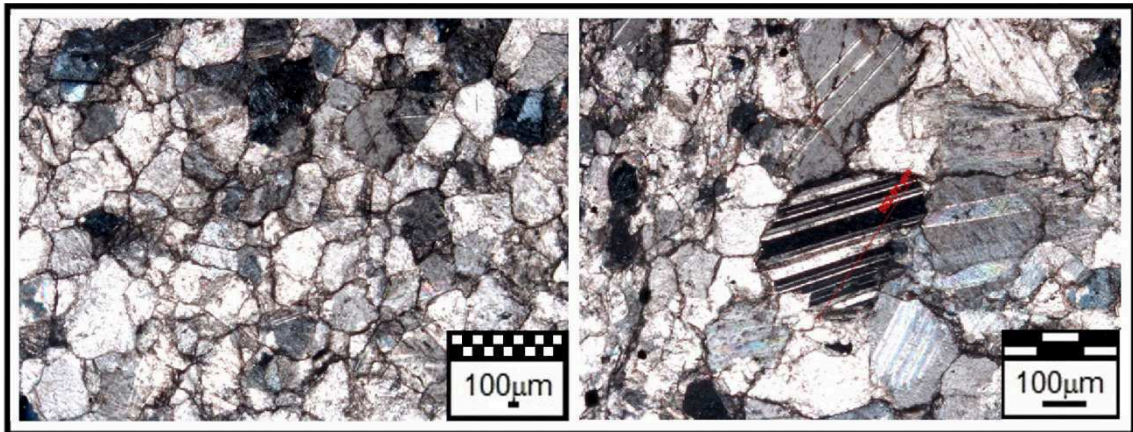


Figura 20 - Microfotografie del campione MV20.

Campione MV21

Il campione MV21 è un marmo microcristallino (*range 1-0,1 mm*) a tessitura omeoblastica (Ho) con cristalli dall'aspetto torbido e contorni suturati; solo raramente retti (GBS). Le tracce di sfaldatura sono quasi del tutto assenti così come non si osservano punti di contatto tra i granuli a 120° e orientazioni preferenziali degli stessi (SPO).

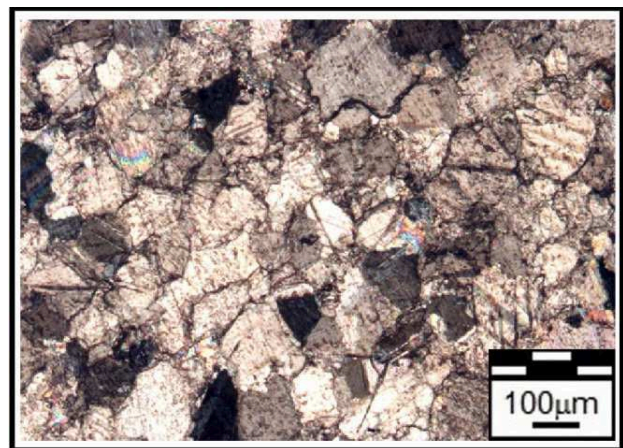
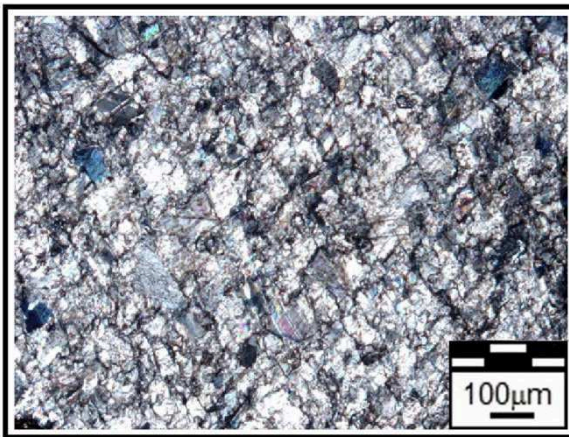


Figura 8 - Microfotografia del campione MV21.

Dalle misure di *maximum grain size* (MGS) si rileva un valore massimo di 0,43 mm. Non sono state osservate fasi mineralogiche accessorie.

Campione MV22

Il campione MV22 è un marmo a grana finissima (*range 1-0,1 mm*) a tessitura omeoblastica (Ho) e con un alto grado di interconnessione dei cristalli, tale da non riuscire a definire l'andamento e la morfologia dei contorni che appaiono altamente suturati (GBS). Non si osservano tracce di sfaldature



romboedriche e orientazioni preferenziali (SPO) dei cristalli. Il *maximum grain size* (MGS) misura circa 0,26 mm. Non sono stati osservati minerali accessori.

Figura 9 - Microfotografia del campione MV22,

Campione MV23

Il campione MV23 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) in cui si osservano due classi granulometriche: una classe con cristalli di dimensioni medio-grandi (*range 5-1 mm*) e contorni prevalentemente retti, a tratti suturati (GBS); e una classe granulometrica a grana più fine (*range 1-0,1 mm*) e dai contorni curvi e meglio definiti (GBS). In ambedue i casi, i cristalli mostrano una lieve orientazione preferenziale (SPO) con tracce di sfaldatura marcate. Da una stima complessiva del *maximum grain size* (MGS), esso misura circa 2,8 mm. È stato osservato un rilevante contenuto in miche, più raramente quarzo.

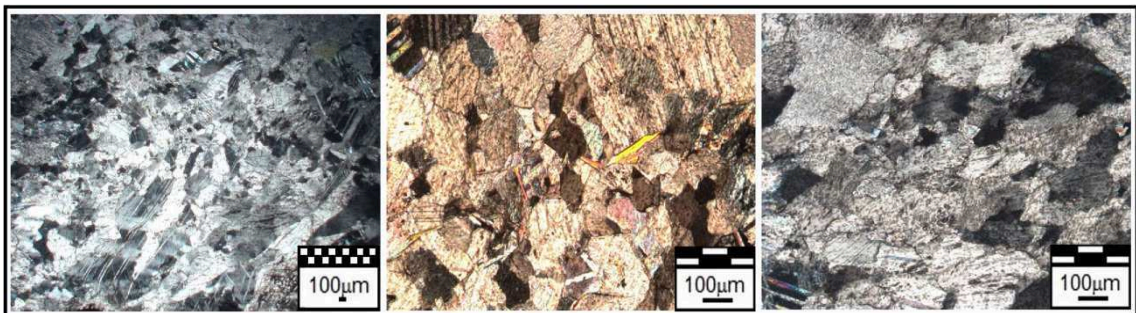


Figura 23 - Microfotografie del campione MV123.

Campione MV24

Il campione MV24 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) di tipo a malta, con cristalli di calcite a grana medio-grossa (*range 5-1 mm*), aspetto limpido e tracce di sfaldatura ben marcate. I granuli mostrano soprattutto bordi curvi e retti (GBS), chiaramente marcati; solo in alcune porzioni della sezione vi è un elevato grado d'interconnessione tra i cristalli, tali da esibire un aspetto più suturato. Il *maximum grain size* (MGS) è pari a 2,8 mm. Non sono presenti orientazioni preferenziali (SPO). Non sono stati identificati minerali accessori.

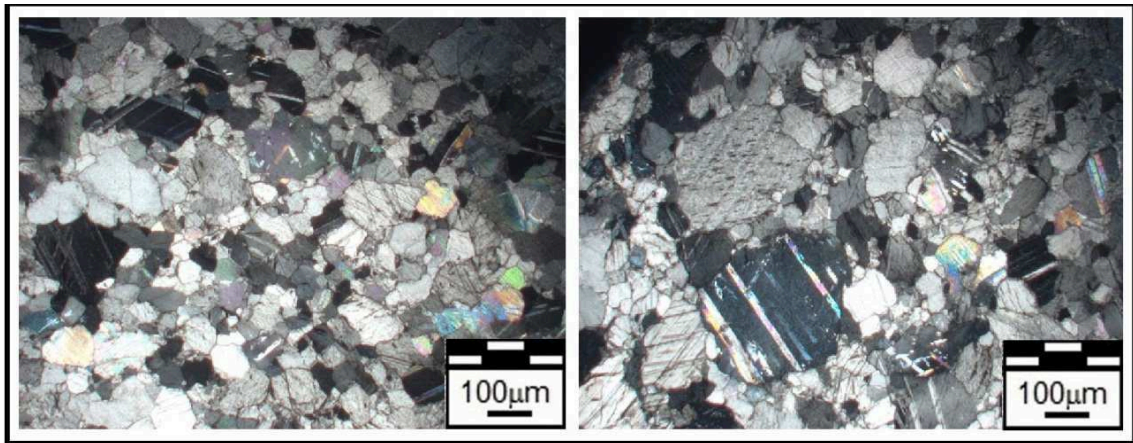


Figura 24 - Microfotografie del campione MV24.

Campione MV25

Il campione MV25 è un marmo a tessitura omeoblastica (Ho) a grana fine (*range 1-0,1 mm*) e con presenza di venature. I cristalli di calcite rappresentano la componente mineralogica dominante; essi mostrano contorni curvi e leggermente retti (GBS) con chiari punti tripli a 120°; anche le tracce di sfaldatura sono ben evidenti. Complessivamente l'aspetto è limpido e solo a tratti si evidenziano nella sezioni punti i cui i granuli hanno aspetto torbide. Non si osservano orientazioni preferenziali (SPO). Il *maximum grain size* (MGS) misura circa 0,7 mm. Come fasi accessorie è stato osservato un elevato contenuto in ossidi, soprattutto in prossimità delle venature.

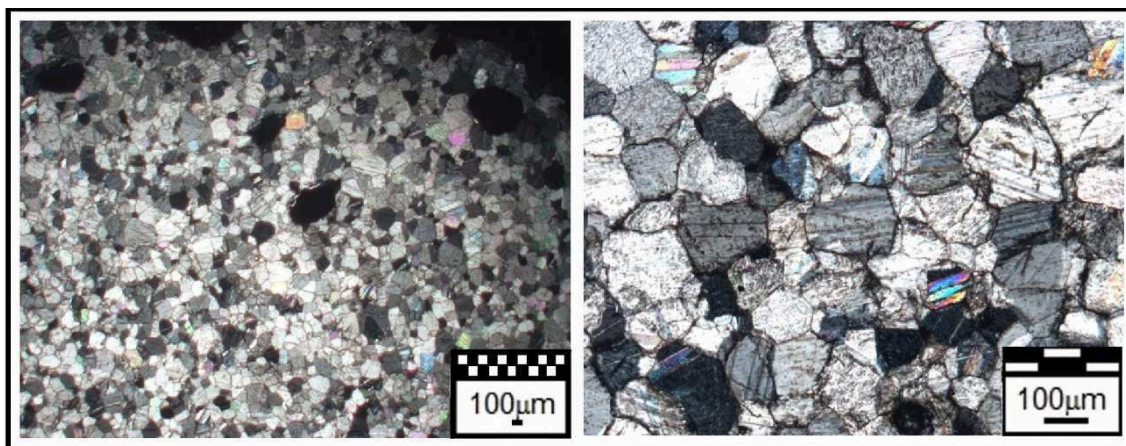


Figura 25 - Microfotografie del campione MV25.

Campione MV26

Il campione MV26 è un marmo a tessitura omeoblastica (Ho) con grana fine (*range 1-0,1 mm*). I cristalli mostrano bordi retti e curvi (GBS) con aspetto pressoché limpido e lieve orientazione preferenziale (SPO). Non sono evidenti tracce di sfaldatura romboedriche. Da una stima complessiva del *maximum grain size* (MGS), esso misura poco meno di 0,9 mm. Non sono state identificate fasi mineralogiche accessorie.

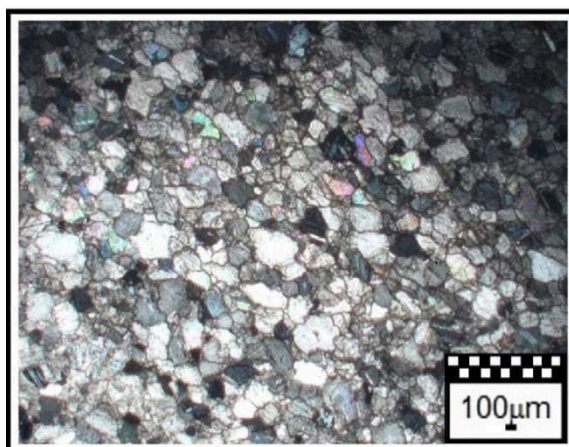


Figura 10 - Microfotografia del campione MV26.

Campione MV27

Il campione MV27 è un marmo a tessitura omeoblastica (Ho), grana fine (*range 1-0,1 mm*) e aspetto prevalentemente limpido. I cristalli mostrano bordi curvi e retti (GBS) e solo in alcuni punti della sezione si intravede un elevato grado di interconnessione tra i granuli, tale da non definirne bene i contorni. Le tracce di sfaldatura romboedriche sono presenti ma non troppo evidenti e, solo in alcuni

punti della sezione i contatti tra i granuli sono tali da congiungersi a 120° . Il *maximum grain size* (MGS) misura circa 0,67 mm. Non si osserva alcuna orientazione preferenziale dei cristalli (SPO). Dall'osservazione non sono stati identificati minerali accessori.

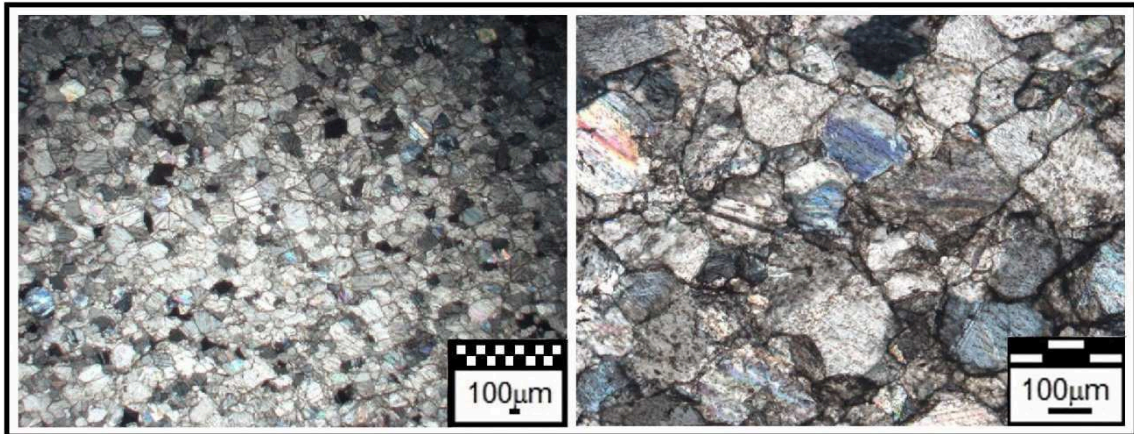


Figura 27 - Microfotografie del campione MV27.

Campione MV28

Il campione MV28 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) di tipo a malta, con cristalli di calcite a grana medio-grossa (*range 5-1 mm*), aspetto molto limpido e tracce di sfaldatura ben marcate. I granuli mostrano contorni prevalentemente curvi e retti (GBS), ben definiti; solo in alcuni punti della sezione essi mostrano un aspetto poco chiaro. Non si osserva alcuna orientazione preferenziale nell'interconnessione tra i cristalli (SPO). Inoltre, in alcuni punti della sezione i contatti tra i granuli sono tali da congiungersi a 120° . Il *maximum grain size* (MGS) misura circa 2,4 mm. Non sono state identificate fasi mineralogiche accessorie.

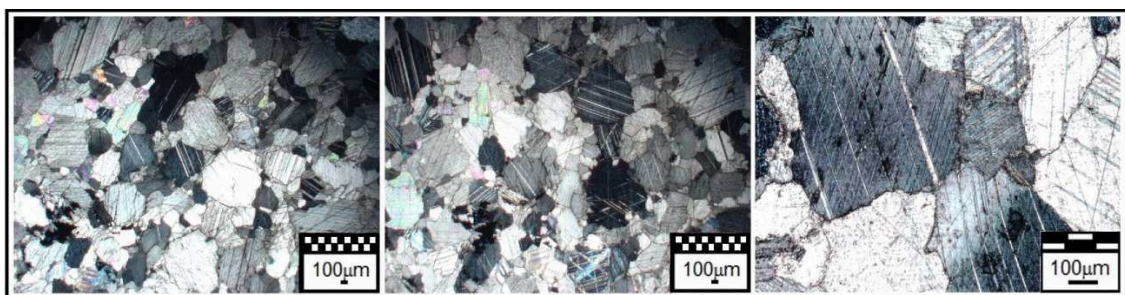


Figura 28 - Microfotografie del campione MV28.

Campione MV29

Il campione MV29 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) di tipo a malta, in cui i cristalli non mostrano alcuna orientazione preferenziale (SPO). L'aspetto limpido dei granuli rende visibili le sfaldature romboedriche e i contorni (GBS) curvi e retti, talvolta dentellati degli stessi. La distribuzione granulometrica è complessivamente medio-grossa (*range 5-1 mm*), con presenza di cristalli di dimensioni notevoli. Il *maximum grain size* (MGS) è di circa 3,9 mm con presenza di rari punti tripli a 120°. Sono state osservate fasi mineralogiche accessorie, prevalentemente ossidi ferrici e cristalli di quarzo.

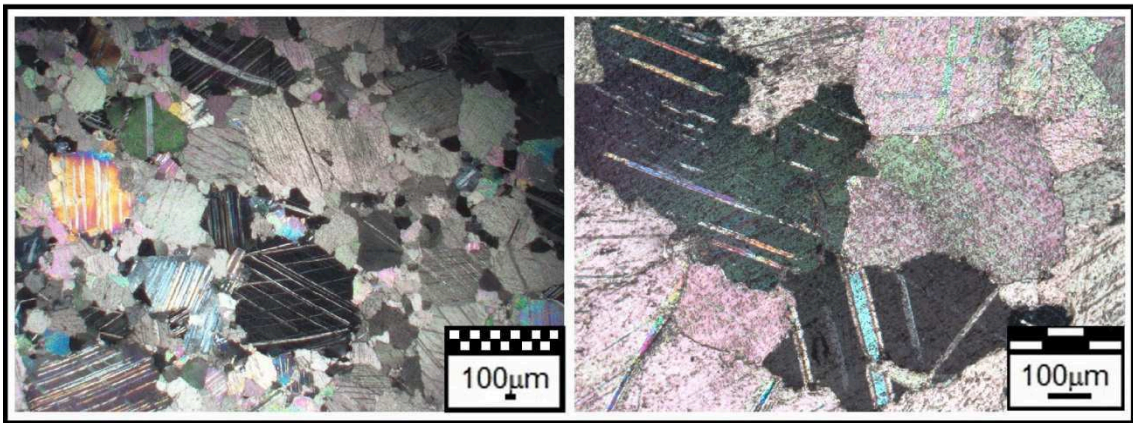


Figura 29 - Microfotografie del campione MV29.

Campione MV30

Il campione MV30 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) di tipo a malta con cristalli prevalentemente dai contorni curvi e retti (GBS), ben definiti. Solo in alcuni punti della sezione essi mostrano un aspetto poco nitido con contorni relativamente suturati. La grana è complessivamente medio-grossa (*range 5-1 mm*) e non si osserva alcuna orientazione preferenziale

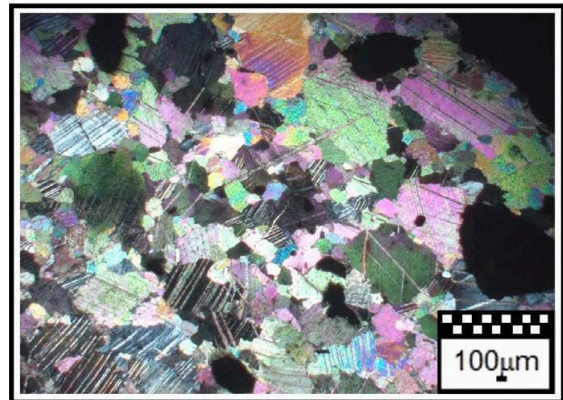


Figura 11 - Microfotografie del campione MV30.

nell'interconnessione tra i granuli (SPO). Inoltre, in alcuni punti della sezione i contatti tra i cristalli sono tali da formare punti tripli a 120° . Il *maximum grain size* (MGS) misura circa 2,5 mm. Come frazione non carbonatica sono stati individuati cristalli di quarzo.

Campione MV31

Il campione MV31 è un marmo venato a tessitura eteroblastica (He) con aspetto poco limpido. I granuli denotano un elevato grado di torbidezza e contorni alquanto suturati (GBS); solo in alcune porzioni della sezione si intravedono cristalli con bordi ben definiti e andamenti curvi e leggermente retti. La granulometria è complessivamente fine (*range 1-0,1 mm*) pur individuando sporadici cristalli con dimensioni massime di 1,9 mm (MGS); gli stessi mostrano una distribuzione priva di orientazione preferenziale (SPO). Le tracce di sfaldatura romboedriche sono poco evidenti e in alcuni punti della sezione i contatti tra i granuli sono tali da congiungersi a 120° . Tra le componenti non-carbonatiche sono stati osservati soprattutto miche e più raramente ossidi e quarzo.

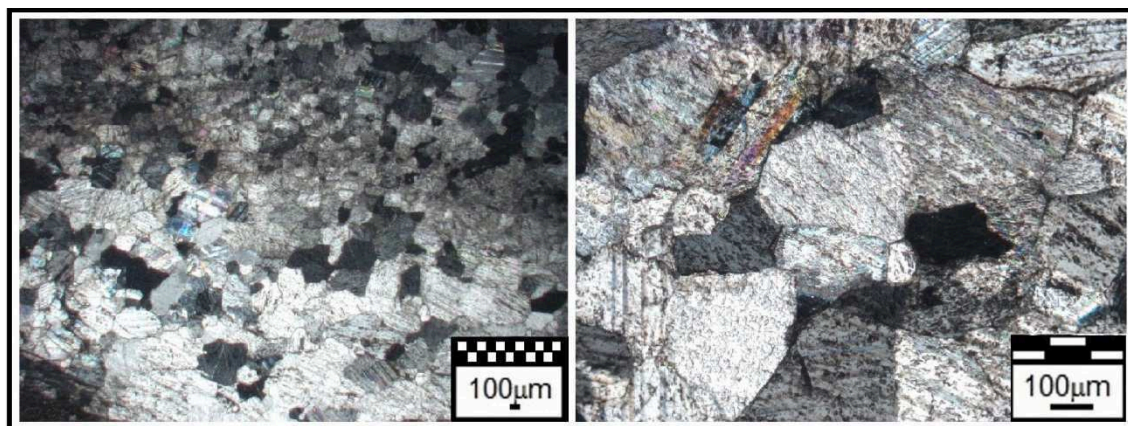


Figura 31 - Microfotografie del campione MV31.

Campione MV32

Il campione MV32 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) e aspetto non limpidissimo. La granulometria è fine (*range 1-0,1 mm*) con cristalli dai contorni

prevalentemente suturati e con un elevato grado di interconnessione; in alcune porzioni della sezione essi appaiono con bordi curvi e raramente retti (GBS). Le tracce di sfaldatura sono ben marcate e raramente si osservano punti tripli a 120° . I cristalli mostrano una lieve orientazione preferenziale (SPO). Da una stima del *maximum grain size* (MGS), esso misura circa 0,57 mm.

Come minerali accessori sono state osservate in abbondanza miche, meno frequentemente cristalli di quarzo e ossidi di ferro.

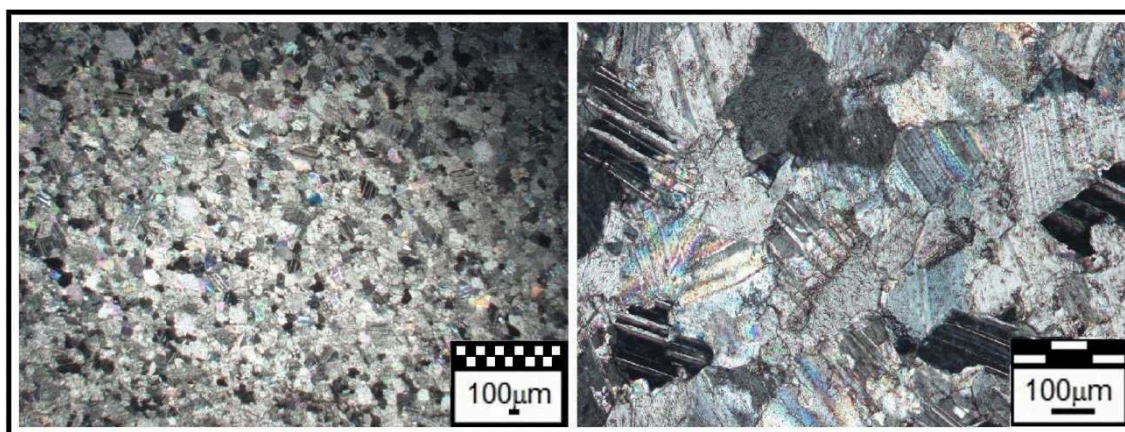


Figura 32 – Microfotografie del campione MV32,

Campione MV33

Il campione MV33 è un marmo venato a tessitura eteroblastica (He) dall'aspetto alquanto torbido. La grana è complessivamente fine (*range 1-0,1 mm*) ma si osservano in maniera marcata ben due distinte classi granulometriche: una finissima di cui quasi non si discernono i contorni dei granuli talmente è elevato il grado di interconnessione; l'altra con cristalli dai contorni ben marcati prevalentemente

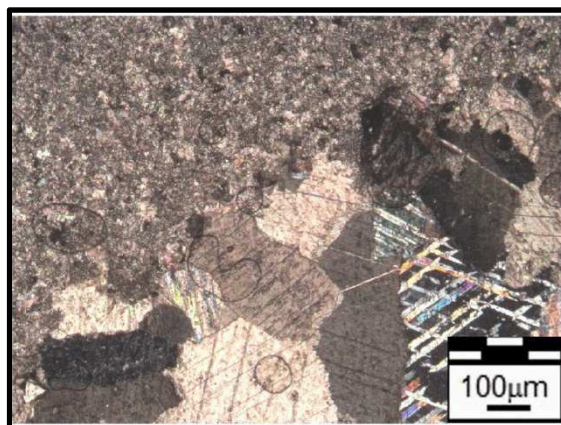


Figura 12 - Microfotografia del campione MV33.

curvi e retti (GBS) e con tracce di sfaldatura ben visibili. In ambedue i casi, i cristalli non mostrano alcuna orientazione preferenziale (SPO). Da una stima del *maximum*

grain size (MGS), esso misura circa 0,9 mm. Come minerali accessori sono stati osservati, in minima percentuale, ossidi e miche.

Campione MV34

Il campione MV34 è un marmo a tessitura omeoblastica (Ho) e a grana medio-fine (*range 5-0,1 mm*). L'aspetto dei cristalli è considerevolmente limpido, con contorni ben delineati, in prevalenza retti; meno frequentemente curvi e suturati con elevato livello di interconnessione. Da una stima del *maximum grain size* (MGS), esso misura circa 2,3 mm e i cristalli mostrano una lieve orientazione preferenziale (SPO). Le tracce di sfaldatura sono marcate e i contatti tra i granuli sono tali da congiungersi in più punti a 120°. Come minerali accessori si osservano, in piccolissime quantità, ossidi e quarzo; più raramente miche.

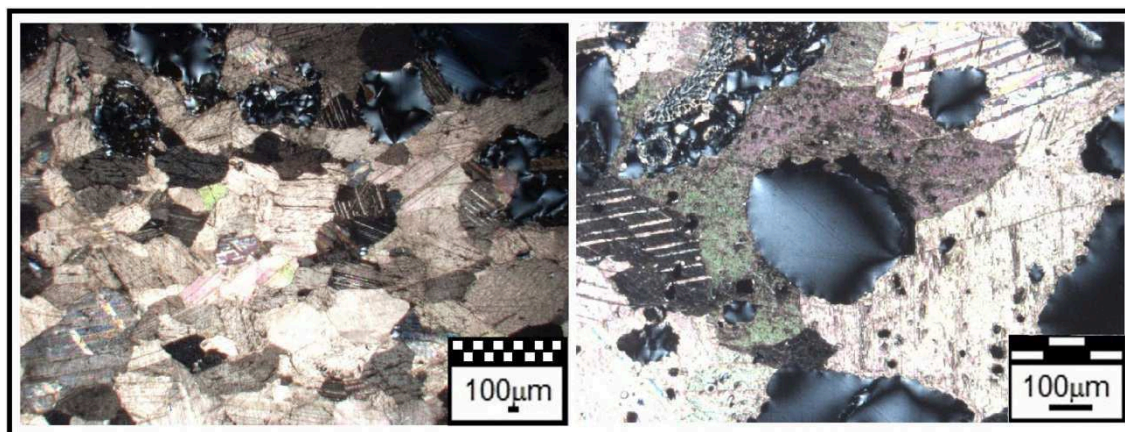


Figura 34 - Microfotografie del campione MV34.

Campione MV35

Il campione MV35 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) di tipo a mosaico, nell'insieme omogeneo, privo di venature e a grana fine (*range 1-0,1 mm*), con cristalli distribuiti senza orientazione preferenziale (SPO). I cristalli rivelano un aspetto limpido e solo in alcune porzioni marginali della sezione mostrano sembianze più torbide. La componente mineralogica dominante è la calcite, i cui cristalli mostrano contorni (GBS) ben definiti, predominantemente curvi e lievemente retti. Le tracce di sfaldatura romboedriche sono presenti ma non

troppo evidenti. In molteplici punti della sezione i contatti tra i granuli sono tali da congiungersi a 120° . Tra le componenti non-carbonatiche sono stati osservati soprattutto cristalli di quarzo e miche; in percentuale ossidi. Da una stima del *maximum grain size* (MGS) esso misura circa 0,9 mm.

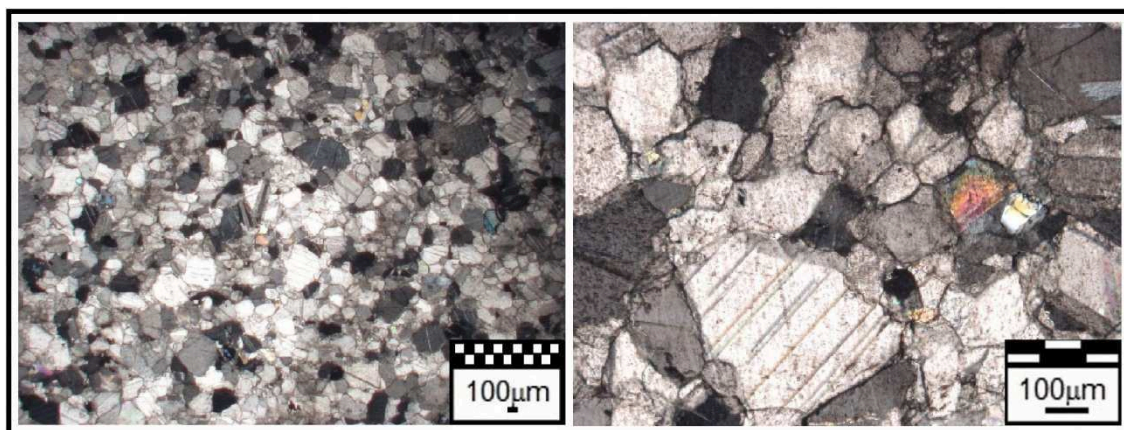


Figura 35 - Microfotografie del campione MV35.

Campione MV36

Il campione MV36 è un marmo a tessitura omeoblastica (He) con cristalli di notevoli dimensioni. I cristalli mostrano bordi suturati e dentellati (GBS), con un elevato grado di interconnessione e senza orientazione preferenziale (SPO). L'aspetto è torbido, soprattutto a bordo sezione. La grana è medio-grossa (*range* 5-1 mm), con un *maximum grain size* (MGS) di circa 3,3 mm. Come frazione non carbonatica sono stati individuati cristalli di quarzo.

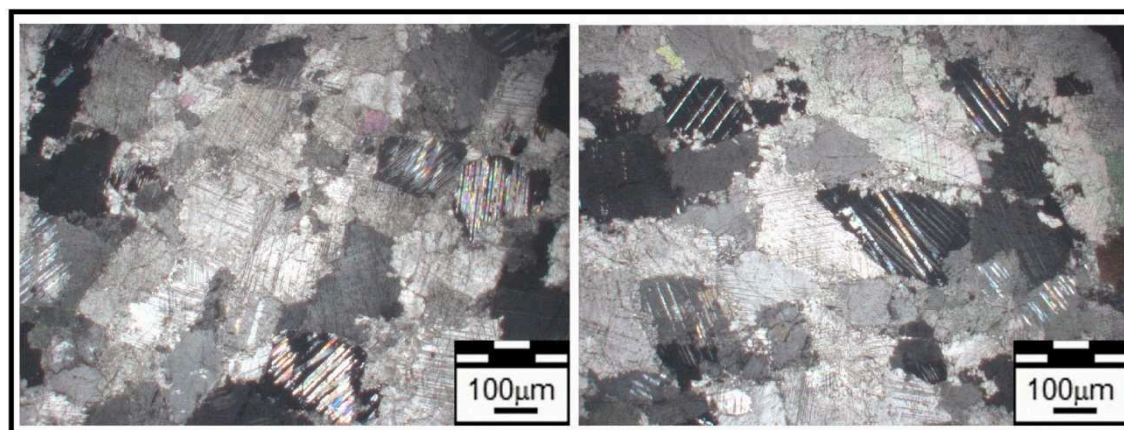


Figura 36 - Microfotografie del campione MV36

Campione MV37

Il campione MV37 è un marmo bianco a tessitura eteroblastica (He) con cristalli dall'aspetto complessivamente limpido. La granulometria è complessivamente medio-grossa (*range 5-1 mm*) ma è comunque discernibile una distribuzione dei granuli bimodale ma senza orientazione preferenziale (SPO) degli stessi; una a grana media che prevale in tutta la sezione, con cristalli dai bordi (GBS) curvi e alquanto definiti; l'altra a grana medio-grossa con bordi retti a tratti suturati ed evidenti tracce di sfaldatura. Il *maximum grain size* (MGS) misura circa 3,0 mm. Non sono stati individuati minerali accessori.

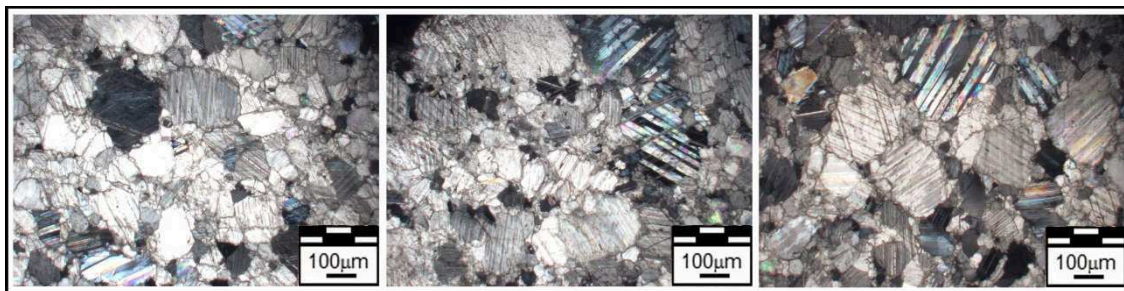


Figura 37 - Microfotografie del campione MV37.

Campione MV38

Il campione MV38 è un marmo lievemente venato a tessitura omeoblastica (Ho) di tipo a mosaico e a grana fine (*range 1-0,1 mm*), con cristalli distribuiti senza orientazione preferenziale (SPO) e aspetto notevolmente limpido. Gli stessi mostrano contorni (GBS) ben definiti, in linea di massima curvi e più raramente retti. In diverse porzioni della sezione i contatti tra i granuli sono tali da congiungersi a 120°. Da una stima del *maximum grain size* (MGS) esso misura circa 0,9 mm. Le tracce di clivaggio sono presenti ma non troppo evidenti. Tra le componenti non-carbonatiche sono stati osservati soprattutto cristalli di quarzo.

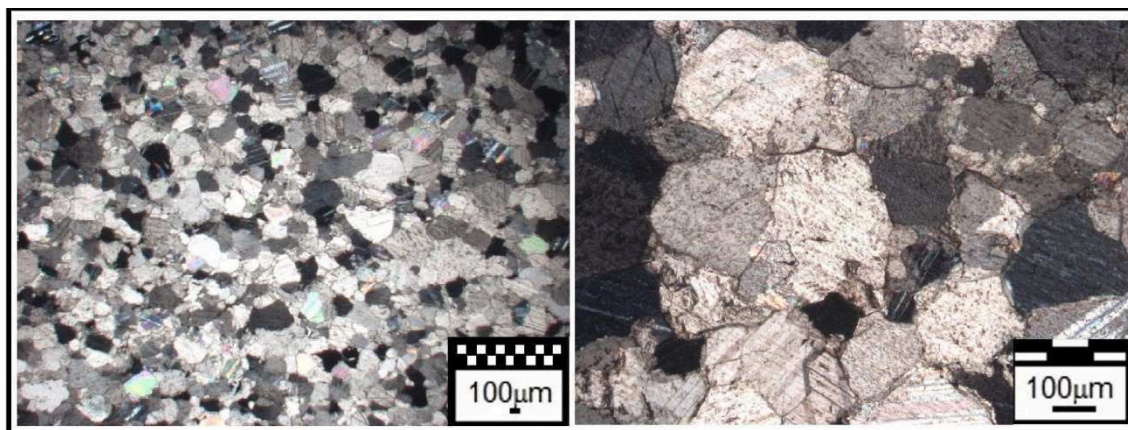


Figura 38 - Microfotografie del campione MV38.

Campione MV39

Il campione MV39 è un marmo a tessitura omeoblastica (Ho) di tipo a mosaico o poligonale, privo di venature e a grana fine (*range 1-0,1 mm*), con cristalli distribuiti senza orientazione preferenziale (SPO). I cristalli mostrano un aspetto alquanto limpido in tutta la sezione con contorni (GBS) ben definiti, curvi e debolmente retti. Le tracce di clivaggio sono ben evidenti e i contatti tra i granuli sono tali da formare punti tripli a 120° . Da una stima del *maximum grain size* (MGS) esso misura circa 0,75 mm. Tra le componenti non-carbonatiche sono stati osservati soprattutto cristalli di quarzo.

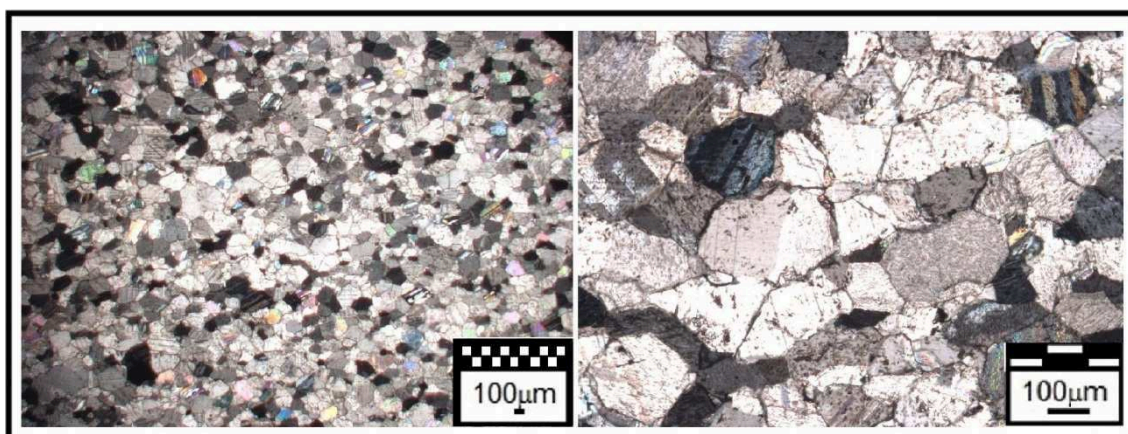


Figura 39 - Microfotografie del campione MV39.

Campione MV40

Il campione MV40 è un marmo a tessitura omeoblastica (He). I cristalli di notevoli dimensioni denotano bordi suturati e dentellati (GBS), con un elevato grado di interconnessione, ma non si distribuiscono secondo una ben determinata orientazione preferenziale (SPO); tuttavia, le tracce di clivaggio appaiono ben marcate. L'aspetto dei granuli è poco limpido, soprattutto a ridosso dei margini della sezione. La grana è medio-grossa (*range 5-1 mm*), con un *maximum grain size* (MGS) di circa 3,4 mm. Come minerali accessori sono stati osservati miche e ossidi.

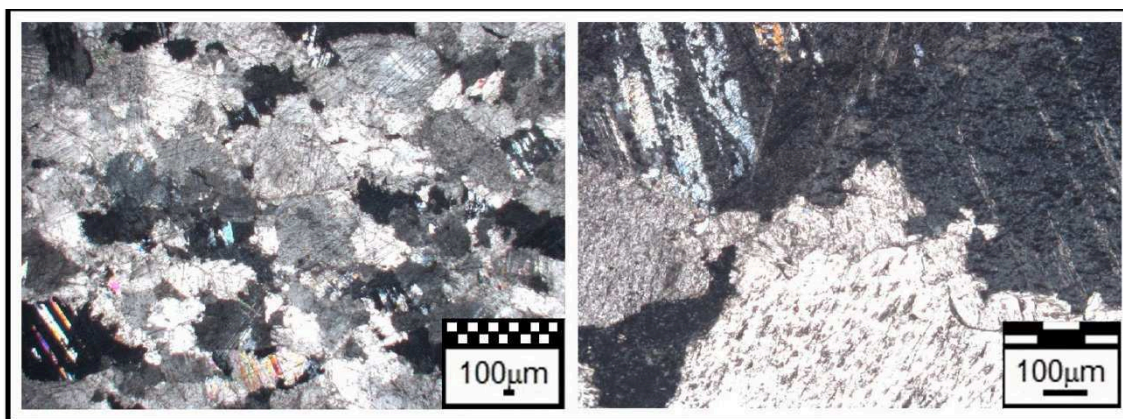


Figura 40 - Microfotografie del campione MV40.

Campione MV41

Il campione MV41 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) con cristalli dall'aspetto torbido e frastagliato. La granulometria è complessivamente medio-grossa (*range 5-1 mm*) ma è comunque riconoscibile una distribuzione bimodale dei granuli; è di fatto possibile identificare due classi granulometriche. In ambedue i casi i granuli mostrano bordi suturati a tratti curvi (GBS), con elevato grado di interconnessione. Non si osservano orientazioni preferenziali (SPO) e le tracce di sfaldatura sono poco visibili. Il *maximum grain size* (MGS) misura circa 2,0 mm. Non sono stati individuati minerali accessori.

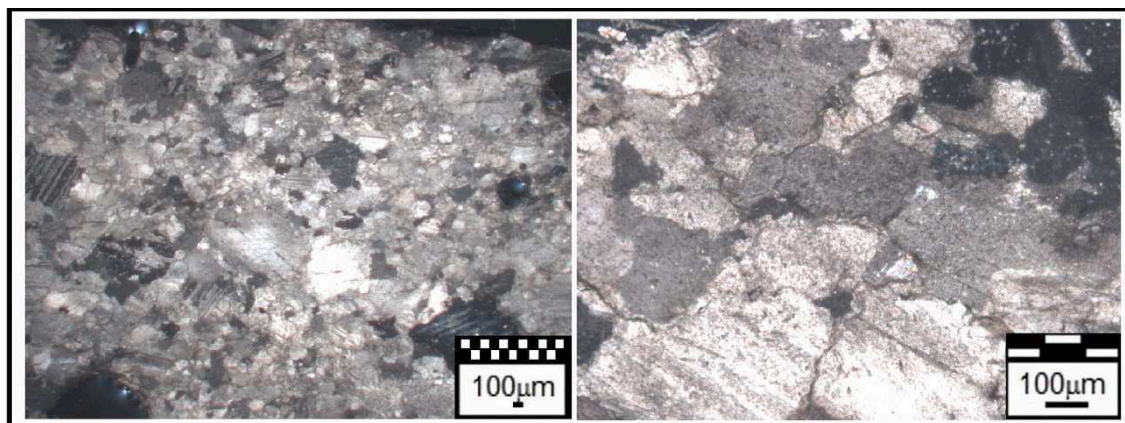


Figura 41 - Microfotografie del campione MV41.

Campione MV42

Il campione MV42 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) dall'aspetto alquanto torbido. La grana è complessivamente medio-grossa (*range 5-1 mm*) con tracce di sfaldatura relativamente marcate e senza alcuna orientazione preferenziale (SPO). I granuli mostrano contorni suturati a tratti dentellati (GBS), con un elevato grado di interconnessione. Da una stima del *maximum grain size* (MGS), esso misura circa 2,7 mm. Tra le componenti non-carbonatiche sono state osservate miche.

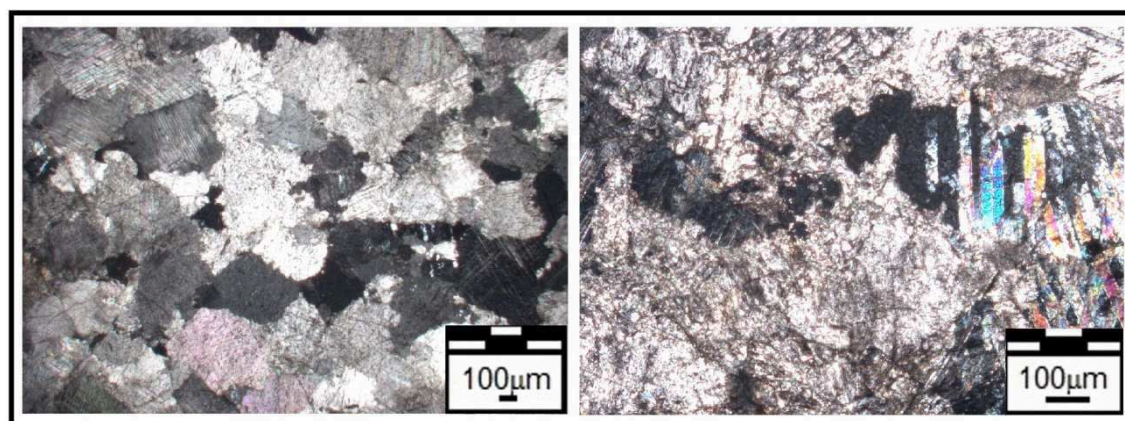


Figura 42 - Microfotografie del campione MV42

Campione MV43

Il campione MV43 è un marmo lievemente venato a tessitura eteroblastica (He) con cristalli dall'aspetto relativamente limpido. La granulometria è

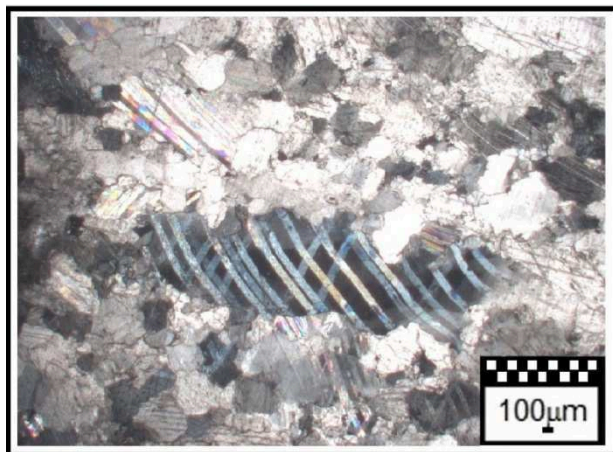


Figura 13 - Microfotografia del campione MV43

complessivamente medio-grossa (*range 5-1 mm*) ma è comunque discernibile una distribuzione bimodale; granuli di dimensioni notevoli immersi tra cristalli più minuti che predominano maggiormente nella sezione. In ambedue i casi essi mostrano bordi suturati a tratti curvi e dentellati (GBS), con elevato grado di

interconnessione. Solo in alcune porzioni dell'area visionata i contatti tra i cristalli sono ben marcati e definiti. Si osservano lievi orientazioni preferenziali (SPO) e le tracce di sfaldatura sono anch'esse piuttosto evidenti. Il *maximum grain size* (MGS) misura circa 6,0 mm. Come minerali accessori sono stati osservati ossidi.

Campione MV44

Il campione MV44 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) di tipo a malta, con aspetto piuttosto limpido e nel complesso omogeneo. I cristalli di calcite rappresentano la componente mineralogica dominante, evidenziando le tipiche sfaldature romboedriche. I contorni dei granuli si presentano suturati e crenulati, non sempre ben definiti (GBS), evidenziando un alto grado di interconnessione. Non si osserva alcuna orientazione preferenziale (SPO) nella distribuzione dei cristalli. La grana è complessivamente medio-grossa (*range 5-1 mm*) e da una stima delle dimensioni massime dei cristalli di calcite (MGS) esso misura circa 2,8 mm. Come fasi mineralogiche secondarie sono state osservate miche, ossidi e cristalli di quarzo.

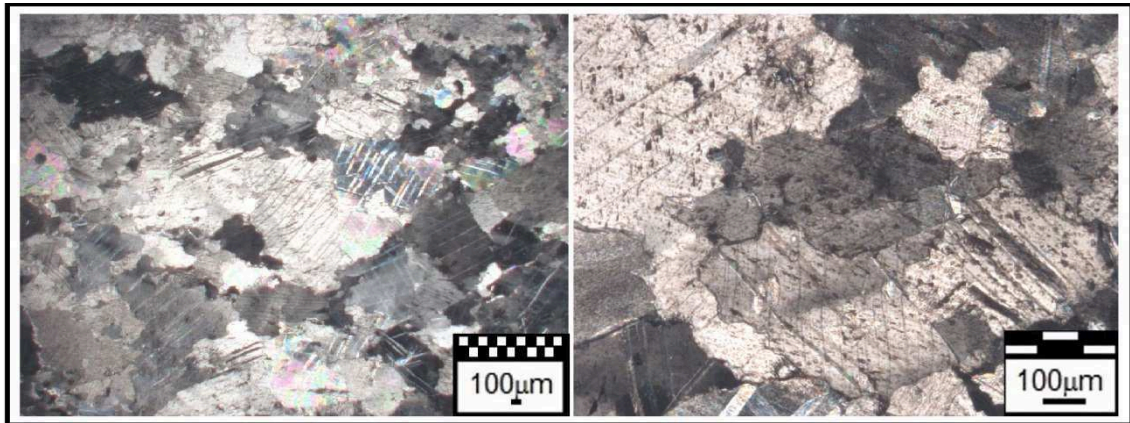


Figura 44 - Microfotografie del campione MV44.

Campione MV45

Il campione MV45 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) con cristalli dai contorni curvi a tratti retti (GBS). Solo in alcune porzioni della sezione essi si presentano più torbidi e con bordi suturati. Complessivamente essi mostrano un aspetto nitido e tracce di clivaggio ben marcate. La grana è complessivamente medio-grossa (*range 5-1 mm*) e non si osserva alcuna orientazione preferenziale (SPO). Inoltre, in alcuni punti della sezione i contatti tra i cristalli sono tali da congiungersi a 120° . Il *maximum grain size* (MGS) misura circa 2,6 mm. Si osservano venature con micro cristalli ben discernibili. Non sono stati individuati minerali accessori.

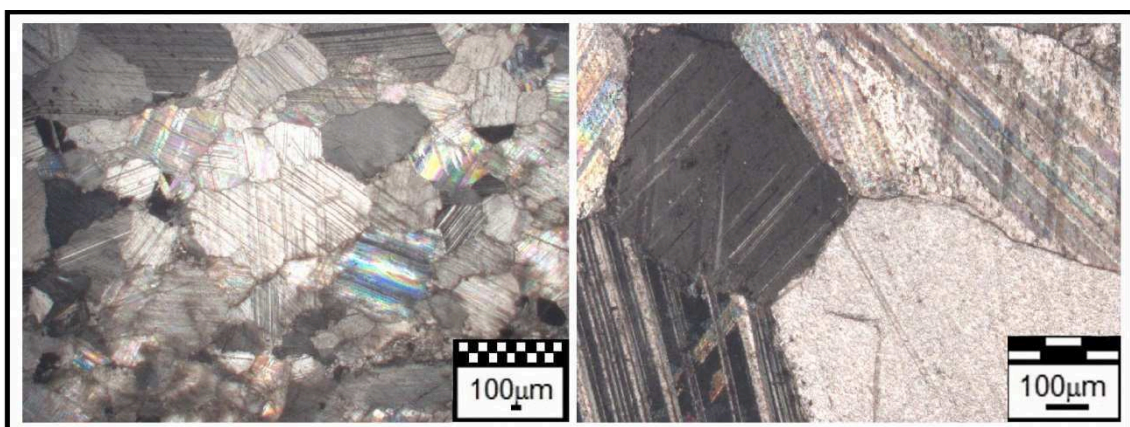


Figura 45 - Microfotografie del campione MV45.

Campione MV46

Il campione MV46 è un marmo venato a tessitura eteroblastica (He) con cristalli dai contorni prevalentemente curvi (GBS) e lievemente retti. La grana è complessivamente medio-grossa (*range 5-1 mm*) con tracce di sfaldatura ben marcate e leggera orientazione preferenziale (SPO). Inoltre, in alcune porzioni della sezione i contatti tra i cristalli sono tali da formare angoli di 120° . Il *maximum grain size* (MGS) misura circa 2,6 mm. Come fasi mineralogiche secondarie sono stati osservati ossidi e cristalli di quarzo.

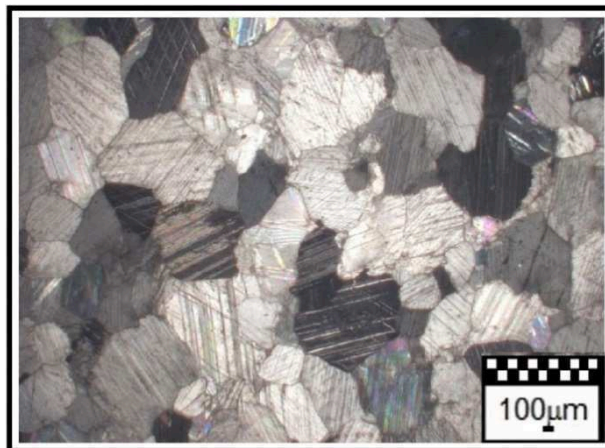


Figura 14 - Microfotografia del campione MV1.

Campione MV47

Il campione MV47 è un marmo a tessitura eteroblastica (He) in cui è riconoscibile una distribuzione bimodale dei granuli. Si notano porzioni di microcristalli immersi in granuli di dimensioni maggiori. In ambedue i casi essi mostrano bordi prevalentemente curvi e retti, molto ben delineati e con aspetto limpido (GBS). Solo in alcuni tratti dell'area osservata si notano cristalli con un elevato grado di interconnessione e bordi suturati. Non si osservano orientazioni preferenziali (SPO) e le tracce di sfaldatura sono molto discernibili. La grana è complessivamente medio-grossa (*range 5-1 mm*) e si rileva un *maximum grain size* (MGS) di circa 2,7 mm. Tra le componenti non-carbonatiche sono stati osservati cristalli di quarzo.

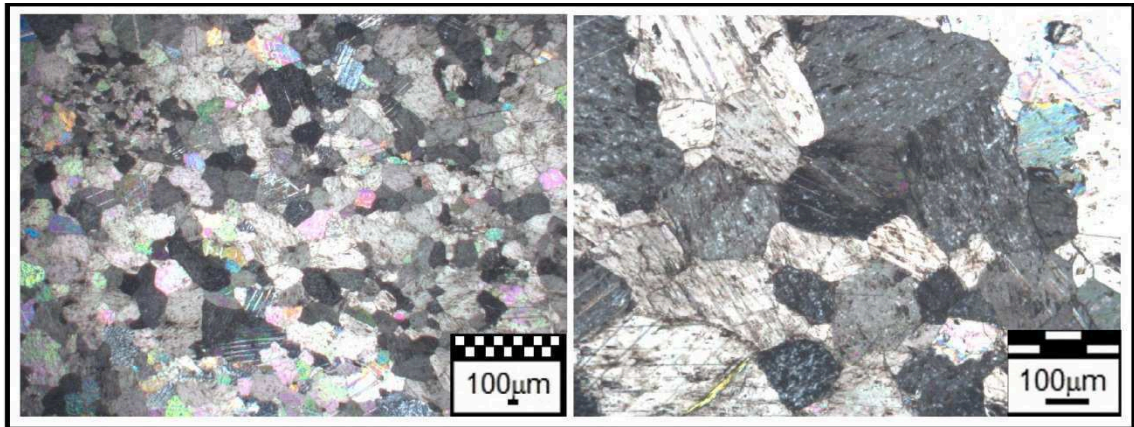


Figura 47 - Microfotografie del campione MV47.

Campione MV48

Il campione MV48 è un marmo microcristallino (*range 1-0,1 mm*) con tessitura omeoblastica (Ho) e aspetto poco nitido. I cristalli mostrano bordi prevalentemente curvi e retti (GBS), alquanto marcati ma senza alcuna distribuzione preferenziale (SPO). Da una stima del *maximum grain size* (MGS) esso misura circa 0,75 mm. Le tracce di clivaggio sono raramente evidenti e i contatti tra i granuli sono tali da congiungersi in molteplici punti della sezione a 120°. Come fasi mineralogiche secondarie è presente quarzo.

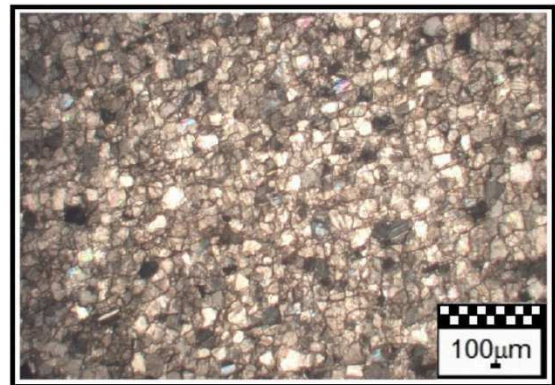


Figura 15 - Microfotografia del campione MV48.

Campione MV49

Il campione MV49 è un marmo a tessitura omeoblastica (Ho) di tipo poligonale, con aspetto notevolmente limpido. I cristalli di calcite hanno contorni (GBS) ben delineati, curvi e retti e si congiungono a formare punti tripli a 120°. Complessivamente la grana è fine (*range 1-0,1 mm*) e i cristalli mostrano una lieve

orientazione preferenziale (SPO). Facendo una stima del *maximum grain size* (MGS), esso si approssima a 0,9 mm. Non sono stati osservati minerali accessori.

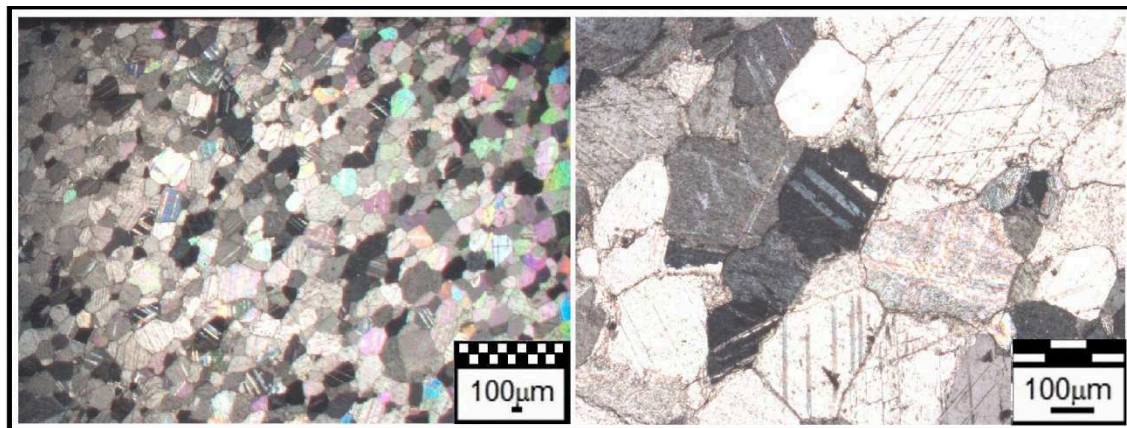


Figura 49 - Microfotografie del campione MV49.

Campione MV50

Il campione MV50 è un marmo a tessitura omeoblastica (Ho) di tipo a mosaico, con granuli dall'aspetto molto nitido. I cristalli denotano contorni (GBS) curvi e retti, ben marcati che si congiungono a formare giunzioni triple a 120°. Complessivamente la grana è fine (*range 1-0,1 mm*) e non si osserva alcuna orientazione preferenziale (SPO). Facendo una stima del *maximum grain size* (MGS) esso si approssima a 0,9 mm. Non sono state individuate fasi mineralogiche accessorie.

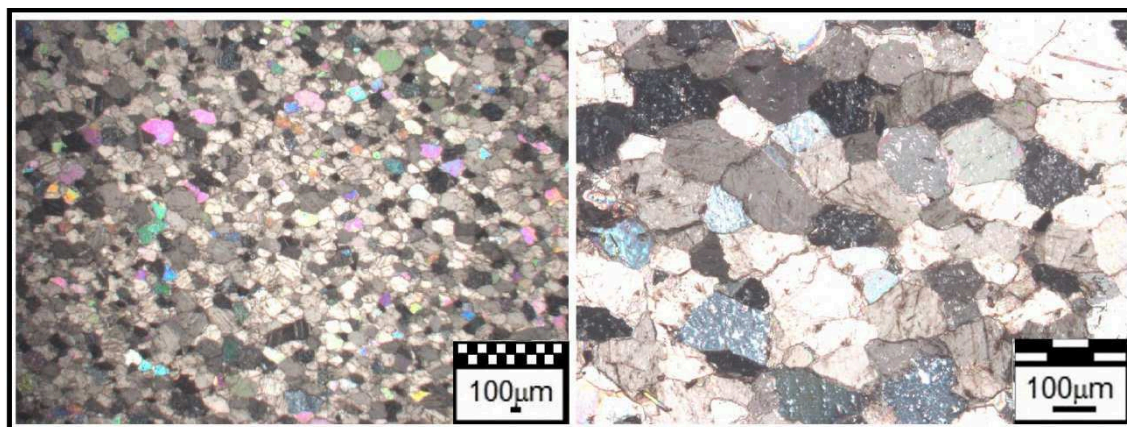


Figura 50 - Microfotografie del campione MV50.

Parametri minero-petrografici osservati											
Campione	MGS (mm)	GBS	SPO	Tessitura	Fasi mineralogiche secondarie	Campione	MGS (mm)	GBS	SPO	Tessitura	Fasi mineralogiche secondarie
MV1	0,90	C; R; Su	NOs	He	Ms, Qtz, Ox	MV26	0,90	C; R	Os	Ho	/
MV2	2,60	C; D; R	NOs	He	/	MV27	0,70	C; R	Nos	Ho	/
MV3	0,80	C; R	NOs	Ho	/	MV28	2,40	C; R	Nos	He	/
MV4	0,90	R	NOs	He	Qtz, Ms	MV29	3,90	C; R; D	Nos	He	Qtz, Ox
MV5	2,60	C; R; D	NOs	He	/	MV30	2,50	C; R; Su	Nos	He	Qtz
MV6	0,90	C; R	NOs	He	Qtz, Ms	MV31	1,90	C; R; Su	Nos	He	Qtz, Ox
MV7	0,75	C; R; Su	NOs	He	Ox	MV32	0,60	C; R; Su	Os	He	Qtz, Ms, Ox
MV8	0,20	C; Su	NOs	He	/	MV33	0,90	C; R	Nos	He	Ms, Ox
MV9	2,70	C; R; Su	NOs	Ho	/	MV34	2,30	C; R; Su	Os	Ho	Qtz, Ms, Ox
MV10	1,70	C; R	Os	He	Qtz	MV35	0,90	C; R	Nos	He	Qtz, Ms
MV11	2,80	C; R; Su	NOs	He	Ms, Ox	MV36	3,30	Su, D	Nos	He	Qtz
MV12	1,90	C; R; Su	NOs	He	/	MV37	3,00	C; R; Su	Nos	He	/
MV13	3,20	D; S	NOs	He	Qtz, Ms, Ox	MV38	0,90	C; R	Nos	Ho	Qtz
MV14	2,10	C; R	NOs	Ho	Qtz, Ox	MV39	0,75	C; R	Nos	Ho	Qtz
MV15	2,40	C; R; Su	NOs	He	/	MV40	3,40	Su, D	Nos	He	Ms, Ox
MV16	2,10	C; R	NOs	He	Ms, Ox	MV41	2,00	C, Su	Nos	He	/
MV17	0,70	C; Su	NOs	He	Ms, Qtz	MV42	2,70	Su, D	Nos	He	Ms
MV18	2,70	C; R; Su	NOs	He	Ms, Qtz	MV43	6,00	C, Su, D	Os	He	Ox
MV19	2,80	C; R	NOs	He	/	MV44	2,80	C, Su	Nos	He	Ms, Qtz, Ox
MV20	0,75	C; R	NOs	Ho	Qtz, Ox	MV45	2,60	C, R, Su	Nos	He	/
MV21	0,40	R; Su	Nos	Ho	/	MV46	2,60	C, R	Os	He	Qtz, Ox
MV22	0,30	Su	NOs	Ho	/	MV47	2,70	C, R, Su	Nos	He	Qtz, Ms
MV23	2,80	C; R; Su	Os	He	Qtz, Ms	MV48	0,75	C, R	Nos	Ho	Qtz
MV24	2,80	C; R; Su	NOs	He	/	MV49	0,90	C, R	Os	Ho	/
MV25	0,70	C; R	NOs	Ho	Ox	MV50	0,90	C, R	Nos	Ho	/

Tabella 1 - Parametri minero-petrografici osservati. He, eteroblastica; Ho, omeoblastica; C, curvi, R, retti; Su, saturati, D, dentellati, Nos, non osservati; Os, osservati; Qtz, quarzo, Ms, muscovite; Ox, ossidi.

4.2.1.2. Maximum grain size (MGS): misure e confronto bibliografico

Le misure di *maximum grain size* (MGS), parametro di interesse diagnostico negli studi di provenienza, sono state plottate nel diagramma di letteratura proposto da Gorgoni et al. (2002) che riporta i box corrispondenti alle singole cave d'estrazione di marmo, impiegate sin da tempi antichi nell'area del Mediterraneo (Gorgoni et al., 1988; Gorgoni et al., 2002).

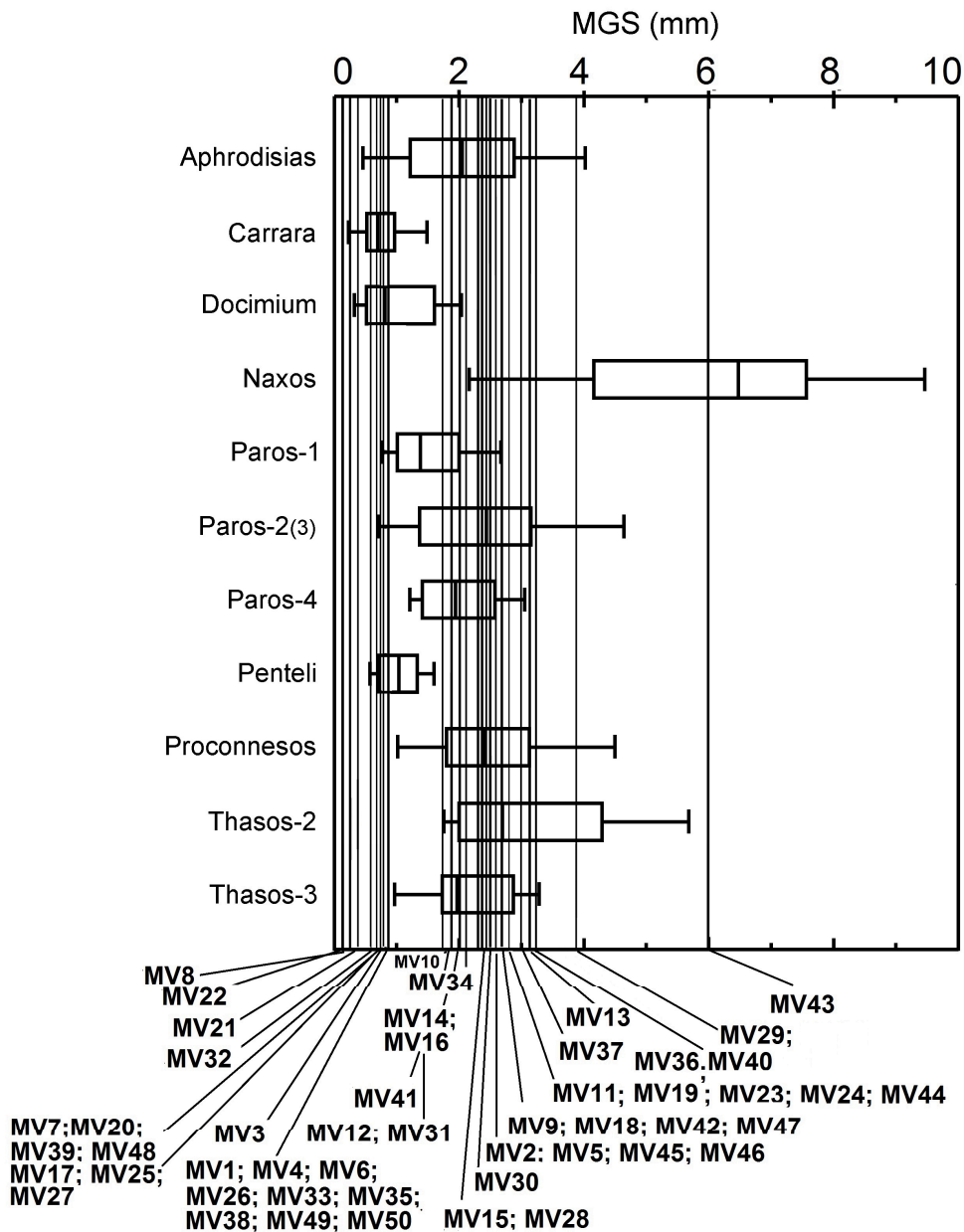


Figura 51 - Diagramma del MGS per i marmi dell'area del Mediterraneo, secondo Gorgoni et al. (2002),

Come si evince dal grafico di figura 51, le misure rappresentano solo un dato preliminare in quanto non ricadono in un'area univoca ma in una serie di probabili distretti.

Questo dato rappresenta un'ulteriore conferma che una sola metodica non è sufficiente per raggiungere un risultato attendibile negli studi di provenienza.

Si sintetizzano in tabella 2 le possibili sorgenti d'origine dei singoli campioni analizzati, in modo tale da aver chiaro quali siano le cave a cui i reperti potrebbero appartenere in funzione delle misure di MGS.

Campione	<i>Probabili distretti di provenienza secondo MGS</i>										
	Aph	Car	Doc	Nax	Pa-1	Pa-2/3	Pa-4	Pen	Proc	Th-2	Th-3
MV1	x	x	x	/	x	x	/	x	/	/	/
MV2	x	/	/	x	/	x	x	/	x	x	x
MV3	x	x	x	/	x	x	/	x	/	/	/
MV4	x	x	x	/	x	x	/	x	/	/	/
MV5	x	/	/	x	/	x	x	/	x	x	x
MV6	x	x	x	/	x	x	/	x	/	/	/
MV7	x	x	x	/	/	/	/	x	/	/	/
MV8	/	x	/	/	/	/	/	/	/	/	/
MV9	x	/	/	x	/	x	x	/	x	x	x
MV10	x	/	x	/	x	x	x	/	x	x	x
MV11	x	/	/	x	/	x	x	/	x	x	x
MV12	x	/	x	/	x	x	x	/	x	x	x
MV13	x	/	/	x	/	x	/	/	x	x	x
MV14	x	/	x	/	x	x	x	/	x	x	x
MV15	x	/	/	x	x	x	x	x	x	x	x
MV16	x	/	x	/	x	x	x	/	x	x	x
MV17	x	x	x	/	/	/	/	x	/	/	/
MV18	x	/	/	x	/	x	x	/	x	x	x
MV19	x	/	/	x	/	x	x	/	x	x	x
MV20	x	x	x	/	/	/	/	x	/	/	/
MV21	/	x	x	/	/	/	/	/	/	/	/
MV22	/	x	x	/	/	/	/	/	/	/	/
MV23	x	/	/	x	/	x	x	/	x	x	x
MV24	x	/	/	x	/	x	x	/	x	x	x
MV25	x	x	x	/	/	/	/	x	/	/	/
MV26	x	x	x	/	x	x	/	x	/	/	/
MV27	x	x	x	/	/	/	/	x	/	/	/
MV28	x	/	/	x	x	x	x	x	x	x	x
MV29	x	/	/	x	/	x	/	/	x	x	/
MV30	x	/	/	x	x	x	x	x	x	x	x
MV31	x	/	x	/	x	x	x	/	x	x	x

MV32	x	x	x	/	/	/	/	x	/	/	/
MV33	x	x	x	/	x	x	/	x	/	/	/
MV34	x	/	/	x	x	x	x	x	x	x	x
MV35	x	x	x	/	x	x	/	x	/	/	/
MV36	x	/	/	x	/	x	/	/	x	x	x
MV37	x	/	/	x	/	x	x	/	x	x	x
MV38	x	x	x	/	x	x	/	x	/	/	/
MV39	x	x	x	/	/	/	/	x	/	/	/
MV40	x	/	/	x	/	x	/	/	x	x	x
MV41	x	/	x	/	x	x	x	/	x	x	x
MV42	x	/	/	x	/	x	x	/	x	x	x
MV43	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	x
MV44	x	/	/	x	/	x	x	/	x	x	x
MV45	x	/	/	x	/	x	x	/	x	x	x
MV46	x	/	/	x	/	x	x	/	x	x	x
MV47	x	/	/	x	/	x	x	/	x	x	x
MV48	x	x	x	/	/	/	/	x	/	/	/
MV49	x	x	x	/	x	x	/	x	/	/	/
MV50	x	x	x	/	x	x	/	x	/	/	/

Note: Aph. Aphrodisias; Car. Carrara; Doc. Docimium (Afyon); Nax. Naxos; Pa-1. Paros-1; Pa-2/3. Paros 2 (3); Par-4. Paros-4; Pen. Pentelicon; Proc. Proconnes (Marmara) ; Th-2, Thasos-2; Th-3. Thasos-3; x. Distretto di provenienza ammissibile; /. Distretto di provenienza non ammissibile.

Tabella 2 - Sintesi delle possibili sorgenti di provenienza secondo le misure di MGS rilevate per ciascun campione, secondo Gorgoni et al. (2002).

Dai dati raccolti si evince che:

- ◆ I campioni MV1, MV3, MV4, MV6, MV26, MV33, MV35, MV38, MV49 e MV50 ricadono nei distretti di Aphrodisias, Carrara, Docimium (Afyon), Paros-1, Paros-2(3) e Pentelicon.
- ◆ I campioni MV7, MV17, MV20, MV25, MV27, MV32, MV39, e MV48 rientrano nei domini di Aphrodisias, Carrara, Docimium (Afyon) e Pentelicon.
- ◆ I campioni MV2, MV5, MV9, MV11, MV18, MV19, MV23, MV24, MV37, MV42, MV44, MV45, MV46 e MV47 si sovrappongono nelle aree di Aphrodisias, Naxos, Paros-2(3), Paros-4, Proconnesos (Marmara), Thasos-2 e Thasos-3.
- ◆ Il campione MV8 rientra unicamente nell'area di Carrara.

- ♦ I campioni MV21 e MV22 ricadono nei settori di Carrara e Docimium (Afyon).
- ♦ I campioni MV15, MV28, MV30 e MV34 nelle cave di Aphrodisias, Naxos, Paros-1, Paros-2(3), Paros-4, Proconnesos (Marmara), Thasos-2 e Thasos-3.
- ♦ I campioni MV10, MV12, MV14, MV16, MV31 e MV41 nelle aree di Aphrodisias, Docimium (Afyon), Paros-1, Paros-2(3), Paros-4, Proconnesos (Marmara), Thasos-2 e Thasos-3.
- ♦ Il campione MV29 in Aphrodisias, Naxos, Paros-2(3), Proconnesos (Marmara), Thasos-2.
- ♦ I campioni MV13, MV36 e MV40 ricadono nei domini di Aphrodisias, Naxos, Paros-2(3), Proconnesos (Marmara), Thasos-2 e Thasos-3.
- ♦ Il campione MV43 ricade unicamente nella cava di Naxos.

4.2,2, Analisi mineralogica – (XRD)

L'analisi mineralogica, attuata mediante diffrattometro a raggi-X su polveri, è stata principalmente eseguita al fine di stabilire la composizione calcitica (CaCO_3) o dolomitica ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \geq 95\%$) dei campioni; altro parametro discriminante circa le cave di origine di frammenti archeologici di natura marmorea (Moens et al., 1988; Lapuente et al., 2000; Attanasio et al., 2006; Ricca et al; 2014).

Questa metodica, oltre a rilevare la composizione primaria dei campioni, si dimostra utile per determinare le fasi mineralogiche secondarie.

In ultimo, e non di minor importanza, l'analisi si è rivelata fondamentale per condurre i successivi studi isotopici; nel caso specifico di campioni in marmo, infatti, si sottopone il materiale ad una diversa preparazione in funzione della loro natura calcitica o dolomitica.

I dati ottenuti sono stati sintetizzati in tabella 3 e degli stessi se ne riportano i diffrattogrammi esemplificativi (Figure 52, 53).

Fasi mineralogiche identificate															
Campione	Composizione		Fasi accessorie					Campione	Composizione		Fasi accessorie				
	Calcite	Dolomite	Qtz	Ms	Pl	Fe-ox	Cl		Calcite	Dolomite	Qtz	Ms	Pl	Fe-ox	Cl
MV1	xxx	x	xx	x	/	/	/	MV26	xxx	/	xx	/	/	/	x
MV2	xxx	/	/	/	/	/	/	MV27	xxx	/	/	/	/	/	/
MV3	xxx	/	x	x	/	/	/	MV28	xxx	/	/	/	/	/	/
MV4	xxx	/	x	x	/	/	/	MV29	xxx	/	/	x	/	/	/
MV5	xxx	/	/	/	/	/	/	MV30	xxx	/	/	x	/	/	/
MV6	xxx	/	x	x	/	/	/	MV31	xxx	x	x	/	/	/	/
MV7	xxx	x	/	x	x	/	/	MV32	xxx	/	/	/	/	/	x
MV8	xxx	/	/	/	/	/	/	MV33	xxx	/	x	x	/	/	/
MV9	xxx	/	/	/	/	/	/	MV34	xxx	x	/	/	/	x	/
MV10	xxx	/	/	/	/	/	/	MV35	xxx	/	x	/	/	/	/
MV11	xxx	/	x	/	/	/	/	MV36	/	xxx	/	/	/	/	/
MV12	xxx	x	/	/	/	/	/	MV37	xxx	/	/	/	/	/	/
MV13	/	xxx	/	/	/	/	/	MV38	xxx	/	x	/	/	/	/
MV14	xxx	/	x	x	/	/	/	MV39	xxx	/	/	/	/	/	/
MV15	xxx	x	x	/	/	/	/	MV40	/	xxx	/	/	/	/	/
MV16	xxx	x	/	x	/	/	/	MV41	xxx	x	xx	/	/	/	/
MV17	xxx	/	/	x	/	/	/	MV42	/	xxx	/	/	/	/	/
MV18	xxx	/	/	/	/	/	/	MV43	xxx	/	x	x	/	x	/
MV19	xxx	/	/	/	/	/	/	MV44	xxx	/	/	/	/	/	/
MV20	xxx	/	/	xx	/	/	x	MV45	xxx	/	x	/	/	/	/
MV21	xxx	/	/	/	/	/	/	MV46	xxx	/	/	/	/	/	/
MV22	xxx	x	x	x	/	/	/	MV47	xxx	/	xxx	x	/	/	/
MV23	xxx	/	x	/	/	/	/	MV48	xxx	/	x	/	/	/	/
MV24	xxx	/	x	x	/	/	x	MV49	xxx	/	x	/	/	/	x
MV25	xxx	/	/	/	/	/	/	MV50	xxx	/	/	xx	/	/	/

Tabella 3 - Fasi mineralogiche identificate mediante XRD. x. Contenuto scarso; xx. Contenuto medio; xxx. Contenuto abbondante; /. Assente. Qtz. Quarzo; Ms. Muscovite; Pl. Plagioclasio; Fe-ox. Ossidi di ferro; Cl. Clorite.

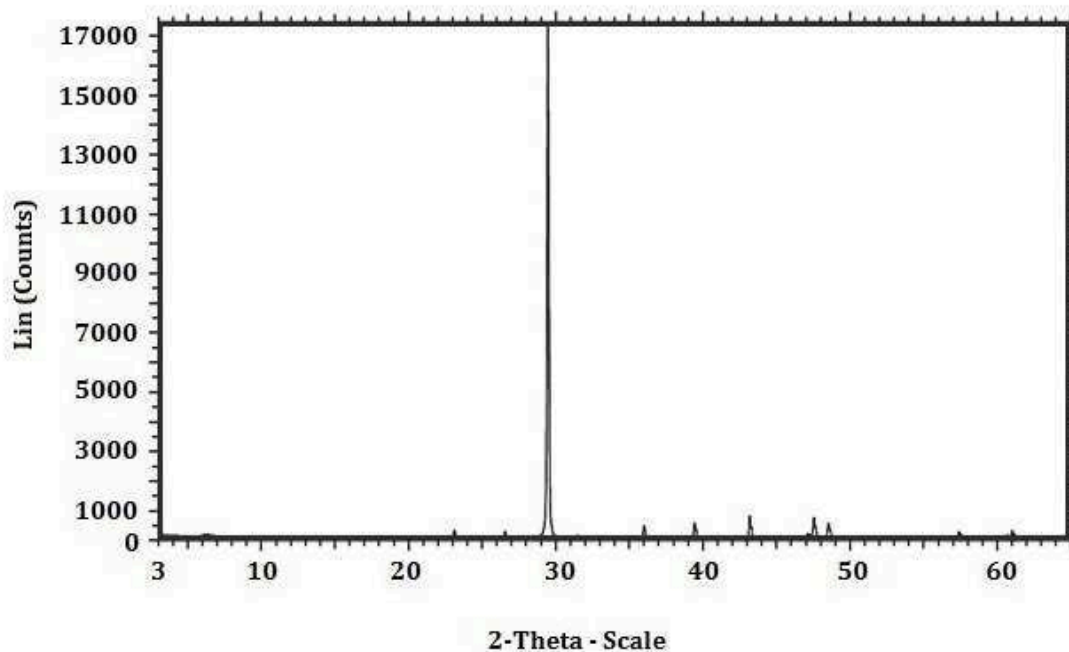


Figura 52 - Diffrattogramma di un campione archeologico con composizione calcitica.

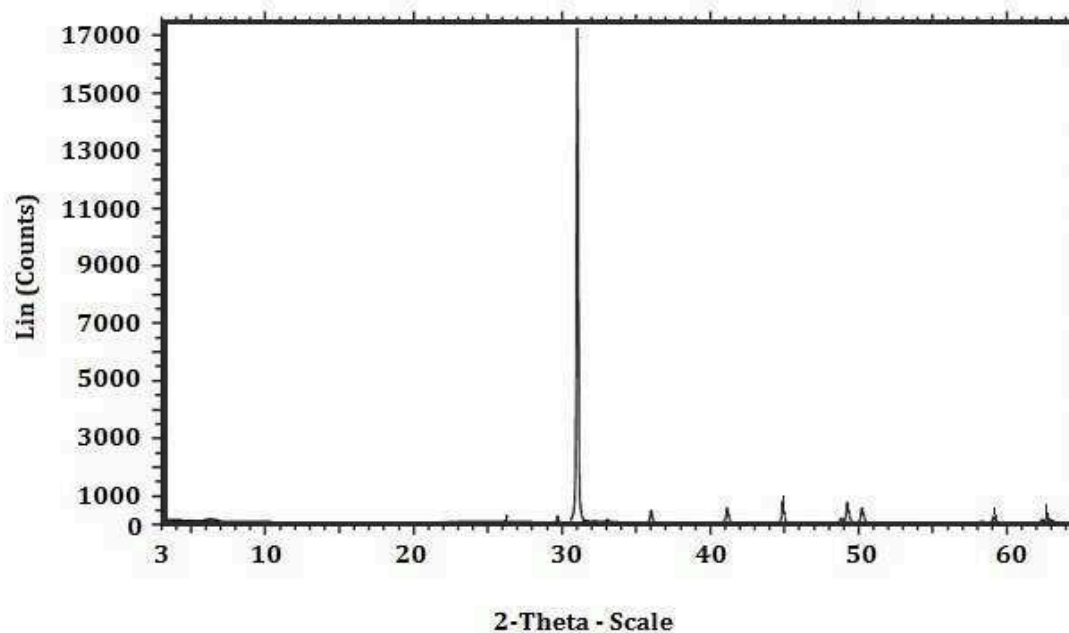


Figura 53- Diffrattogramma di un campione archeologico con composizione dolomitica.

Dai risultati, si evince che la quasi totalità dei campioni rivela una componente dominante calcitica (Figura 52), pur non escludendo in taluni di essi dei minimi quantitativi di dolomite (1-2%) (Tabella 3). I soli campioni MV13, MV36, MV40 e MV42 mostrano una natura dolomitica (Figura 53). Come fasi accessorie sono

presenti in quantità variabili, e non in tutti i campioni, cristalli di quarzo, miche, plagioclasti, ossidi di ferro e clorite.

4.3. Analisi geochimica dei frammenti marmorei

4.3.1. Analisi isotopica su $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$

Gli isotopi stabili del carbonio ($\delta^{13}\text{C}$) e dell'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$) sono considerati «traccianti naturali» il cui utilizzo è assai diffuso nelle discipline archeometriche e nelle Scienze della Terra per effettuare studi di provenienza sui materiali, quali particolarmente i marmi. Difatti, a seguito di processi chimico-fisici, carbonio e ossigeno, possono essere causa di variazione isotopica.

In particolare, nei materiali disponibili in natura il loro rapporto è sostanzialmente costante nel tempo e può essere impiegato come un tracciante geochimico. Costituiscono un metodo analitico di dettaglio, utile alla ricostruzione di processi fisici e/o chimici, tramite i quali dare un contributo significativo nel determinare l'origine geografica dell'oggetto di indagine (Lazzarini & Antonelli, 2003).

I risultati ottenuti secondo procedura proposta da Spötl & Vennemann (2003) (si veda capitolo II), sono stati confrontati con i *database* presenti in letteratura (Gorgoni et al., 1998; Gorgoni et al., 2002; Attanasio et al., 2006).

Nello specifico, i dati sono stati trasferiti in due grafici distinti; quello relativo ai marmi a grana fine (Figura 54) e quello per marmi a grana medio-grossa (Figura 55).

Di seguito si riportano le singole misure rilevate (Tabella 4) successivamente plottate in grafico (Figure 54, 55).

<i>Misure isotopiche</i>					
Campione	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	Campione	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$
MV1	-9,51	2,74	MV26	-6,43	1,90
MV2	-1,13	2,29	MV27	-2,18	2,37
MV3	-1,69	2,17	MV28	-0,47	2,65
MV4	-2,68	2,55	MV29	-1,76	3,21
MV5	-2,62	2,64	MV30	-1,56	2,94
MV6	-3,12	-0,30	MV31	-4,37	1,99
MV7	-2,90	2,16	MV32	-2,62	2,96
MV8	-2,02	1,99	MV33	-11,06	2,40
MV9	-3,97	2,59	MV34	-5,39	3,53
MV10	-2,37	2,85	MV35	-7,91	2,67
MV11	-3,14	3,54	MV36	-4,67	4,17
MV12	-4,49	2,65	MV37	-1,66	3,82
MV13	-4,71	3,84	MV38	-2,84	3,48
MV14	-2,80	2,29	MV39	-1,85	2,11
MV15	-4,74	2,18	MV40	-4,80	3,94
MV16	-6,38	1,51	MV41	-3,95	2,76
MV17	-3,22	1,64	MV42	-4,69	3,95
MV18	-2,32	1,45	MV43	-2,99	3,05
MV19	-3,05	1,92	MV44	-3,23	2,33
MV20	-3,09	1,63	MV45	-2,80	1,98
MV21	-6,38	2,31	MV46	-3,67	4,30
MV22	-4,42	0,53	MV47	-2,30	3,03
MV23	-5,44	-2,19	MV48	-1,22	2,15
MV24	-1,60	1,94	MV49	-1,28	2,25
MV25	-3,94	1,94	MV50	-2,01	1,86

Tabella 4 – Misure degli isotopi stabili del carbonio ($\delta^{13}\text{C}$) e dell'ossigeno ($\delta^{18}\text{O}$).

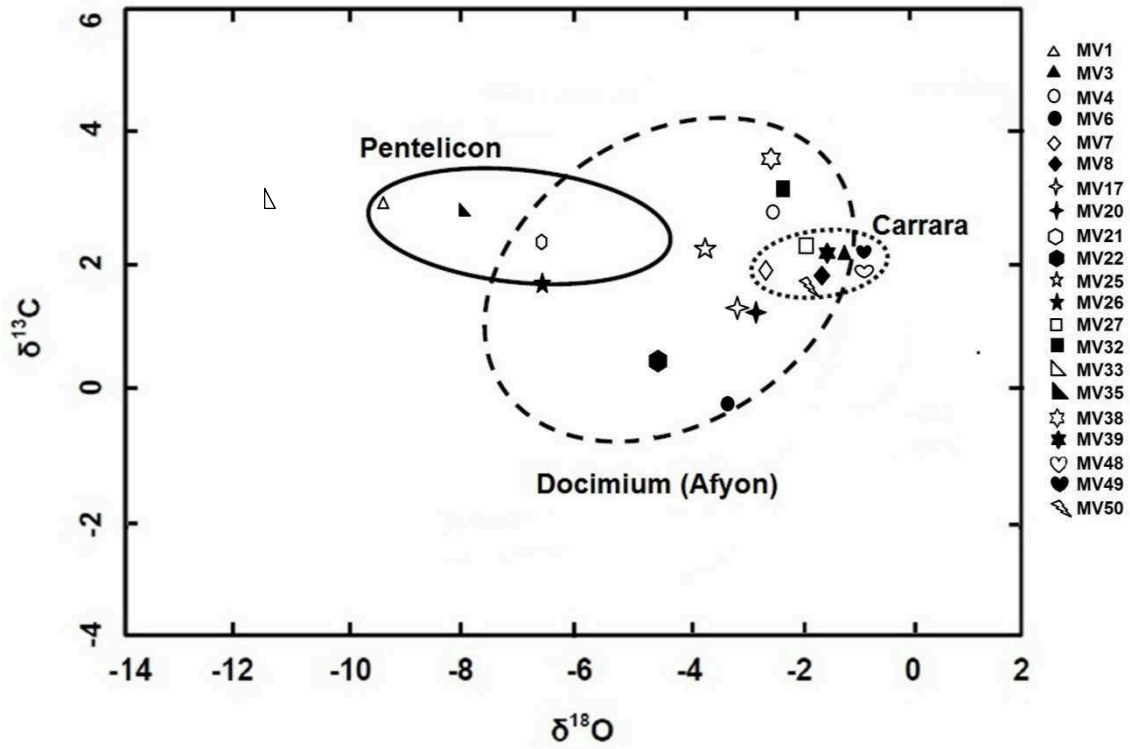


Figura 54 - Diagramma isotopico per i marmi a grana fine dell'area del Mediterraneo, secondo Attanasio et al. (2006).

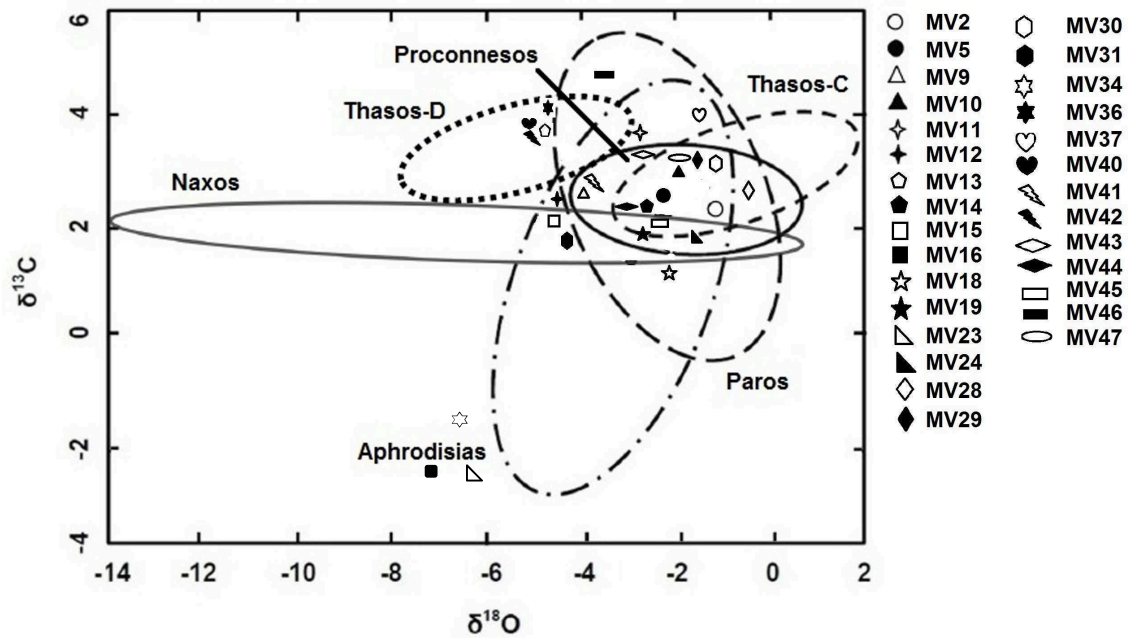


Figura 55 - Diagramma isotopico per i marmi a grana medio-grossa dell'area del Mediterraneo, secondo Attanasio et al. (2006).

Anche in tal caso, data la complessità dei dati tabulati e considerati i campi di sovrapposizione, si riportano le probabili aree di provenienza in una tabella di sintesi (Tabella 5), questa volta però scindendo i dati su base granulometrica, ovverosia marmi a grana fine e marmi a grana medio-grossa secondo i 2 diagrammi proposti da Attanasio et al. (2006).

Campione	Probabili distretti di provenienza secondo $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$		
	Carrara	Docimium (Afyon)	Pentelicon
MV1	/	/	x
MV3	x	x	/
MV4	/	x	/
MV6	/	x	/
MV7	x	x	/
MV8	x	x	/
MV17	/	x	/
MV20	/	x	/
MV21	/	x	x
MV22	/	x	/
MV25	/	x	/
MV26	/	x	x
MV27	x	x	/
MV32	/	x	/
MV33	/	/	/
MV35	/	/	x
MV38	/	x	/
MV39	x	x	/
MV48	x	/	/
MV49	x	/	/
MV50	x	x	/

Note: x. Distretto di provenienza ammissibile; /. Distretto di provenienza non ammissibile

Tabella 5 - Sintesi delle possibili sorgenti di provenienza secondo le misure di $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ rilevate per ciascun campione a grana fine, secondo Attanasio et al. (2006).

Dal grafico di figura 54 e dalla tabella 5 si evince che:

- ♦ I campioni MV4, MV6, MV17, MV20, MV22, MV25, MV32 e MV38 ricadono unicamente nel distretto di Docimium (Afyon).
- ♦ I campioni MV1 e MV35 nel distretto di Pentelicon.
- ♦ I campioni MV48 e MV49 nell'area di Carrara.

- ♦ I campioni MV3, MV7, MV8, MV27, MV39 e MV50 nei distretti di Carrara e Docimium (Afyon).
- ♦ I campioni MV21 e MV26 nei domini di Docimium (Afyon) e Pentelicon.

Campione	Probabili distretti di provenienza secondo $\delta^{13}O$ e $\delta^{18}O$					
	Aphrodisias	Naxos	Paros	Proconnesos (Marmara)	Thasos-C	Thasos-D
MV2	x	/	x	x	x	/
MV5	x	/	x	x	x	/
MV9	x	/	x	x	/	/
MV10	x	/	x	x	x	/
MV11	x	/	x	/	/	/
MV12	x	/	/	/	/	/
MV13	/	/	/	/	/	x
MV14	x	/	x	x	x	/
MV15	x	x	/	/	/	/
MV16	/	/	/	/	/	/
MV18	x	/	x	/	/	/
MV19	x	x	x	x	x	/
MV23	/	/	/	/	/	/
MV24	x	x	x	x	x	/
MV28	/	/	x	x	x	
MV29	x	/	x	x	x	/
MV30	x	/	x	x	x	/
MV31	x	x	/	/	/	/
MV34	/	/	/	/	/	/
MV36	/	/	/	/	/	x
MV37	x	/	x	/	/	/
MV40	/	/	/	/	/	x
MV41	x	/	x	x	/	/
MV42	/	/	/	/	/	x
MV43	x	/	x	x	/	/
MV44	x	/	x	x	x	/
MV45	x	x	x	x	x	/
MV46	/	/	x	/	/	/
MV47	x	/	x	x	x	/

Note: x. Distretto di provenienza ammissibile; /. Distretto di provenienza non ammissibile.

Tabella 6 - Sintesi delle possibili sorgenti di provenienza secondo le misure di $\delta^{13}O$ e $\delta^{18}O$ rilevate per ciascun campione a grana medio-grossa, secondo Attanasio et al. (2006).

Dal grafico di figura 55 e dalla tabella 6 si evince che:

- ♦ I campioni MV2, MV5, MV10, MV14, MV29, MV30, MV44 e MV47 rientrano nelle aree di Aphrodisias, Paros, Proconnesos (Marmara) e Thasos-C.
- ♦ I campioni MV9, MV41 e MV43 ricadono nei distretti di Aphrodisias, Paros e Proconnesos (Marmara).
- ♦ I campioni MV11, MV18 e MV37 in Aphrodisias e Paros.
- ♦ Il campione MV12 in Aphrodisias.
- ♦ I campioni MV15 e MV31 in Aphrodisias e Naxos.
- ♦ I campioni MV19, MV24 e MV45 nelle aree di Aphrodisias, Naxos, Paros, Proconnesos (Marmara) e Thasos-C.
- ♦ Il campione MV46 in Paros.
- ♦ Il campione MV28 in Paros, Proconnesos (Marmara) e Thasos-C.
- ♦ I campioni MV13, MV36, MV40, MV42 ricadono unicamente nel distretto di Thasos-D.

4.3.2, Misura del manganese in traccia

I campioni sono stati sottoposti ad analisi mediante ICP-MS per determinare le concentrazioni di manganese (Mn), tracciante utile per condurre studi di provenienza (Moens et al., 1988).

I campioni in forma solida sono stati disciolti in soluzione (si veda capitolo II) e sottoposti ad analisi

Di seguito, si riportano i valori di manganese misurati e successivamente confrontati con la banca dati esistente in letteratura e trasferiti nel diagramma proposto da Moens et al. (1988) (Figura 54).

Campione	Mn (ppm)	Campione	Mn (ppm)
MV1	114,94	MV26	99,62
MV2	7,29	MV27	9,58
MV3	75,42	MV28	7,34
MV4	45,24	MV29	0,84
MV5	7,66	MV30	7,33
MV6	14,70	MV31	24,60
MV7	58,97	MV32	220,01
MV8	23,06	MV33	1093,80
MV9	22,67	MV34	65,87
MV10	11,26	MV35	73,58
MV11	42,88	MV36	46,35
MV12	9,13	MV37	13,31
MV13	12,68	MV38	9,76
MV14	6,24	MV39	58,44
MV15	24,81	MV40	30,38
MV16	933,94	MV41	15,46
MV17	85,99	MV42	26,97
MV18	4,46	MV43	4,74
MV19	4,72	MV44	7,47
MV20	39,01	MV45	54,36
MV21	12,02	MV46	39,69
MV22	15,85	MV47	7,20
MV23	85,98	MV48	21,95
MV24	7,93	MV49	35,40
MV25	19,11	MV50	17,56

Tabella 7 – Misure di manganese (ppm) rilevate mediante metodologia ICP-MS.

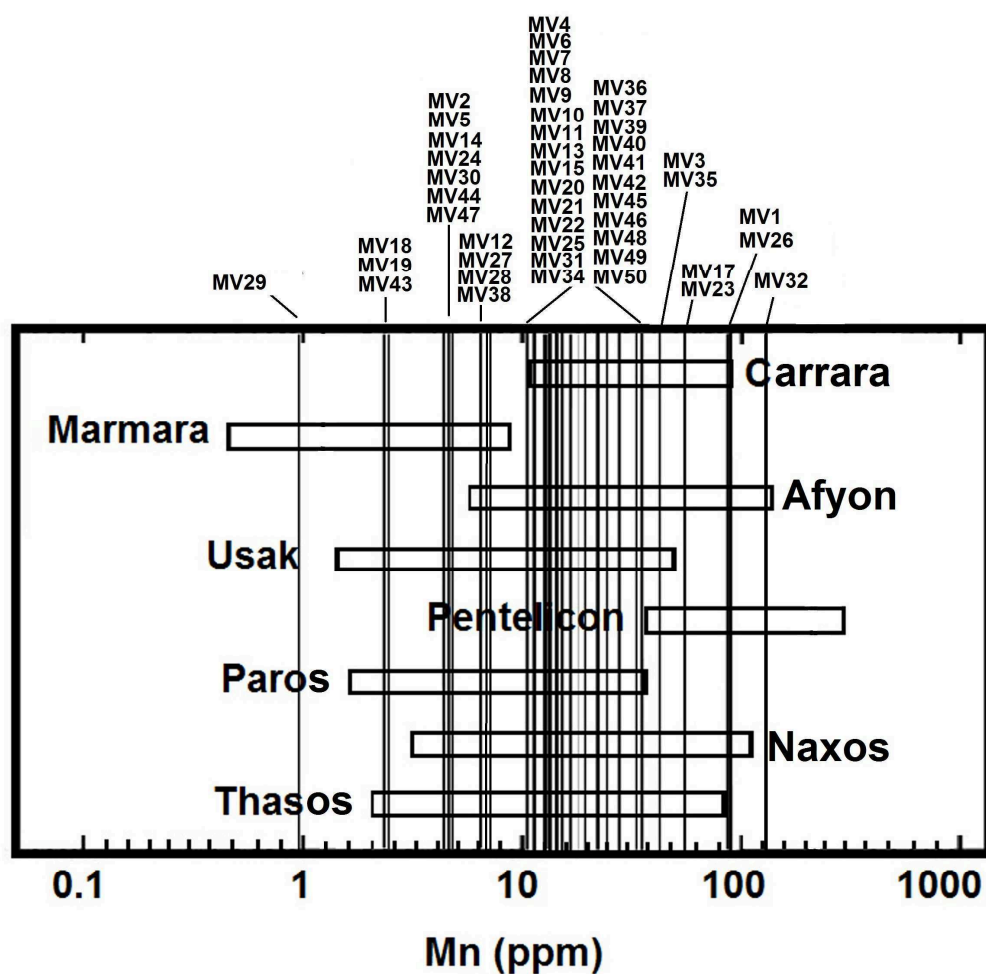


Figura 56 - Diagramma relativo alle concentrazioni di manganese (Mn) per i marmi dell'area del Mediterraneo, secondo Moens et al. (1988).

Nel diagramma di figura 56 non è riportata la cava di Aphrodisias, di fondamentale importanza considerato che, dalle precedenti indagini, diversi campioni sembrano ricadere in tale area.

Pertanto, le concentrazioni di Mn, relative a tale distretto, sono state individuate dopo una mirata ricerca bibliografica e ricadono in un *range* che va dai 2 ai 25 ppm (Attanasio et al., 2013).

Anche in tal caso, data la complessità dei dati misurati e riportati nel diagramma di figura 56, si riporta in una tabella di sintesi dove per ogni campione vengono indicate le probabili aree di provenienza sulla base del contenuto in manganese.

Campione	Probabili distretti di provenienza secondo il contenuto in Mn								
	Aph	Car	Doc	Nax	Pa	Pen	Proc	Th	Us
MV1	/	x	x	x	/	x	/	/	/
MV2	x	/	/	x	x	/	x	x	x
MV3	/	x	x	x	/	x	/	x	x
MV4	/	x	x	x	x	/	/	x	x
MV5	x	/	/	x	x	/	x	x	x
MV6	x	x	x	x	x	/	/	x	x
MV7	/	x	x	x	x	/	/	x	x
MV8	x	x	x	x	x	/	/	x	x
MV9	x	x	x	x	x	/	/	x	x
MV10	x	x	x	x	x	x	/	x	x
MV11	/	x	x	x	x	/	/	x	x
MV12	x	/	x	x	x	/	x	x	x
MV13	x	x	x	x	x	x	/	x	x
MV14	x	/	/	x	x	/	x	x	x
MV15	x	x	x	x	x	/	/	x	x
MV16	/	/	/	/	/	/	/	/	/
MV17	/	x	x	x	/	x	/	/	x
MV18	x	/	/	/	x	/	x	x	x
MV19	x	/	/	/	x	/	x	x	x
MV20		x	x	x	x	/	/	x	x
MV21	x	x	x	x	x	/	/	x	x
MV22	x	x	x	x	x	/	/	x	x
MV23	/	x	x	x	/	x	/	/	x
MV24	x	/	/	x	x	/	x	x	x
MV25	x	x	x	x	x	/	/	x	x
MV26	/	x	x	x	/	x	/	/	/
MV27	x	/	x	x	x	/	x	x	x
MV28	x	/	x	x	x	/	x	x	x
MV29	/	/	/	/	/	/	x	/	/
MV30	x	/	/	x	x	/	x	x	x
MV31	x	x	x	x	x	/	/	x	x
MV32	/	/	x	/	/	x	/	/	/
MV33	/	/	/	/	/	/	/	/	/
MV34	/	x	x	x	x	/	/	x	x
MV35	/	x	x	x	/	x	/	x	x
MV36	/	x	x	x	x	/	/	x	x
MV37	x	x	x	x	x	/	/	x	x
MV38	x	/	x	x	x	/	x	x	x
MV39	/	x	x	x	x	/	/	x	x
MV40	/	x	x	x	x	/	/	x	x
MV41	x	x	x	x	x	/	/	x	x
MV42	/	x	x	x	x	/	/	x	x
MV43	x	/	/	/	x	/	x	x	x
MV44	x	/	/	x	x	/	x	x	x
MV45	/	x	x	x	x	/	/	x	x
MV46	/	x	x	x	x	/	/	x	x
MV47	x	/	/	x	x	/	x	x	x
MV48	x	x	x	x	x	/	/	x	x
MV49	/	x	x	x	x	/	/	x	x
MV50	x	x	x	x	x	/	/	x	x

Note: Aph. Aphrodisias; Car. Carrara; Doc. Docimium (Afyon); Nax. Naxos; Pa. Paros; Pen. Pentelicon; Proc. Proconnes (Marmara); Th. Thasos; Us. Usak; x. Distretto di provenienza ammissibile; /. Distretto di provenienza non ammissibile.

Tabella 8 - Sintesi delle possibili sorgenti di provenienza secondo le misure di Mn rilevate per ciascun campione, secondo Moens et al., 1988.

Si evince che:

- ♦ I campioni MV1 e MV26 rientrano nei distretti di Carrara, Docimium (Afyon), Naxos e Pentelicon.
- ♦ I campioni MV2, M5V, MV14, MV24, MV30, MV44 e MV47 in Aphrodisias, Proconnesos (Marmara), Naxos, Paros, Thasos e Usak.
- ♦ I campioni MV3 e MV35 in Carrara, Docimium (Afyon), Naxos, Pentelicon, Thasos e Usak.
- ♦ I campioni MV4, MV7, MV11, MV20, MV24, MV31, MV34, MV35, MV36, MV39, MV40, MV42, MV45, MV46 e MV49 in Carrara, Docimium (Afyon), Naxos, Paros, Thasos e Usak.
- ♦ I campioni MV6, MV8, MV9, MV10, MV13, MV15, MV21, MV22, MV25, MV37, MV41, MV47, MV48 e MV50 in Aphrodisias, Carrara, Docimium (Afyon), Naxos, Paros, Thasos e Usak.
- ♦ I campioni MV17 e MV23 in Carrara, Docimium (Afyon), Naxos, Pentelicon, Thasos.
- ♦ I campioni MV18, MV19 e MV43 in Aphrodisias, Paros, Proconnesos (Marmara), Thasos e Usak.
- ♦ Il campione MV29 in Proconnesos (Marmara).
- ♦ Il campione MV32 in Docimium (Afyon) e Pentelicon.
- ♦ I campioni MV12, MV27, MV28 e MV38 in Aphrodisias, Docimium (Afyon) (Afyon), Naxos, Paros, Proconnesos (Marmara), Thasos e Usak.
- ♦ I campioni MV16 e MV33 mostrano concentrazioni che fuoriescono dai possibili distretti di cava.

4.4. Analisi delle fasi mineralogiche mediante SEM/EDS

La presenza di alcuni minerali accessori piuttosto che altri consente di distinguere tra le diverse cave antiche, laddove le precedenti indagini non conducano a risultati attendibili. I minerali accessori vengono riconosciuti normalmente tramite microscopia ottica in luce polarizzata (POM).

Tuttavia, essi sono frequentemente molto piccoli oltre che rari; difatti, in una sezione sottile possono trovarsi solo pochissimi cristalli tali da non permettere un affidabile riconoscimento tramite suddetta metodologia.

Pertanto, ai fini di un'identificazione attendibile si sottopone la sezione ad analisi mediante microscopio elettronico a scansione (SEM) connesso a microanalisi (EDS) per un riconoscimento univoco delle fasi accessorie.

La frazione non carbonatica riconosciuta si confronta in seguito con i dati riportati in letteratura (Capedri & Venturelli, 2004; Capedri et al., 2004).

Tutte le fasi accessorie identificate mediante metodologia SEM-EDS sono riportate in tabella 9; inoltre, alcune immagini al SEM e relativi spettri EDS si riportano in figura 57.

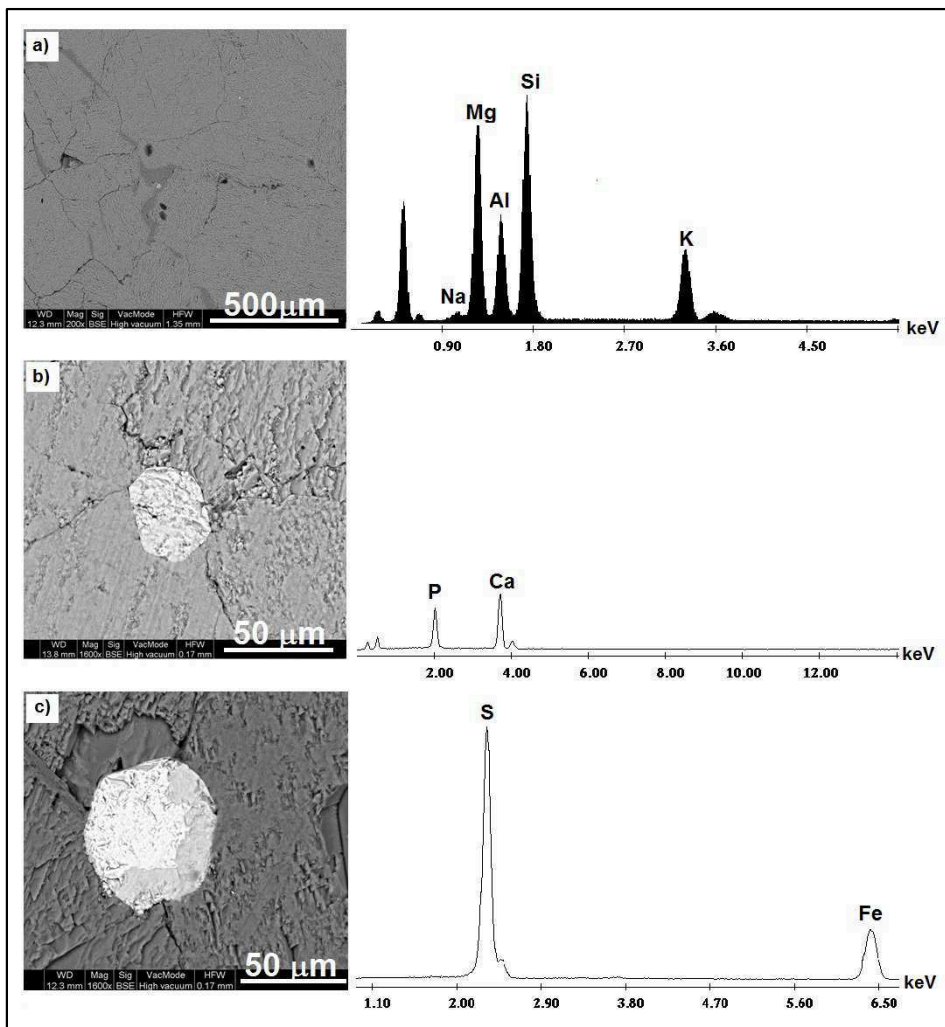


Figura 57 - Immagini SEM e relativi spettri EDS di alcuni minerali accessori identificati; a) Flogopite; b) Apatite; c) Solfuro di ferro.

Campione	Distribuzione dei minerali accessori						
	Ap	Fe-su	Fe-ox	Ti-ox	Ms	Ph	Qtz
MV1	+++	/	/	+++	+	/	+++
MV2	+	++	/	/	/	+++	+
MV3	+++	/	/	/	+++	++	+
MV4	+++	/	/	/	+++	/	++
MV5	++	+++	/	/	/	++	+
MV6	+++	/	/	/	+++	/	+
MV7	++	/	/	/	+++	/	+
MV8	++	+++	/	/	/	/	+
MV9	++	/	/	/	/	/	++
MV10	+++	/	/	/	/	/	+
MV11	++	/	/	/	/	/	+
MV12	++	/	/	+++	/	/	+
MV13	/	/	/	/	/	/	/
MV14	++	/	/	/	/	/	+
MV15	++	/	/	+++	/	/	++
MV16	/	/	++	+	++	/	+
MV17	++	/	/	/	+++	/	+
MV18	+++	/	/	/	/	/	/
MV19	+++	/	/	/	/	/	/
MV20	++	/	/	/	++	/	+
MV21	+++	/	/	/	+++	/	+
MV22	+++	/	/	/	++	/	++
MV23	+	/	/	/	++	/	++
MV24	++	+++	/	/	/	+++	++
MV25	/	/	/	/	/	/	+
MV26	+++	/	/	+++	/	/	+++
MV27	++	/	/	/	+++	/	+
MV28	+++	/	/	/	/	/	+
MV29	+	++	/	/	/	++	+
MV30	++	+++	/	/	/	+++	+
MV31	+++	/	/	+++	/	/	+
MV32	+++	/	/	/	++	/	+
MV33	++	/	/	/	+	+	+
MV34	+	/	+	/	++	+	+
MV35	+++	/	/	+++	+	/	++
MV36	/	/	/	/	/	/	/
MV37	++	/	/	/	/	/	+
MV38	+++	/	/	/	+++	/	++
MV39	++	/	/	/	++	/	+
MV40	/	/	/	/	/	/	/
MV41	+++	/	/	+++	/	/	+++
MV42	/	/	/	/	/	/	/
MV43	+++	/	+	/	/	/	+
MV44	++	++	/	/	/	++	+
MV45	++	/	/	/	/	/	++
MV46	+++	/	/	/	/	/	/
MV47	+	++	/	/	++	++	+++
MV48	+++	++	/	/	/	/	+
MV49	+++	+++	/	/	/	/	++
MV50	+++	/	/	/	++	/	/

Note: Ap. Apatite; Fe-su. Solfuro di ferro; Fe-ox. Ossido di ferro; Ti-ox, Ossido di titanio; Ms. Muscovite; Ph. Flogopite (Phlogopite); Pa. Paragonite; Qtz. Quarzo; +++. abbondante; ++. medio; +. scarso; /. non presente.

Tabella 9 – Fasi accessorie identificate mediante metodologia SEM-EDS

4.5. Discussione dei dati

Sulla base delle indagini svolte, la discriminazione finale dei campioni per attribuirne la provenienza, è stata fatta seguendo lo schema riportato in figura 58.

Dal medesimo schema, si evince che il punto di partenza per determinare la provenienza dei reperti archeologici oggetto di studio è stata la misura del *maximum grain size* (MGS). Questo parametro, come dimostrato da dati di letteratura, consente di ottenere una prima selezione circa le possibili sorgenti d'origine dei campioni (Moens et al., 1988).

A partire da questo dato preliminare, sono state effettuate le misure isotopiche e trasferite nei 2 grafici proposti da Attanasio et al. (2006), di cui uno attinente ai marmi a grana fine e l'altro ai marmi a grana medio-grossa. Queste misure, in particolare, hanno consentito una selezione più accurata, restringendo per ciascun campione i possibili distretti di appartenenza.

Si è proseguito analogamente con le concentrazioni di manganese (Mn) (Moens et al., 1988) e valutando anche la presenza di minerali accessori (Capedri et al., 2004; Capedri & Venturelli, 2004), fino al raggiungimento di un dato attendibile.

Ai fini di una discussione più chiara i campioni sono stati raggruppati, laddove possibile, in base alle affinità riscontrate durante le indagini.

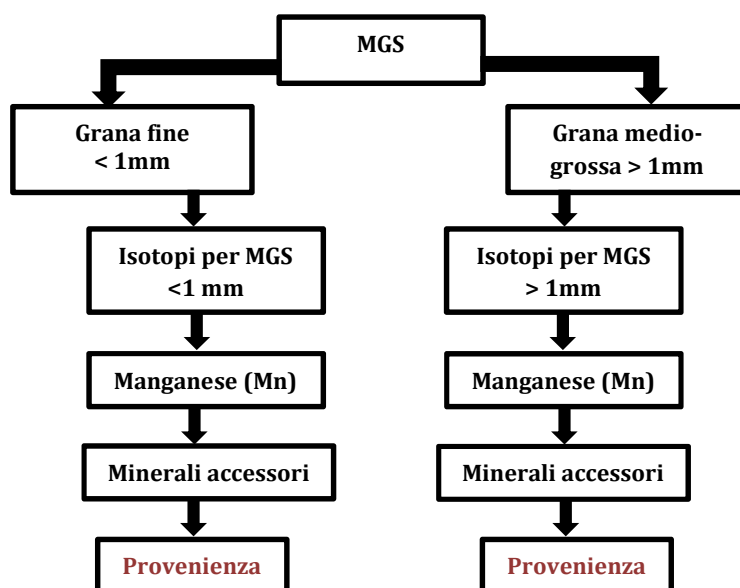


Figura 58 – Rappresentazione schematica delle modalità di discriminazione tra i campioni per attribuirne la provenienza.

Dall'approccio multi-metodico si è evinto quanto segue:

- ♦ I campioni MV1, MV26, MV35 sono marmi a grana fine a composizione calcitica. In particolare, le proprietà tessiturali suggeriscono Aphrodisias, Carrara, Docimium (Afyon), Paros-1, Paros-2(3) e Pentelicon come le più probabili sorgenti di provenienza dei campioni MV1 e MV35, mentre indicano Aphrodisias, Carrara, Docimium (Afyon) e Pentelicon come possibili sorgenti del campione MV26, in accordo al diagramma proposto da Gorgoni et al. (2002) (Figura 51). Tuttavia, le misure geochemiche hanno consentito di escludere molte delle suddette cave e in particolare, dai dati degli isotopi stabili, trasferiti nel diagramma proposto da Attanasio et al. (2006) (Figura 54), i campioni MV1 e MV35 rientrano unicamente nel dominio di Pentelicon, mentre per il campione MV26 le probabili aree di provenienza possono essere i distretti di Docimium (Afyon) e Pentelicon. Inoltre, anche i risultati del contenuto in manganese mostrano affinità con i risultati ottenuti dai dati isotopici, confermando suddette cave come possibili aree di provenienza (Moens et al., 1988) (Figura 56). Le indagini sui minerali accessori confermano quanto dedotto sulla base dei dati geochemici per i campioni MV1 e MV35 e forniscono dati discriminanti e decisivi per l'attribuzione della provenienza del campione MV26, infatti, l'abbondanza di taluni minerali, identificati in tutti e tre i campioni, in particolare ossidi di titanio in concomitanza a cristalli di apatite e quarzo sono, secondo letteratura, minerali tipici dell'area estrattiva di Pentelicon (Capedri et al., 2004) (Tabella 9). Inoltre, l'ossido di titanio risulta totalmente assente in Docimium (Afyon) per cui tale cava può essere definitivamente esclusa tra le possibili provenienze del campione MV26. In conclusione è stato possibile assegnare la provenienza dei campioni MV1, MV26, MV35 dalla cava greca di Pentelicon.
- ♦ I campioni MV3, MV8, MV27, MV39, MV48, MV49, MV50 sono anch'essi marmi a grana fine, con composizione calcitica. Per quanto concerne il campione MV8, in base ai caratteri tessiturali, esso mostra affinità con il

solo distretto di Carrara; diversamente, i campioni MV27, MV39 e MV49 mostrano similarità tessiturali con le cave di Aphrodisias, Carrara, Docimium (Afyon) e Pentelicon e, in ultimo, i campioni MV3, MV48 e MV50 mostrano tessiture comuni alle aree di Aphrodisias, Carrara, Docimium (Afyon), Paros-1, Paros-2(3) e Pentelicon (Gorgoni et al., 2002) (Figura 51). Le misure isotopiche sono state abbastanza risolutive poiché nel diagramma proposto da Attanasio et al. (2006) (Figura 54), per quanto concerne i campioni MV48 e MV49, esse ricadono inequivocabilmente nel distretto di Carrara; per quel che riguarda i campioni MV3, MV8, MV27, MV39 e MV50 invece, le probabili sorgenti di cava sono sia Carrara che Docimium (Afyon). Tuttavia, per il campione MV8 la cava di Docimium (Afyon) è stata esclusa in quanto non conforme ai caratteri tessiturali, difatti, già le misure di MGS conducono alla sola area di Carrara. Per tutti i suddetti campioni si è proseguito con le successive indagini che, sia nelle concentrazioni di manganese rilevate (Moens et al., 1988) (Figura 56) che nei minerali accessori riconosciuti (Tabella 9), trovano affinità con la cava di Carrara. In particolare, circa i minerali accessori, sono stati identificati solfuri di ferro che, secondo letteratura, sono caratteristici dei domini carraresi e atipici delle aree di Docimium (Afyon). Inoltre, anche la presenza di cristalli di apatite con dimensioni inferiori a 40 μm , quarzo e muscovite possono essere attribuite al dominio di Carrara (Capedri et al., 2004). In conclusione, Carrara è la più probabile area di provenienza per i campioni MV3, MV8, MV27, MV39, MV48, MV49, MV50.

- ♦ I campioni MV4, MV6, MV17, MV20, MV21, MV22, MV25, MV32 e MV38 sono marmi a grana fine e composizione calcitica. In dettaglio, in funzione dei caratteri tessiturali, i campioni MV21 e MV22 mostrano similarità con i distretti di Carrara e Docimium (Afyon); diversamente, i campioni MV7, MV17, MV20, MV25 e MV32 mostrano tessiture simili ai distretti di Aphrodisias, Carrara, Docimium (Afyon) e Pentelicon e, in ultimo, i campioni MV4, MV6 e MV38 mostrano somiglianze con le cave di

Aphrodisias, Carrara, Docimium (Afyon), Pentelicon, Paros-1 e Paros-2(3) (Gorgoni et al., 2002) (Figura 51).

Per i campioni MV4, MV6, MV17, MV20, MV22, MV25, MV32 e MV38 dalle misure isotopiche il campo di selezione si restringe notevolmente nella sola area di Docimium (Afyon) (Attanasio et al., 2006) (Figura 54). Anche le concentrazioni rilevate sul manganese mostrano valori che rientrano nel *range* della suddetta cava turca (Moens et al., 1988) (Figura 56). A confermare i dati sono stati i minerali accessori identificati, quali muscovite e apatite in cristalli di piccolissime dimensioni, inferiori a 30 μm , tipici delle aree estrattive del marmo di Docimium (Afyon) (Tabella 9).

Per quanto riguarda il campione MV21, le misure isotopiche riconducono a Docimium (Afyon) e Pentelicon come possibili aree di provenienza. Quest'ultima sorgente, tuttavia, sia per MGS che per concentrazioni di manganese è esclusa ulteriormente dal campo delle probabili aree di appartenenza (Moens et al., 1988), per cui, Docimium (Afyon) è la sorgente d'origine più apprezzabile per il campione MV21. Questa provenienza è inoltre confermata dalla presenza di cristalli di apatite e muscovite in dimensioni prossime a 25 μm , tipici dei marmi di Docimium (Afyon). In ultimo, il campione MV7 trova affinità con i settori di Carrara e Docimium (Afyon), come confermato dalle concentrazioni di manganese. Solo i minerali accessori e in particolare il riconoscimento di quarzo in concomitanza ai cristalli di apatite di piccolissime dimensioni hanno reso possibile escludere la cava di Carrara per il campione MV7 (Capedri et al., 2004).

In conclusione per i campioni MV4, MV6, MV17, MV20, MV21, MV22, MV25, MV32 e MV38 la sorgente di provenienza più probabile è la cava di Docimium (Afyon).

- ♦ I campioni MV13, MV36, MV40 e MV42 sono marmi a grana medio-grossa e composizione puramente dolomitica. In particolare, in funzione dei caratteri tessiturali tutti i suddetti campioni mostrano affinità con le aree di Aphrodisias, Naxos, Paros-2(3), Proconnesos (Marmara) e Thasos-2;

inoltre il campione MV13 mostra similarità anche col dominio di Thasos-3 e il campione MV42 con quelli di Paros-4 e Thasos-3 (Gorgoni et al., 2002)(Figura 51).

Le misure isotopiche sono state abbastanza risolutive consentendo di escludere molte delle suddette cave; infatti, i campioni ricadono tutti nel distretto greco di Thasos-D (Attanasio et al. 2006) (Figura 55). Il dato trova conferma oltre che nelle misure di manganese (Moens et al., 1988) (Figura 56), anche nella composizione mineralogica dei campioni che come dimostrato dall'analisi diffrattometrica hanno composizione dolomitica. La cava di Thasos-D, infatti, rappresenta il solo distretto dolomitico tra le cave thasiane. Per quanto riguarda i minerali accessori non è stata identificata alcuna fase.

- ♦ I campioni MV12, MV15, MV31 e MV41 sono marmi a grana medio-grossa e composizione calcitica. In dettaglio, in relazione ai caratteri tessiturali, essi mostrano affinità con le aree di Aphrodisias, Docimium (Afyon), Paros-1, Paros-2(3), Paros-4, Proconnesos (Marmara), Thasos-2 e Thasos-3; in aggiunta, il campione MV15 mostra similarità con le tessiture del distretto di Naxos (Gorgoni et al., 2002) (Figura 51).

Dalle misure degli isotopi i probabili distretti di provenienza si restringono tra le cave di Aphrodisias e Naxos per i campioni MV15 e MV31, unicamente Aphrodisias per il campione MV12 e Aphrodisia, Paros e Proconnesos (Marmara) per il campione MV41 (Figura 55). Le misure di manganese confermano tutti i dati ed escludono ulteriormente la cava di Proconnesos (Marmara) per il campione MV41 (Moens et al., 1988) (Figura 56).

I minerali accessori hanno fornito le informazioni decisive per attribuire ai campioni la provenienza (Tabella 9); infatti, l'identificazione in tutti i campioni di cristalli di paragonite che sono, secondo letteratura, minerali tipici dell'area estrattiva di Aphrodisias (Capedri et al., 2004) hanno escluso le probabili altre cave. In aggiunta, anche la presenza di cristalli di muscovite, quarzo e apatite permettono di stabilire che Aphrodisias sia il distretto più probabile per i campioni MV12, MV15, MV31 e MV41.

- ♦ I campioni MV2, MV5, MV24, MV29, MV30, MV44 e MV47 sono marmi a grana medio-grossa e composizione dominante calcitica. In particolare, dai parametri tessiturali, si evince che tutti mostrano affinità con i distretti estrattivi di Aphrodisias, Naxos, Paros-2(3), Proconnesos (Marmara) e Thasos-2; in aggiunta il campione MV30 mostra similarità anche con i distretti di Paros-1, Paros-4 e Thasos-3 e, in ultimo, i campioni MV2, MV5, MV24, MV44 e MV47 mostrano tessiture comuni alle cave di Paros-4 e Thasos-3. (Gorgoni et al., 2002) (Figura 51). Una maggiore discriminazione si ha con le misure degli isotopi stabili che, secondo Attanasio et al. (2006), (Figura 55) riconducono ai distretti di Aphrodisias, Paros, Proconnesos (Marmara) e Thasos-C. Dalle misure di manganese per il campione MV29 si escludono le cave di Aphrodisias, Paros e Thasos lasciando come unica sorgente possibile il distretto di Proconnesos (Marmara). Le concentrazioni di manganese dei campioni MV24, MV44, MV29 e MV30, confermano le ipotesi di provenienza avanzate sulla base delle misure isotopiche (Moens et al., 1988) (Figura 56). Pertanto, anche in tal caso, l'identificazione delle fasi accessorie si è dimostrata essenziale, infatti, l'apatite di piccole dimensioni (circa 40 μm), i solfuri di ferro, e l'abbondanza di plogopite (minerale non comune a molte cave) (Capedri et al., 2004) (Tabella 9), confermano la cava di Proconnesos (Marmara) quale più probabile area di provenienza dei campioni MV2, MV5, MV24, MV29, MV30, MV44 e MV47. A confermare tale dato sono anche i parametri minero-petrografici e in particolare la tessitura *a Malta* che accomuna tutti i campioni e che è tipica dei marmi del Proconnesio.

- ♦ I campioni MV9, MV10, MV11, MV14, MV18, MV19, MV28, MV37, MV45 e MV46 sono marmi a grana medio-grossa e composizione calcitica. In particolare, in relazione ai caratteri tessiturali, suddetti campioni mostrano tutti affinità con le aree estrattive di Aphrodisias, Naxos, Paros-2(3), Paros-4, Proconnesos (Marmara), Thasos-2 e Thasos-3. Inoltre, il campione MV28 mostra caratteri tessiturali comuni anche al distretto di Paros-1 e, in ultimo,

i campioni MV10 e MV14 mostrano tessiture analoghe anche alle aree di Docimium (Afyon) e Paros-1 (Gorgoni et al., 2002) (Figura 51). Dalle misure degli isotopi (Attanasio et al., 2006) (Figura 55) e dalle concentrazioni di manganese (Moens et al., 1988) (Figura 56), il campo delle probabili aree di provenienza si restringe notevolmente; tuttavia solo per il campione MV46 i dati indicano Paros come unica sorgente di provenienza. Tale dato, tra l'altro, trova conferma anche nell'identificazione delle fasi accessorie e in particolare nella presenza di abbondanti cristalli di apatite con dimensioni prossime a 50 μm tipiche di suddetta cava (Capedri et al., 2004) (Tabella 9). Anche per i restanti campioni si è proseguito con lo studio delle concentrazioni di manganese e col riconoscimento di fasi accessorie, riscontrando parametri geochimici e minero-petrografici affini alla cava di Paros. In ultimo, alcuni caratteri tessiturali comuni a tutti i campioni, quali aspetto limpido, particolare luminosità, trasparenza, bordi interconnessi e curvilinei (Attanasio et al., 2006) hanno consentito di indicare Paros come il più probabile sito di provenienza dei campioni MV9, MV10, MV11, MV14, MV18, MV19, MV28, MV37, MV45 e MV46 .

- ◆ Per i campioni MV16, MV23, MV33, MV34 e MV43 non è stato possibile attribuire la provenienza; essi presentano misure non confrontabili con i dati di letteratura. In particolare, i campioni MV16 e MV33, mostrano concentrazioni di manganese e misure isotopiche che non rientrano nei *range* composizionali dei possibili distretti di cava riportati in letteratura (Gorgoni et al., 2002; Attanasio et al., 2006); per quanto concerne i campioni MV23 e MV34, invece, ci sono evidenti discordanze tra le misure isotopiche e le concentrazioni di manganese che non consentono di raggiungere un risultato univoco (Gorgoni et al., 2002; Attanasio et al., 2006). In ultimo, il campione MV43, che dai caratteri tessiturali mostra un MGS di 6 mm, caratteristico esclusivamente della cava di Naxos (Gorgoni et al., 2002), non mostra affinità con quest'ultima area estrattiva in alcun'altra indagine svolta.

4.6. Considerazioni conclusive

I risultati ottenuti mostrano che differenti marmi pregiati provenienti da diversi siti del Mediterraneo sono stati utilizzati per la realizzazione di elementi architettonici della *Villa con ingresso a protiro*, quali in particolare i rivestimenti pavimentali, confermando così l'importanza del sito archeologico.

In particolare, il confronto con i dati della letteratura riguardanti i principali marmi classici del Mediterraneo hanno permesso di identificare ben 7 sorgenti di provenienza.

Per alcuni campioni non è stato possibile conseguire un dato attendibile; probabilmente la poca rappresentatività dei campioni o l'eventuale presenza di porzioni alterate sono i fattori che hanno potuto incidere negativamente sulle indagini.

I risultati per singolo campione sono sintetizzati nella seguente tabella (Tabella 10).

Campione	Provenienza	Campione	Provenienza
MV1	Pentelicon	MV26	Pentelicon
MV2	Proconnesos (Marmara)	MV27	Carrara
MV3	Carrara	MV28	Paros
MV4	Docimium (Afyon)	MV29	Proconnesos (Marmara)
MV5	Proconnesos (Marmara)	MV30	Proconnesos (Marmara)
MV6	Docimium (Afyon)	MV31	Aphrodisias
MV7	Docimium (Afyon)	MV32	Docimium (Afyon)
MV8	Carrara	MV33	/
MV9	Paros	MV34	/
MV10	Paros	MV35	Pentelicon
MV11	Paros	MV36	Thasos-D
MV12	Aphrodisias	MV37	Paros
MV13	Thasos-D	MV38	Docimium (Afyon)
MV14	Paros	MV39	Carrara
MV15	Aphrodisias	MV40	Thasos-D
MV16	/	MV41	Aphrodisias
MV17	Docimium (Afyon)	MV42	Thasos-D
MV18	Paros	MV43	/
MV19	Paros	MV44	Proconnesos (Marmara)
MV20	Docimium (Afyon)	MV45	Paros
MV21	Docimium (Afyon)	MV46	Paros
MV22	Docimium (Afyon)	MV47	Proconnesos (Marmara)
MV23	/	MV48	Carrara
MV24	Proconnesos (Marmara)	MV49	Carrara
MV25	Docimium (Afyon)	MV50	Carrara

Tabella 10 – Sintesi delle aree di provenienza dei 50 reperti marmorei studiati.

IL DEGRADO DI MATERIALI LAPIDEI IN AMBIENTE MARINO

5.1. Prefazione

Negli ultimi decenni, incentrare la ricerca scientifica nello studio di forme di alterazione e/o degrado di strutture sommerse, ha fornito basi e strumenti per la conoscenza, la tutela e la valorizzazione di manufatti e siti archeologici individuati nei fondali marini, che altrimenti avrebbero subito un processo di degrado irreversibile, rischiando di andare distrutti. Diversi sono, infatti, i tratti costieri lungo la nostra penisola, in cui la concentrazione di relitti e aree archeologiche sommerse è risultata particolarmente elevata sia per ragioni geologiche che storico-geografiche: perché crocevia di passaggi e rotte commerciali, perché più esposte alle intemperie, perché densamente popolate in epoca antica o altresì perché continui teatri di battaglie.

Chiaramente, indipendentemente dalle zone di rinvenimento e dalle epoche di appartenenza, tali reperti e/o siti archeologici possono manifestare stati conservativi e forme di deterioramento variabili, che si diversificano in relazione all'azione simultanea di attività biologica e fattori ambientali estrinseci.

Pertanto, solo un'adeguata conoscenza e uno studio dettagliato di tutte quelle manifestazioni, biotiche e abiotiche, che inducono verso la totale perdita del bene archeologico sommerso, possono incrementare gli attuali esigui dati di letteratura

e fornire basi per futuri interventi che mirino alla tutela e alla salvaguardia di beni di provenienza marina.

5.2. Generalità sul biodeterioramento in ambiente marino

Nell'accezione più comune il termine biodeterioramento implica *l'insieme dei processi di natura fisica e/o chimica di alterazione dei materiali, indotti dalla crescita e conseguente colonizzazione di microrganismi*. Un fenomeno piuttosto complesso in cui, il manifestarsi di organismi viventi su opere e manufatti realizzati dall'uomo compromette, in sinergia con altri fattori ambientali, la funzionalità, l'integrità e la leggibilità dei medesimi (Caneva et al., 2005).

L'*habitat* marino ritrae un vero contesto di vita naturale, il più vasto ecosistema del pianeta Terra, che incorpora l'ambiente (biotopo) e gli esseri viventi (biocenosi) che in esso vivono, con tutte le relazioni e le reciproche influenze. Fattori del biodeterioramento in ambiente subacqueo, come in quello aereo, sono definiti biodeteriogeni: organismi vegetali e animali, resistenti anche ai domini più estremi con una versatilità metabolica estremamente ampia e diversificata. Sono proprio le loro attività vitali tra le principali cause di degrado che concorrono al deterioramento di manufatti inorganici e non. La presenza sui materiali di siffatti organismi è ritenuta del tutto normale e, in proporzioni limitate, il fenomeno non è dannoso. Tuttavia, laddove le condizioni esterne, accludendo il fattore tempo, siano ampiamente favorevoli alla loro proliferazione, divengono l'elemento chiave per l'insorgere del danno: possono insediarsi e colonizzare qualunque substrato, spesso utilizzandolo come fonte chimica e di energia, arrecando talvolta danni estesi ed irreversibili (Caneva, 2005).

La colonizzazione, tuttavia, non è universalmente nociva; sussistono casi in cui la presenza di biomassa sui manufatti volge a potenziarne la conservazione (effetto bioprotettivo) (Ricci et al., 2009; Aloise et al., 2013).

Date queste premesse, si evince che i fenomeni di alterazione dei materiali variano repentinamente e sono strettamente connessi sia alla natura chimico-fisica del substrato intaccato, sia all'ambiente circostante. Sussiste, difatti, un particolare sistema d'interrelazioni fra organismo-substrato-ambiente che permette di

comprendere la genesi, lo sviluppo e le peculiarità dei fenomeni di alterazione dei materiali e, quindi, anche le strategie ideali per prevenirne il degrado o ripararne il danno.

5.3. Biodeterioramento di materiali di natura carbonatica in ambiente marino

Il biodeterioramento di strutture e manufatti sommersi, pur interessando una vasta gamma di materiali (legno, metallo, lapidei naturali e artificiali, plastica ecc.) vedrà, in questo studio, focalizzare l'attenzione sull'evoluzione della biomassa, operata da macro- e microrganismi, su superfici lapidee e nello specifico su manufatti di natura carbonatica.

Il biodeterioramento di materiali carbonatici è meglio conosciuto come fenomeno di «bioerosione», ossia di corrosione dei substrati; si tratta di un tipo di degrado attivato da colonizzazioni «epilitiche» ed «endolitiche» di taluni organismi animali e vegetali (Cianobatteri, Alghe, Poriferi, Bivalvi, Policheti, Balani, ecc.) che determinano un processo di impoverimento e distruzione parziale o totale del substrato, generato dalle loro attività plurime e diversificate: escavazione, perforazione, corrosione e abrasione (Golubic et al., 1975; Golubic et al., 1980; Golubic et al., 2003; Golubic et al., 2005; Davidde et al., 2009; Ricci et al., 2009).

Forti testimonianze in merito, si hanno negli studi del biologo croato Stjepko Golubic - tra i primi a cimentarsi nei fenomeni di bioerosione su superfici carbonatiche - dai cui studi emerge chiaramente che gli organismi, particolarmente quelli che svolgono attività endolitica, penetrano nella roccia scavando cavità e/o tunnel attraverso processi chimico-fisici e dunque, sono essi stessi gli artefici degli spazi in cui giacciono e si riproducono. Questi processi, che si instaurano analogamente sui substrati biogenici di natura carbonatica (Posidonia oceanica, fondi a Maerl, coralligeno, tegrùe, coralli profondi, ecc.) e sui substrati rocciosi calcarei che plasmano i fondali marini naturali (Golubic et al., 1970; Golubic et al., 1984; Tribollet & Golubic, 2005), lasciano desumere che la bioerosione è tra le forme più aggressive e devastanti di deterioramento su materiali lapidei sommersi di suddetta natura (Ricci et al., 2009; Aloise et al., 2013; Ricci et al., 2013).

Date queste premesse, appare ancor più evidente che, il fenomeno del degrado in ambiente acquatico, dove le variabili che concorrono sono plurime e mutevoli (tipologia di substrato, torbidità delle acque, luce, temperatura, disponibilità di ossigeno, ecc.), costituisce un'argomentazione alquanto complessa, ricca di contenuti che abbracciano le disparate forme di danno a cui un qualsivoglia materiale è inevitabilmente soggetto durante la sua permanenza in ambiente marino (Caneva et al., 2005; Petriaggi & Davidde, 2007).

In particolare, lo sviluppo di forme biologiche su materiali carbonatici può causare tipologie di danno riconducibili a 3 classi distinte:

- ◆ Danno strutturale;
- ◆ Danno funzionale;
- ◆ Danno estetico.

Queste sono intrinsecamente dipendenti dai processi fisico-meccanici e chimici, dovuti all'azione delle diverse specie che, il più delle volte, si sviluppano simultaneamente nonostante possa sussistere la prevalenza degli uni o degli altri a seconda del tipo di substrato, biocenosi e delle condizioni ambientali.

Gli agenti biologici, infatti, possono innescare entrambi i processi; però, se da un lato i meccanismi di degrado chimico producono per lo più un impoverimento del substrato (decomposizione, trasformazione), dall'altro, le interazioni fisico-meccaniche causano decoesione dello stesso (disgregazione, rottura), in seguito a crescita ed estensione nel substrato di organismi o parti di esso (Hueck, 1965; Ortega-Calvo et al., 1995; Viles et al., 1997; Pinna and Salvadori, 2000; Ricci et al., 2004; Garcia-Pilcher, 2006; Urzi and De Leo, 2008; Caneva et al., 2009).



Figura 1 – Esempi di manufatti archeologici sommersi soggetti a colonizzazione biologica.

In tale contesto il materiale può essere interpretato come un vero ecosistema dove, per ecosistema si intende un'unità che include tutti gli organismi che in un dato *habitat* interagiscono tra loro e con la struttura ospitante (substrato). (Caneva et al., 2005; Petriaggi & Davidde, 2007).

5.3.1. Fattori dell'insorgenza della bioerosione

I fattori ambientali che entrano in gioco nel rendere un ambiente conforme a sostenere dei processi di crescita biologica, verso cui le singole specie possono manifestare spettri di tolleranza più o meno ampia, sono molteplici ed estremamente diversificati (luce, temperatura, profondità e topografia del fondale, acqua, salinità, ecc). Indagare su tali parametri e condurre quindi uno studio sistematico-ecologico di un dato *habitat*, rappresenta l'approccio metodologico più consono, in grado di fornire indicazioni sulle cause che possono aver favorito l'insorgere di una determinata specie piuttosto che un'altra su una data superficie, nonché metodi efficaci per monitorarne lo sviluppo (Ortega-Calvo et al., 1995; Viles, 1995; Tomaselli et al., 2000; Warscheid and Braams, 2000; Pohl and Schneider, 2002; Crispim & Gaylarde, 2005; McNamara & Mitchell, 2005; Caneva et al., 2007; Petriaggi & Davidde, 2007; Walker & Pace, 2007; Caneva and Ceschin, 2009).

Partendo da tali presupposti è evidente che, volendo indagare sui fenomeni di bioerosione in ambiente acquatico, è fondamentale conoscere le relazioni che gli organismi instaurano con un substrato sommerso e valutarne l'intrinseco rapporto con le componenti ambientali.

È il caso specifico delle forme vegetali (es. micro- e macroalghe) che si sviluppano sulle strutture sommerse; queste, non avendo facoltà di spostamento sono dipendenti dei parametri ambientali caratterizzanti la zona evolutiva e che ne influenzano in modo decisivo il loro sviluppo. Tra questi parametri gioca un ruolo basilare la *luce*, quale fautrice dei processi fotosintetici.

Il fattore luce è di estrema importanza, rappresentando il parametro che maggiormente condiziona la distribuzione delle forme vitali, agendo soprattutto in funzione della profondità. È ben noto, difatti, che la luce solare, penetrando nel

mare, diminuisce d'intensità. Per cui l'acqua ha un forte potere attenuante nei confronti dei raggi solari, comportandosi da filtro selettivo e attenuando in maniera differenziata le varie lunghezze d'onda che corrispondono ai diversi colori. Di conseguenza, a seconda della trasparenza o torbidezza dell'acqua e della topografia del fondale, questi si smorzano e espletano un'azione diversificata sulle varie specie della flora e fauna marina, a profondità variabili.

La *profondità*, pertanto, rappresenta, insieme alla luce, un altro fattore determinante circa lo sviluppo di *fitobenthos* e *zoobenthos* marino.

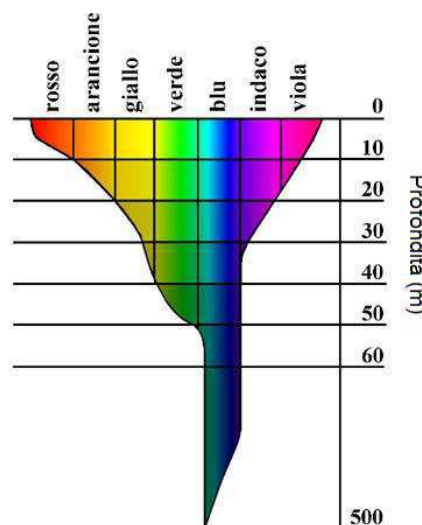


Figura 2 - Estinzione selettiva della luce solare con la profondità del mare.

In particolare, per quanto riguarda il *fitobenthos* e dunque forme di vita vegetali, la zona di colonizzazione arriva generalmente fino a 150-200 metri di profondità, che coincide pressappoco col limite di penetrazione della luce solare (Giaccone & Di Martino, 1994); in aggiunta, annesse alle crescite vegetali, in prossimità delle zone soggette alla penetrazione della luce, si sviluppa anche la colonizzazione bentonica animale, conosciuta in letteratura come *zoobenthos*.

L'*ossigeno* è un altro tra gli elementi necessari per lo sviluppo di forme di vita acquatica, ed è quindi essenziale che possa passare dall'atmosfera al mare. La diffusione in acqua è estremamente lenta ed il suo trasporto in profondità è legato soprattutto alle correnti; diversamente, la sua produzione è congiunta all'attività delle forme vegetali; difatti, la maggior parte della flora marina è in grado, mediante i processi fotosintetici di organizzare il carbonio e liberare ossigeno. Quindi, alghe e piante marine, presenti fin dove si spinge la luce, sono una fonte indispensabile di tale parametro.

La *salinità* è indubbiamente la caratteristica più nota dell'acqua marina e anche una tra quelle che maggiormente condizionano la vita degli organismi. L'apporto di sale in mare è legato alla presenza di molteplici composti tra i quali si annoverano il cloruro di sodio (NaCl), il cloruro di magnesio e il solfato di magnesio (MgCl₂, MgSO₄). Questi sali in realtà sono disciolti nell'acqua sotto forma di ioni liberi,

ovvero sotto forma di atomi dotati di cariche elettriche positive, cationi (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+), e di strutture dotate di carica negativa, anioni (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-).

Oltre alla salinità, un altro parametro che influisce sulla distribuzione degli organismi, in ambiente marino, è la *temperatura*. Essa condiziona la crescita in quanto influenza la cinetica delle reazioni biochimiche e la struttura delle molecole che costituiscono le cellule.

Non meno importante in contesto marino sono il *pH* e le *correnti*; il primo favorisce o inibisce drasticamente lo sviluppo di organismi sulla base della loro diversa affinità al fattore stesso; risulta particolarmente selettivo per i microrganismi che vivono a diretto contatto con il substrato lapideo (batteri, alghe, ecc.). Le correnti marine, invece, hanno una notevole importanza biologica perché, oltre a condizionare e ad essere condizionate dalla distribuzione dei parametri chimico-fisici (temperatura, salinità, densità, ecc.), assicurano il ricambio dell'acqua, l'apporto di nutrienti ai vegetali e di cibo agli animali sospensivori.

5.3.2. Domini marini e formazione di *biofouling* e *biofilm*

Il vasto complesso di micro- e macrorganismi che popola il mare, colonizzandone i substrati rocciosi e le superfici di diversa natura che giacciono nei fondali, è distinto, in funzione delle consuetudini vitali, in due grandi domini (ambienti di vita): il dominio bentonico e quello pelagico.

Il primo dominio, definito anche *benthos*, comprende tutti gli organismi che si rinvencono ancorati sul fondo marino o su superfici adatte al loro sviluppo, sia fissi che in movimento o natanti nelle dirette vicinanze. Il fondale marino rappresenta per tali organismi un elemento così importante che si distingue tra due tipi diversi di fondo o «substrato»: i fondi duri e i fondi mobili/molli. I primi sono costituiti da roccia, grossi massi, substrati artificiali, substrati culturali, ecc.; sono quelli più vari perché offrono rifugio e possibilità di ancoraggio a molti organismi. I secondi sono costituiti da ciottoli, sabbia e fango, cioè da detrito.

Il dominio pelagico, o *pelagos*, comprende tutti gli organismi sospesi nell'acqua, galleggianti o natanti ed è ulteriormente frazionato in *plancton* e *necton*. Il plancton, abbraccia sia gli organismi vegetali che sono in grado di compiere il

processo di fotosintesi (*fitoplancton*), sia lo *zooplancton* (plancton animale). Quest'ultimo si compone di microrganismi che fluttuano sull'acqua poiché incapaci di addurre resistenza ai movimenti del mare e possono compiere solo movimenti perpendicolari. Le caratteristiche che accomunano gli organismi planctonici sono le piccole dimensioni e le strutture corporee estremamente leggere, ossia con un peso specifico molto vicino a quello dell'acqua. Il necton, in ultimo, racchiude tutti gli organismi capaci di spostarsi e nuotare liberamente, anche contrastando le correnti. Appartengono a questa categoria tutti gli animali dotati di muscolatura come pesci, mammiferi, rettili, ecc.

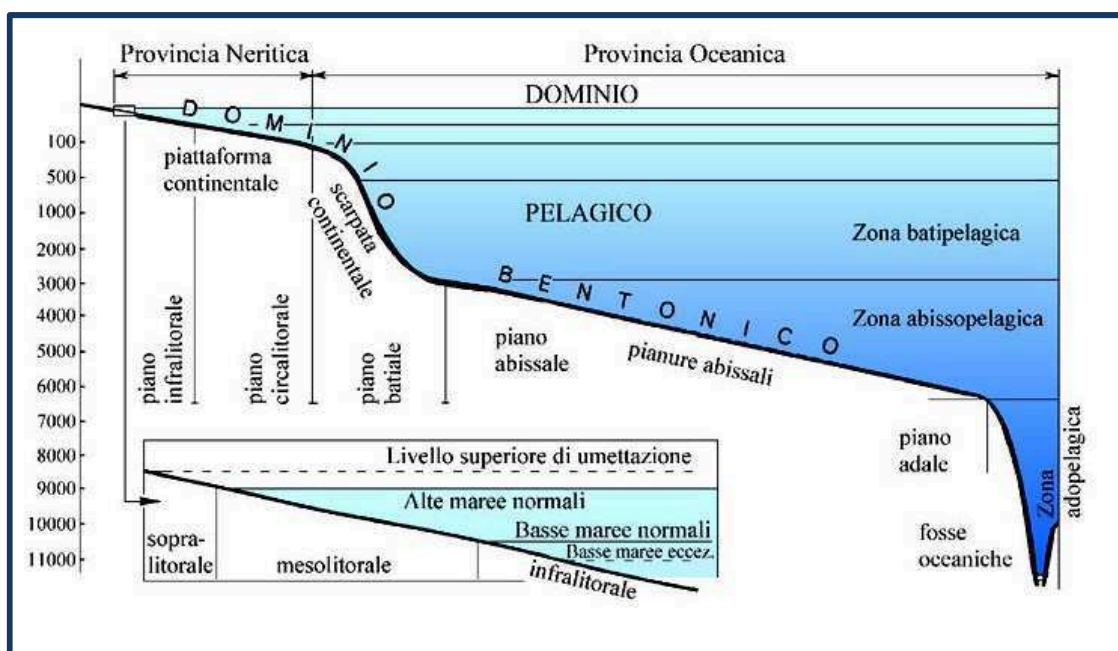


Figura 3 - Zonazione dei domini marini (ambienti di vita) in funzione della profondità.

Diversi organismi appartenenti ai suddetti domini, ad esclusione del *necton*, colonizzando le superfici che occupano i fondali marini, diventano fautori delle forme di alterazione e degrado in ambiente sommerso, favorendo i processi di corrosione e bioerosione, di cui prima si è discusso.

Questi processi, entrando più in dettaglio, hanno inizio da forme di ricoprimento superficiale, inizialmente lievi e man mano sempre più deturpanti, note come forme di *biofouling* e *biofilm* marino.

L'espressione *fouling*, tradotta letteralmente dall'inglese, sta per sporcizia/impurità e quindi il suo significato rimanda a qualcosa di avverso che

condiziona negativamente lo stato di conservazione di un bene. In effetti, stando ad una definizione più empirica, tale fenomeno implica qualsiasi associazione di organismi marini di substrato duro artificiale o anche di substrato naturale artificialmente immerso, a prescindere dal luogo, dalla data e dalla durata dell'immersione stessa. Tale associazione non è definibile dal punto di vista biocenotico come entità univoca e distinta, ma varia con il mutare delle molteplici situazioni ambientali cui i substrati sono sottoposti (Relini, 1977; Relini, 2003).

Da ciò si desume che la presenza di *fouling* su un qualsiasi substrato alteri drasticamente le caratteristiche della struttura su cui la sporczia stessa si è insediata. In aggiunta, in virtù del fatto che il *fouling* si compone anche di specie biotiche, viene scientificamente definito *biofouling* (incrostazione biologica), ad indicare la totalità degli organismi che colonizzano una superficie sommersa. Si tratta di una manifestazione ampiamente articolata: il frutto di diversi processi la cui intensità ed estensione sono influenzate dai fattori fisici, chimici e biologici nell'immediata vicinanza del substrato colpito. Di conseguenza saranno numerose le strategie di controllo, tante quante sono le diverse situazioni in cui esso si forma. Sulla base delle dimensioni degli organismi pionieri, si distingue ulteriormente tra *macrofouling*, ossia l'adesione di organismi marini di grandi dimensioni come policheti, briozoi, alghe, ecc. e *microfouling* o *biofilm*, ossia un'aggregazione complessa di microrganismi; il limite tra le due divisioni non è tuttavia sempre costante per i vari organismi, normalmente si aggira attorno ai 2 mm. La formazione di *biofilm* favorisce l'adesione e l'ancoraggio dei microrganismi al substrato. Si tratta di un'aggregazione complessa, contraddistinta dalla secrezione di una matrice adesiva, gelatinosa e allo stesso tempo protettiva (Relini, 2003).

Le principali caratteristiche di un *biofilm* sono:

- ◆ Forte adesione ad un substrato con superficie omogenea o eterogenea;
- ◆ Eterogeneità strutturale;
- ◆ Interazioni biologiche complesse;
- ◆ Matrice extracellulare di sostanze polimeriche.

Le fasi di sviluppo del *biofilm* oscillano temporalmente in funzione dei diversi fattori biologici, fisico-chimici e ambientali; in *habitat* marino la formazione di *biofilm* può essere così schematizzata:

- ◆ Adesione
- ◆ Colonizzazione
- ◆ Crescita
- ◆ Climax

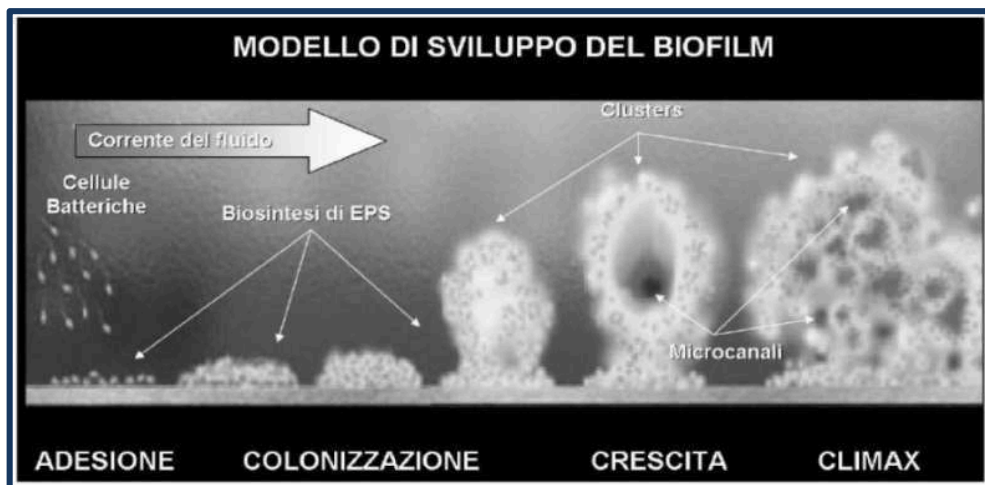


Figura 4 - Modello di sviluppo di un *biofilm*. Tratto da Relini, 2003

Solitamente la prima fase, che è quella di adesione, è designata come *sticking efficiency*; essa dipende sostanzialmente dalle proprietà della superficie del materiale colonizzato, dallo stato fisiologico dei microrganismi e dalle condizioni idrodinamiche dell'ambiente in prossimità dell'area sottomessa. Essa ha inizio con l'ancoraggio, sul substrato, dei microrganismi liberamente fluttuanti, che agiscono inizialmente mediante forze deboli. Questa fase implica la deposizione, nel giro di pochissimo tempo (1-3 giorni), di un *biofilm* macromolecolare costituito in prevalenza da polisaccaridi e proteine. Il processo di formazione di questo primo involucro è seguito dall'attecchimento di batteri e altri organismi unicellulari fotosintetici. La successiva duplicazione cellulare e la produzione di sostanze polimeriche extracellulari (EPS) consente l'ulteriore colonizzazione del substrato con aumento dell'aderenza cellulare (accumulo), fino al conseguimento di una condizione di stabilità strutturale. L'EPS, spesso denominato anche glicocalice, rappresenta l'insieme delle differenti classi di macromolecole (polisaccaridi,

proteine, acidi nucleici e fosfolipidi) rilevate negli spazi intracellulari dei complessi microbici. Queste molecole sono responsabili delle forze coesive che permettono alla matrice del *biofilm* la tipica architettura tridimensionale dentro la quale i microrganismi si sviluppano (Wingender et al., 1999). L'incremento del *biofilm* microbico è comunemente accompagnato da formazioni di vere e proprie appendici filamentose che agevolano la cattura e l'adesione di spore, funghi, protozoi, microalghe e, ovviamente, corpuscoli inorganici. In altre parole, quando la colonizzazione ha avuto inizio, il *biofilm* cresce smisuratamente tramite divisioni cellulari e integrazioni di batteri esterni. A questo stadio (6-7 giorni), inizia la colonizzazione da parte di organismi pluricellulari, sia produttori che degradatori (Davis & Williamson, 1995). L'ultimo stadio di sviluppo denota l'attecchimento e la crescita di organismi più complessi, come macroalghe e invertebrati marini. Un *biofilm* maturo contiene quindi una popolazione variegata di organismi che possono organizzarsi in strutture estremamente eterogenee, denominate spesso consorzi microbici (Keevil & Walker, 1992). Dal punto di vista biologico, quest'organizzazione strutturale, permette la microcircolazione di fluidi interstiziali tra gli spazi vuoti presenti (microcanali) e rappresenta un ottimale arrangiamento spaziale per la circolazione di nutrienti, anche all'interno degli strati più profondi del *biofilm*. La formazione del *biofilm* genera, solitamente, le condizioni favorevoli per l'insediamento del macrofouling che continua così il processo di colonizzazione della superficie. Lo sviluppo di *biofilm* si rivela per lo più su substrati solidi sommersi o esposti a soluzioni acquose, sebbene possa manifestarsi anche come tappeti o masse galleggianti su superfici liquide.

Gli effetti negativi della sua formazione possono coinvolgere le molteplici strutture sommerse di interesse archeologico, manufatti di varia natura, relitti marini nonché mezzi navali. Le diverse casistiche hanno sollevato maggiore attenzione da parte dei gruppi di ricerca che, incentrando gli studi sull'evoluzione di un *biofilm*, hanno messo in luce molti dei meccanismi con i quali i microrganismi modificano e alterano le proprietà chimico-fisiche della superficie dei materiali colonizzati immersi nell'ambiente acquatico, proponendo criteri di prevenzione e sperimentando tecniche e sostanze di rimozione

5.3.3. Macro e microrganismi, colonizzatori di substrati sommersi

Protagonisti dell'insediamento su manufatti sommersi sono i macro- e i microrganismi. Tuttavia, sono i microrganismi a rappresentare i *colonizzatori primari* che si sviluppano e si accrescono sulle superfici naturali e/o archeologiche situate in fondo al mare. La loro attività, cui abbiamo già accennato, produce *biofouling* che determina l'instaurarsi di processi di diversa natura (es. la corrosione) e, inoltre, favorisce lo sviluppo di ulteriori colonizzazioni, quali forme vegetali di maggiori dimensioni (macroalghe) ed animali bentonici (Spugne, Serpulidi, ecc.) che mostrano una forte adesione ai substrati rigidi, imprimendo su di essi fenomeni di alterazione. La natura delle interazioni organismo-substrato varia in funzione di:

- ♦ Tipo di organismo;
- ♦ Meccanismi di adesione;
- ♦ Capacità di interazione con il substrato di sviluppo;
- ♦ Tipo di substrato.

Il susseguirsi di specie colonizzatrici su un substrato scoperto rappresenta un ciclo di trasformazione e sviluppo all'interno di un popolamento, influenzato dalle mutazioni ambientali stagionali e dalle dimensioni del substrato. L'evoluzione di suddetti popolamenti, è stata indagata a fondo negli ultimi decenni (Relini, 2003), attraverso la sperimentazione del ciclo successionale, indagando inizialmente su substrato nudo (*Huvè*) e in seguito su pannelli artificiali di vario materiale, immersi in mare ed estratti in intervalli temporali prestabiliti. Tale tecnica è il risultato di un enorme contributo scientifico che ha trovato ampio riscontro per la caratterizzazione delle alterazioni e degli organismi agenti sui materiali lapidei sommersi in ambiente marino.

Sulla base di quanto esposto, di seguito si presentano alcuni tra i più comuni gruppi di organismi acquatici pionieri di substrati sommersi, evidenziando brevemente classe di appartenenza, caratteristiche morfologiche, peculiarità d'azione e forme di degrado indotte sui materiali di natura lapidea.

5.3.3.1. I Poriferi - Le spugne perforanti colonizzatrici di substrati rocciosi

I Poriferi, meglio noti come spugne, rappresentano uno dei primitivi livelli di organizzazione tra gli organismi pluricellulari acquatici, il cui ruolo sulle superfici sommerse è considerevole. Rappresentano gli invertebrati meno evoluti; infatti, in essi è assente nello stadio adulto qualsiasi forma di simmetria, pertanto l'animale assume una forma adatta al tipo di substrato al quale si fissa. Le spugne, possono considerarsi organismi specializzati al peculiare adattamento alla vita sessile: incapaci di movimento, ancorate ad un substrato e dotate di un sofisticato meccanismo di circolazione dell'acqua attraverso il corpo, per nutrirsi mediante filtrazione. Sono organismi unicamente acquatici con colorazione e forma variabile (incrostante, mammellonata, arborescente, ecc.) e dimensioni comprese fra pochi mm e il metro. La loro struttura corporea comprende un sistema di pori (ostii), canali e camere attraverso le quali scorre l'acqua. Il corpo della spugna (scheletro) è sostenuto da un insieme di fibre di collagene, la spongina (scheletro organico), e da elementi inorganici, le spicole, che possono essere di natura calcarea o silicea (scheletro mineralizzato); talune volte possono derivare anche da una combinazione di fibre di spongina e spicole silicee. Le fibre di spongina conferiscono all'organismo una notevole elasticità e deformabilità che consente loro di adattare la propria forma a quella del substrato colonizzato.



Figura 5 – Esempi di diversi Poriferi su substrati rocciosi.

Le spicole calcaree sono le più primitive, mentre quelle silicee sono le più frequenti; ambedue i tipi, con dimensioni e forme peculiari per ogni specie, sono elementi diagnostici sostanziali per il riconoscimento sistematico delle specie. Le spicole sono prodotte da speciali cellule, gli scleroblasti, e sono distinte in funzione delle dimensioni in macrosclere (o megasclere, $>100\mu\text{m}$) e microsclere ($<$

50µm). Le macrosclere hanno una forma molto varia e costituiscono un elemento molto utile per il riconoscimento delle varie specie, delineano inoltre l'apparato di sostegno vero e proprio. Le microsclere, invece, assolvono funzioni secondarie come la protezione della superficie e la coesione delle macrosclere. Inoltre, le spicole vengono classificate in base al numero d'assi e alle ornamentazioni poste alle estremità o lungo l'asse stesso.

Entrando più nello specifico, il phylum dei poriferi è suddiviso in quattro classi:

- ◆ Calcarea (Calcispongiae);
- ◆ Demospongiae;
- ◆ Hexactinellida (Hyalospongiae);
- ◆ Sclerospongiae.

La classe di maggior interesse, per i fini ultimi di questa ricerca e circa il degrado di superfici lapidee sommerse, è quella delle Demospongiae, comprendente la maggior parte delle specie di spugne (circa il 90%) cui appartengono sia forme marine sia dulciacquicole. Racchiude forme piuttosto eterogenee con scheletro composto da spicole silicee; in alcuni esemplari parzialmente o completamente sostituite da elementi scheletrici ricchi di spongina. Numerose demospongiae sono vivacemente colorate e con morfologie multiformi. Si possono riconoscere due tipi principali di Demospongiae: le Demospongiae spicolari (o demospongiae classiche) e le Demospongiae coralline. Le Demospongiae spicolari, quelle ampiamente diffuse nei nostri mari, sono spugne con spicole silicee di tipo sia monoassone che tetrassone. A questo gruppo appartengono le spugne litistidi e le note spugne perforanti Clionidi (genere Cliona); quest'ultime giocano un ruolo essenziale nella degradazione di substrati lapidei in quanto trascorrono la loro vita nel perforare, tritare e disgregare tutto ciò che sia fatto di carbonato di calcio, in processi che possono durare anni e provocare la morte di organismi. Esse hanno la capacità di forare i substrati carbonatici, minerali e biogenici presenti nell'ambiente marino, costituito, oltre che da fondali rocciosi e da superfici lapidee che giacciono nei fondali, anche da conchiglie, alghe corallinacee e scheletri calcarei di madrepora e coralli, provocando in molti casi una significativa degradazione delle barriere coralline e la morte dei molluschi.

La perforazione si realizza per mezzo di secrezioni acide che permettono alla spugna di creare una fitta rete di camere all'interno delle quali avviene lo sviluppo (Golubic et al., 1970; Golubic et al., 1984; Ricci et al., 2004; Tribollet & Golubic, 2005; Glaub et al., 2007). Oltre ad un'alterazione chimica, le spugne perforanti agiscono anche fisicamente sul substrato colonizzato; l'alterazione fisica, nel dettaglio, implica una separazione meccanica di micro-frammenti (*chip*) di dimensioni di alcune decine di μm , successivamente espulsi attraverso i canali di espirazione della spugna (Ricci et al., 2009).

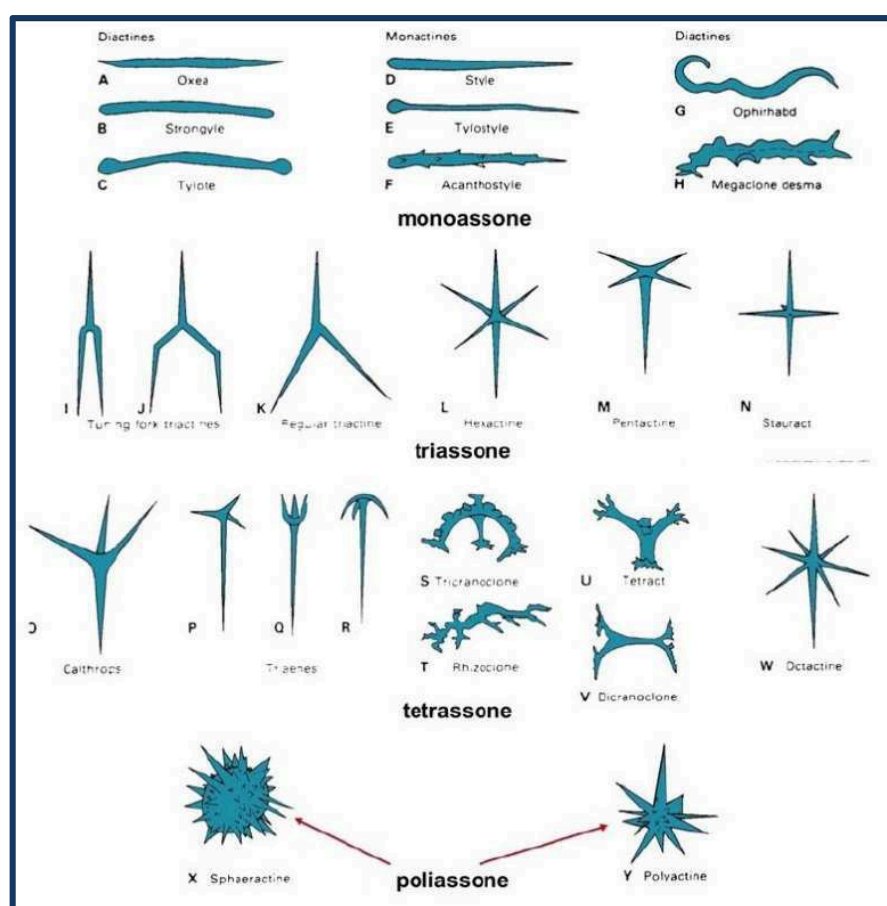


Figura 6 - Classificazione di spicole su base morfologica e ornamentale; elementi diagnostici peculiari per il riconoscimento sistematico della specie.

5.3.3.2. Gli Anellidi - Serpulidi colonizzatori di substrati rocciosi

Gli Anellidi costituiscono un grande phylum di animali comprendente i vermi segmentati, con circa 75000 specie conosciute. Essi hanno colonizzato la maggior parte degli ambienti; vi sono specie terrestri, d'acqua dolce e

specialmente marine, con forme parassite e mutualistiche. Le loro dimensioni possono variare dal millimetro fino ai tre metri. Vengono inclusi nel raggruppamento dei protostomi; presentano una segmentazione spirale ed uno sviluppo determinato (a mosaico). Gli Anellidi presentano una metameria (segmentazione del corpo) primitiva, caratterizzata da poche differenze tra i diversi somiti (segmenti o metameri). L'effetto evolutivo della metameria è di enorme importanza poiché ha reso possibile lo sviluppo di strutture e di funzioni dalla complessità assai più elevata. La segmentazione del corpo non è una caratteristica solamente esterna, ma si ritrova anche internamente nella disposizione ripetitiva degli organi e dei sistemi e nella separazione dei segmenti mediante setti. Quindi, la metameria non solo ha aumentato l'efficienza del processo di scavo, ma ha reso possibile anche movimenti separati ed indipendenti dei diversi segmenti. La maggior parte degli Anellidi vive nel mare, soprattutto a contatto con i fondi duri, con forme bentoniche mobili o sedentarie; non mancano inoltre specie pelagiche. Entrando nello specifico, gli Anellidi si dividono in tre grandi classi:

- ♦ Polychaeta;
- ♦ Aeolosomata;
- ♦ Clitellata.

La classe di maggior interesse riguardo i processi di alterazione in ambiente marino è quella dei Polychaeta. I policheti mostrano un'eccezionale diffusione adattativa, dovuta alla particolare struttura corporea che ha consentito loro di colonizzare un ampio *range* di ambienti e nicchie. Essi includono, infatti, forme scavatrici, sedentarie, tubicole, erranti e pelagiche. Mostrano, inoltre, un'ampia gamma di strategie alimentari, potendo comportarsi da carnivori molto voraci, filtratori e geofagi (capaci cioè di estrarre il proprio nutrimento dal sedimento). La stragrande maggioranza dei policheti, vive nel mare; alcune specie sono dichiaratamente pelagiche e risultano diafane, scarsamente provviste di setole e per lo più provviste di strutture che ne favoriscono il galleggiamento. Più numerosi sono i policheti bentonici che si ripartiscono fra il *benthos* fisso e il *benthos* mobile. Le forme sedentarie prediligono fondi rocciosi, ovvero si insidiano sulla

vegetazione sommersa o ancora, quali epizoi, sulle parti rigide di altri animali come ad esempio sulle conchiglie di gasteropodi e bivalvi o su superfici di natura lapidea. Le forme mobili sono in genere più numerose sui fondi molli, dove possono spostarsi lungo l'interfaccia acqua-sedimento, oppure scavarsi una galleria in quest'ultimo.

Nella classe dei Polychaeta gioca un ruolo molto importante la famiglia dei Serpulidi; sono un gruppo di anellidi essenzialmente marini, lunghi da pochi mm ad una decina di cm, vivono in un tubo calcareo da loro stessi prodotto, generalmente cementato a rocce o altri corpi sommersi. Dal tubo sporge all'esterno la corona branchiale, che ha l'aspetto di un imbuto, in fondo del quale giace la bocca. La corona branchiale, oltre ad assolvere funzioni respiratorie, filtra l'acqua catturando le particelle di detriti organici e gli animali microscopici dei quali si nutrono i serpulidi. In alcune specie uno dei filamenti della corona branchiale è modificato a formare un opercolo, talora mineralizzato, che chiude l'apertura del tubo quando l'animale ritrae la corona branchiale. Generalmente l'opercolo è costituito da un peduncolo all'estremità del quale è attaccata una sorta di disco. L'opercolo serve a distinguere le diverse specie.

In termini di colonizzazione di superfici rocciose sommerse, le specie che vivono a stretto contatto con i fondi duri, manifestano un ruolo chiave nei fenomeni di alterazione e degrado. Alcune specie, difatti sono in grado di perforare la roccia per via di setole rigide che compongono il tubo calcareo in cui tali animali vivono; altre invece destano un ruolo bioprotettivo sui substrati colonizzati, dovuto alla permanenza della componente scheletrica carbonatica sulle superfici occupate, anche quando l'organismo giunge al termine del ciclo vitale.

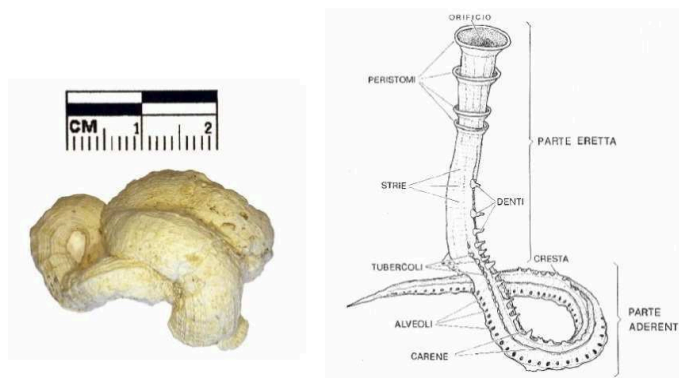


Figura 7- Esempio della morfologia di una componente scheletrica (tubo carbonatico) di Serpulide e rispettiva organizzazione strutturale.

5.3.3.3. I Protisti - Le diatomee e la contaminazione delle superfici sommerse

Il Regno dei Protisti, definito da Haeckel (1866) un raggruppamento parafiletico, comprende organismi che non possono essere considerati né piante né animali. Le sole caratteristiche utili per classificarli sono l'unicellularità o la pluricellularità, e l'essere eucarioti. Si tratta, tuttavia, di un regno in continua evoluzione la cui comparsa può essere collocata, approssimativamente, intorno a 1300 milioni di anni fa. Tra i protisti per eccellenza si annoverano le Diatomee, organismi ad affinità vegetale, note sin dal Cretaceo inferiore (145-99 milioni di anni fa). Sono organismi unicellulari microscopici, di dimensioni comprese tra 10 e 200 μm e uno scheletro di silice. La parete cellulare silicizzata forma una specie di guscio, chiamato frustulo, costituito da due valve che si sovrappongono chiudendosi l'una nell'altra. Le valve sono finemente perforate; la più grande è detta epivalva (o epiteca), la più piccola ipoalva (o ipoteca). Esse sono sovrapposte in corrispondenza di una sottile banda circolare chiamata cintura o pleura, spesso preservata nelle forme fossili e divisibile a sua volta in un *epicingulum* ed un *ipocingulum*. Nelle forme viventi il frustulo è ricoperto e protetto da una copertura organica perfettamente aderente allo strato siliceo. Assieme ai radiolari, le diatomee sono l'altro gruppo principale del *plancton siliceo*. Tanto piccole quanto diverse l'una dall'altra, producono almeno un quarto dell'ossigeno che tutti respiriamo. Da vive, offrono nutrimento ad animali minuscoli (come i protozoi) o giganteschi (le balene). Quando muoiono si posano

sui fondali, dove il loro citoplasma ricco di oli viene sepolto e, nel tempo, ha portato alla formazione di petrolio. Le diatomee sono sia planctoniche (phytoplankton) che bentoniche e popolano tutti gli ambienti acquatici (acque dolci, salmastre e marine); sono costrette a distribuirsi nelle acque superficiali (meno di 100 m) per poter ricevere i raggi luminosi ed attuare la fotosintesi. Costituiscono una parte importantissima della catena alimentare nel regno marino. Alcune specie hanno adottato uno stile di vita quasi coloniale ma sono capaci di vivere singolarmente. Sono presenti anche in acque polari, dove le temperature rigide impediscono invece lo sviluppo di altro fitoplancton. Sono pure presenti nei terreni, nel ghiaccio e colonizzano spesso le rocce nella zona bagnata dagli spruzzi. Sulla base della simmetria del frustulo, le diatomee sono state suddivise in due gruppi:

- ♦ Centrales, a simmetria raggiata; in veduta superiore presentano un profilo circolare, triangolare o quadrato. Sono tutte planctoniche ed in prevalenza marine e sono particolarmente abbondanti in zone di *upwelling*, ricche di nutrienti e nelle regioni subpolari.
- ♦ Pennales, a simmetria bilaterale, allungate; in veduta superiore possono apparire sia ellittiche che rettangolari. Perforazioni e strutture scheletriche sono disposte ad angolo retto rispetto ad una linea mediana delle valve spesso rappresentata da una linea fessurata alla sommità detta rafe. Sono prevalentemente bentoniche.

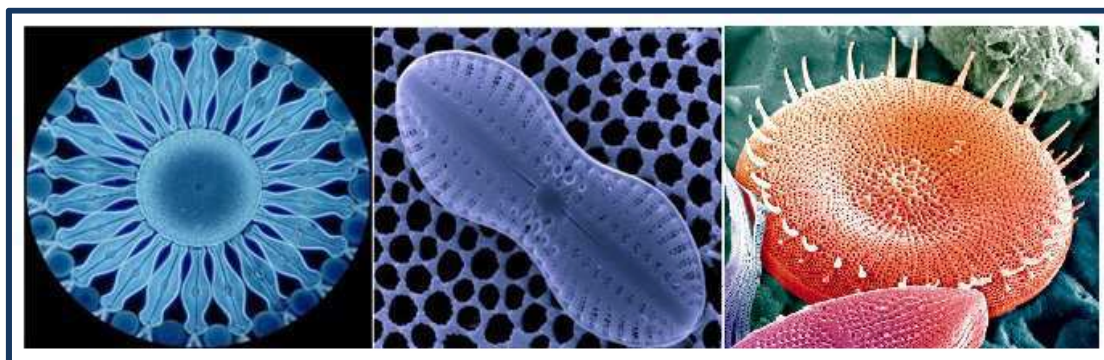


Figura 8 - Esempio di frustuli di Diatomee.

Da un punto di vista delle forme di alterazione su strutture sommerse, esse in realtà non destano danni a livello fisico-meccanico né tantomeno chimico, pur

ritrovandole in qualsivoglia tipologia di materiale. La loro, difatti è un'azione definita contaminante, proprio in virtù del fatto che popolano ogni ambiente e per via di diversi parametri ambientali, in particolare le correnti marine, tendono a scontrarsi sulle superfici e rimanervi depositate sopra. Rappresentano , le prime alghe a colonizzare ogni superficie disponibile nella zona fotica (rocce, gusci, sabbia, erba marina) (Hasle & Syvertsen, 1997).

5.3.3.4. Bryozoa – I briozoi colonizzatori di substrati rocciosi

Il Phylum Bryozoa (Briozoi) o, più correttamente, Ectoprocta è composto da agglomerati di milioni di individui invertebrati (zoidi), riuniti in colonie erette o incrostanti e con dimensioni di circa 1 mm di diametro fino a 5 mm di lunghezza. Non mancano tuttavia colonie formate da milioni di individui che si estendono per circa 1 m. Comparsi con una buona varietà di specie fin dal Cambriano, la loro differenziazione è continuata sino ai tempi odierni. Hanno un sistema nervoso per nulla sviluppato e traggono nutrimento dalla filtrazione delle acque. La loro struttura calcarea può trarre in inganno; i singoli animali, infatti, sono protetti da uno zooide, involucro allungato a doppia parete (*zooecio*) di tipo calcareo o chitinoso che conferisce forma allo scheletro. Ciascun individuo è costituito da una parte che si trova permanentemente dentro la teca, detta cistite, ed una che ne fuoriesce, detta polipoide, munita di una cresta rilevata, detta lofoforo, che porta una corona di tentacoli intorno all'apertura boccale, i quali fungono anche da organi di respirazione e sensitivi. Sono esseri bentonici sessili, cioè vivono ancorati alle rocce, senza possibilità di movimento. Si ritrovano soprattutto diffusi in zone litoranee su substrati rocciosi, acque in movimento o calme e ben ossigenate. Le colonie formano delicate incrostazioni su superfici rocciose, materiali inorganici, conchiglie ecc. (Caneva, 2005).

Circa le forme di degrado che possono manifestarsi su superfici inorganiche sommerse, i briozoi sono noti come organismi incrostanti poiché producono incrostazioni di natura carbonatica anche notevolmente estesi; possono assumere pertanto un ruolo bioprotettivo sui substrati colonizzati.



Figura 9 - Esempio di colonie di Briozoi su substrati rocciosi.

5.3.3.5. Arthropoda – I Balani colonizzatori di substrati rocciosi

Gli Artropodi, la cui comparsa risale al Precambriano (oltre 600 milioni di anni fa), sono protostomi (Celomati Schizoceli) con caratteristiche tipiche degli organismi più progrediti: simmetria bilaterale, 3 foglietti embrionali, cavità celomatica, sistemi e organi. Come gli Anellidi (Serpulidi) hanno una distinta segmentazione, anche se i metameri degli artropodi sono più specializzati e meglio organizzati. Gli artropodi hanno morfologie variabili e dimensioni comprese tra 1 mm e 4 m. La superficie esterna del corpo è rivestita da un esoscheletro, detto anche cuticola, pluristratificato, costituito per il 30-50% di chitina. La cuticola influenza molti aspetti della biologia degli artropodi, essa fornisce principalmente sostegno e protezione al corpo. È inoltre implicata nella locomozione: ad esempio gli arti rivestiti da cuticola sfruttano i principi delle leve per assicurare il movimento di questi animali. Tuttavia, la cuticola non essendo elastica limita lo sviluppo e l'accrescimento degli artropodi che, per accrescersi, devono eliminare la vecchia cuticola e produrne una nuova più grande. Si definisce muta (ecdisi o esuvia) il processo di eliminazione del vecchio esoscheletro (esuvia), mentre si definisce sclerificazione il processo di indurimento e scurimento della cuticola neosecreta. La sclerificazione produce il colore nero-scuro della cuticola di molte specie e, in alcuni casi, può lasciare alcune zone trasparenti permettendo ai pigmenti presenti nell'epidermide sottostante di trasparire donando, all'animale, colori brillanti. Entrando in dettaglio, il phylum degli Artropodi è suddiviso in quattro subphylum. Di questi, uno solo risulta estinto:

- ◆ Subphylum Chelicerata (comprende Aracnidi);

- ◆ Subphylum Crustacea;
- ◆ Subphylum Uniramia;
- ◆ Subphylum Trilobita (estinto).

Per quanto riguarda l'aspetto del biodeterioramento dei manufatti sommersi oggetto d'interesse è il subphylum dei Crostacei. Tra le specie marine più note abbiamo le aragoste, i gamberi, i granchi e i balani. I Balani, in particolare, hanno un ruolo chiave nelle forme di alterazione delle superfici sommerse. Essi, meglio conosciuti come denti di cane, sono forme evolute di crostacei adattati alla vita sedentaria, appartenenti alla sottoclasse Cirripedi. Sono tra i più comuni animali che popolano le coste rocciose e le superfici inorganiche che giacciono nei fondali marini. Si raggruppano in colonie che possono raggiungere il numero di 30.000 individui per m², con dimensioni di 1-2,5 cm (Isac & Moyses, 1990). Le attitudini nutrizionali variano di specie in specie; rimangono perennemente in attesa che giunga loro del cibo (larve, altri crostacei, batteri, plancton), che viene captato grazie a particolari setole di raccolta; per questo si insediano in luoghi dove la corrente li possa investire. I balani possiedono entrambi i sessi, sono ermafroditi, e possono procreare sia quando sono in folti gruppi, sia quando si ritrovano isolati. Ne esistono due forme principali:

- ◆ Balano ghiandiforme (diffuso in Europa e in America);
- ◆ Balano-oca, frequentemente presente sui litorali, ma più comunemente si ritrova in alcuni frammenti dispersi in mare come pezzi di legno galleggianti, boe o bottiglie.

Esteriormente, si presentano rivestiti da un guscio a forma di tronco di cono costituito da sei piastre calcaree, articolate alla base che aderisce al substrato. La parte centrale del Cirripede è chiusa da valve opercolari mobili che possono essere chiuse. Quando sono aperte è possibile osservare piccole appendici filamentose (cirri), che corrispondono agli arti di tali crostacei. I cirri permettono ai Balani di filtrare dall'acqua minuscole prede (plancton e particelle organiche). Nel Mediterraneo, anche a basse profondità, vivono varie specie che, allo stadio adulto, giacciono fissati su vari substrati, come rocce, alghe incrostanti, crostacei, ecc., ai quali aderiscono con la loro base discoidale (Caneva, 2005).

Da un punto di vista del degrado, essi producono forti e resistenti incrostazioni di natura carbonatica sulle superfici che colonizzano. Tali incrostazioni tendono, da un lato a deturpare il substrato colonizzato, ma, d'altro canto, lo proteggono dalle attività invasive di altre specie, particolarmente quelle endolitiche.



Figura 10 - Esempio di colonizzazione di Balani su substrati rocciosi.

5.3.3.6. Mollusca – I molluschi perforanti colonizzatori di substrati rocciosi

Quello dei Molluschi è il phylum più numeroso (circa 110.000 specie), dopo quello degli Artropodi, al quale appartengono specie colonizzatrici di ambienti marini, di acqua dolce e terrestri. Sono un gruppo notevolmente eterogeneo per forma e dimensioni: dalla minuscola lumaca di un centimetro, al calamaro gigante di 18 metri. Nonostante la loro grande diversità, hanno una caratteristica in comune: un corpo molle privo di metameria. Elementi distintivi nei molluschi sono:

- ◆ il mantello, piega cutanea che sul versante esterno può secernere la conchiglia, mentre internamente presenta una cavità, la cavità del mantello, che ospita i polmoni o le branchie;
- ◆ la massa viscerale contenente gli organi;
- ◆ il piede, una robusta struttura muscolare che serve per la locomozione e per sostenere la massa dei visceri.

Le classi dei Molluschi sono esattamente sette; tra esse sono da considerare soprattutto i Gasteropodi, i Cefalopodi e particolarmente i Bivalvi (o Lamellibranchi). I Bivalvi sono specie acquatiche (es. mitili, ostriche, vongole) il cui corpo è racchiuso da una conchiglia a due valve incernierate; vivono sul fondale di

laghi e mari, ma anche su substrati rocciosi di vario tipo, presentano un piede fossorio e branchie nella cavità del mantello per l'alimentazione e la respirazione. L'alimentazione si attua mediante filtrazione dell'acqua che viene convogliata nel corpo mediante due sifoni: uno inalante e uno esalante. I Gasteropodi sono molluschi terrestri (es. chioccioline, lumache), e acquatici; presentano una conchiglia a forma di spirale in seguito a un processo di sviluppo particolare (torsione) che dà vantaggi per la respirazione e la protezione dai predatori. Nei gasteropodi la struttura e la posizione degli organi respiratori rappresentano un criterio tassonomico. I Cefalopodi sono liberi dalla conchiglia, e conducono una vita più attiva; sono specie marine (es. calamari, seppie, polpi) spesso abili nel nuoto e nella predazione. La conchiglia è un organo vestigiale, ridotta a una lamella calcarea. Negli ambienti marini i molluschi occupano siti diversificati, si nutrono di plancton, alghe o altri molluschi, hanno sviluppato meccanismi di resistenza al secco basati essenzialmente sulla chiusura della conchiglia e sulla modificazione del metabolismo (respirazione anaerobia). La conchiglia è una caratteristica peculiare della maggior parte dei molluschi per i quali risulta fondamentale nella protezione del corpo e talvolta nel sostenere lo stesso. La locomozione è affidata al piede che in molti casi ha anche attività fossoria (bivalvi) nella sabbia, nel fango e in altri substrati, in alcuni gruppi (es. cefalopodi) i muscoli siti nel mantello si muovono a gruppi causando l'aspirazione di acqua nella cavità del mantello e la sua successiva espulsione attraverso un'apertura limitata (propulsione). Molti Molluschi, particolarmente Bivalvi, essendo organismi filtratori non prediligono i fondi molli e mobili poiché risentono di intasamenti degli organi di filtrazione; pertanto mostrano un più facile adattamento sui fondi duri. Questi, insieme ad altri fattori (andamento ripido o degradante del substrato, idrodinamismo, ecc.) condizionano il popolamento bentonico e, a seconda della natura del substrato viene favorita o meno la colonizzazione delle specie e la penetrazione di organismi perforanti. A tal proposito, costituisce un notevole fenomeno di bioerosione quello che si verifica nell'ambiente marino ad opera di molluschi perforanti che scavano nella pietra fori dal diametro circolare, profondi fino a 10-15 cm, con perdita talvolta consistente di materiale. La perforazione è dovuta all'azione fisico/meccanica esercitata dalla conchiglia ed all'azione chimica corrosiva

prodotta dalle escrezioni acide del mollusco. Ad esempio le rocce di natura calcarea sono solubili agli acidi di alcuni bivalvi perforanti, come ad esempio il noto dattero di mare, *Lithophaga lithophaga* e la *Gastrochaena dubia*. Questi, insieme ad altri organismi come spugne, policheti e sipunculidi, rappresentano una comunità di bio-perforatori, la cui azione è tipica delle fasi finali della successione colonizzante, su substrati (Schiaparelli et al., 2003; Ricci et al., 2004).



Figura 11 - Esempio di Molluschi perforanti su substrati rocciosi.

5.3.3.7. Le Alghe, da perforatrici a bioprotettive

Il gruppo delle alghe comprende organismi planctonici e bentonici molto diversi tra loro, eucarioti, unicellulari o pluricellulari a struttura relativamente semplice, che popolano gli ambienti d'acqua, sia dolce che marina. Le alghe rivestono un ruolo di primaria importanza, infatti, sono responsabili della produzione di ossigeno e quindi dell'ossidazione delle acque. Inoltre si pongono alla base della piramide alimentare: sono quindi l'anello di partenza di tutte le catene alimentari dell'ambiente sommerso. Appartengono al Regno dei vegetali e, come tali, sono in grado di effettuare la fotosintesi, grazie alla presenza di clorofilla e altri pigmenti accessori; mentre la clorofilla (a) è capace di trasformare l'energia luminosa in energia chimica, gli altri pigmenti (detti accessori) servono per allargare lo spettro d'assorbimento luminoso, cioè a catturare tutte quelle radiazioni luminose che la clorofilla (a) da sola non riesce a trattenere. Questi pigmenti divengono sostanziali nell'ambiente sommerso, dove l'acqua, man mano che aumenta la profondità, restringe sempre di più lo spettro luminoso utilizzabile

dai vegetali. Ovvio è che il corredo di pigmenti di cui è dotata una specie rispetto ad un'altra dipende sia dalla tassonomia ma anche dall'ecologia della specie considerata (Caneva, 2005).

Tuttavia, nonostante svolgano processi fotosintetici, le alghe si differenziano dalle piante superiori per l'assenza di strutture complesse nella loro organizzazione strutturale. Per l'appunto vengono definite "tallofite", proprio perché il loro corpo vegetale non è altro che un "tallo", una struttura cioè priva di veri tessuti o organi specializzati (ad esempio, nell'assorbimento di sostanze dal substrato, funzione che, nelle piante superiori, è svolta dalle radici). Esistono tre grandi divisioni:

- ◆ Chlorophyta, o Alghe Verdi;
- ◆ Phaeophyta, o Alghe Brune;
- ◆ Rhodophyta o Alghe Rosse.

Le Alghe Verdi comprendono circa 9000 specie riunite in circa 600 ordini. Sono tra tutte le alghe, quelle più vicine alle piante superiori; infatti, come quest'ultime presentano clorofilla (a) e (b) e come sostanza di riserva, l'amido. Sono per il 90% d'acqua dolce. Le Alghe Brune comprendono forme generalmente marine e sono, probabilmente, le alghe più evolute data la notevole complessità cui può raggiungere il tallo. Il colore brunoverdastro è causato dalla presenza di un pigmento caratteristico, la fucoxantina. Come sostanza di riserva hanno la cosiddetta laminaria. Le Alghe Rosse comprendono oltre 5000 specie, la maggior parte di mare. Il colore rosso è da attribuire alla presenza di un particolare pigmento, la ficoeritrina (Caneva, 2005).

Su quest'ultima divisione ci soffermeremo in dettaglio, focalizzando l'attenzione sul ruolo delle Rhodophyceae, quali alghe incrostanti. Le Rhodophyceae sono alghe pluricellulari con tipica colorazione rossastra o violetta, prevalentemente marine e bentoniche, alcune epifite o addirittura parassite di altre alghe, che mostrano una maggior predilezione per i mari caldi. Tra queste alghe ne troviamo alcune calcaree, la cui caratteristica è quella di essere impregnate di carbonato di calcio (CaCO_3) (Keats et al., 1997). Vivono in genere fino a 20 m di profondità lungo le scogliere, anche in zone ad elevato idrodinamismo dove possono creare vere e proprie formazioni rocciose come i terrazzi e gradini chiamati *trottoir*. Vengono

definite incrostanti perché formano veri e propri terrazzamenti contribuendo così ad aumentare le dimensioni del substrato colonizzato; svolgono quindi un ruolo bioprotettivo (Ricci et al., 2004; Aloise et al., 2013).



Figura 12 -Esempio di Alghe verdi e rosse su substrati rocciosi.

Le Alghe Verdi - Chlorophyceae - rappresentano un gruppo eterogeneo di organismi unicellulari e pluricellulari, dalle dimensioni più o meno estese. Alcune di esse entrano a far parte del gruppo di biodeteriogeni (es. *Acetabularia*) che giocano un ruolo importante nella degradazione di substrati carbonatici in ambiente sommerso; la loro azione può generare delle micro-gallerie di pochi μm di diametro (di solito 10-20 μm), e produrre una fitta rete di perforazioni, definita *microboring* (Ricci et al., 2009). Tuttavia, mentre i fenomeni di alterazione, prodotti da questi organismi endolitici sono ben chiari, risultano tuttora poco noti i meccanismi con cui tali organismi entrano in azione. Secondo recenti studi (Ardizzone, 2001) la degradazione avviene attraverso processi di dissoluzione biochimica, dovuti alla produzione di sostanze acide o chelanti rilasciate dai filamenti delle cellule apicali. Per ciò che invece concerne la mineralogia del substrato colonizzato, non sussistono attualmente degli studi mirati che mostrino correlazione tra l'intensità del fenomeno di *microboring* con la composizione petrografia del materiale. Le diverse evidenze hanno però consentito di osservare che sono più suscettibili, all'effetto del *microboring*, i substrati densi, piuttosto che quelli altamente porosi.

Quanto presentato, lascia dedurre che organismi come le alghe possono essere diffusi su tutti i substrati sommersi di natura carbonatica, inclusi ovviamente quelli con valore storico-artistico. È chiaro che la loro azione dipenderà anche strettamente dalla profondità e dunque dal bisogno di luce; si presume quindi sia

limitata ad un substrato più superficiale (nello strato eufotico, circa 50m di profondità) e che in condizioni climatiche favorevoli la colonizzazione possa colpire fino al 50% del manufatto.

5.3.3.8. Cyanobacteria – Batteri fotosintetici colonizzatori di substrati rocciosi

I batteri fotosintetici, noti anche come cianobatteri, sono microrganismi procarioti unicellulari, fotoautotrofi (fotosintesi ossigenica) che vivono in ambienti sommersi, sia dolci che marini; generalmente colonizzano substrati rocciosi situati nella zona prossima alla superficie o esterna, raggiunta dagli spruzzi (Ricci, 2004). Sui substrati lapidei sommersi arrecano forme di degrado talvolta consistenti con un fenomeno noto come *microboring* la cui distribuzione ed entità varia soprattutto in relazione alla profondità delle acque in cui il litotipo si trova collocato (Ricci et al., 2004). Essendo forme microscopiche, sono scarsamente visibili ma, in periodi di clima caldo temperato, il loro sviluppo è repentino da formare fitte masse di colore variabile, dal grigio al marrone o al verde-blu, definendo biostrutture di altezza compresa tra pochi dm fino a 10 m: i cosiddetti orizzonti a litofite, con forme sia epilittiche che endolittiche. Tra le peculiarità di questi microrganismi, rilevante è la capacità di adattamento e la sopravvivenza in *habitat* estremi. Da un punto di vista ecologico, rappresentano l'alimento base per molti organismi bentonici, soprattutto molluschi. Alcune specie hanno parete cellulare impregnata di carbonato di calcio e concorrono, infatti, alla formazione di particolari rocce calcaree organogene: le stromatoliti (Caneva, 2005).



Figura 13 - Esempio di Cianobatteri su substrati rocciosi.

CARATTERIZZAZIONE DELLE FORME DI DEGRADO DEI MATERIALI ARCHEOLOGICI SOMMERSI

6.1. Prefazione

In questa fase del lavoro si indaga sui fenomeni di alterazione dovuti ad attività biologica dei reperti archeologici oggetto di studio.

Attraverso l'applicazione di metodi specifici, si vuole offrire un contributo che guidi alla definizione di un aspetto imprescindibile della degradazione biologica: la «bioerosione», il cui ruolo nella degradazione di materiale lapideo sommerso è fondamentale (Golubic et al., 1975; Ricci et al., 2009).

I reperti di provenienza marina, difatti, qualsivoglia sia la loro natura, sono subordinati a forme di degrado prodotte da attecchimento incondizionato di organismi della flora e fauna marina, ed è ad essi che si riconduce la causa di qualsiasi cambiamento indesiderato nell'aspetto e nelle proprietà intrinseche dei materiali (Hueck, 1965). Pertanto, solo delle ricerche mirate, che esaminino sia la natura del manufatto quanto il suo contesto di giacitura, potranno fornire i mezzi appropriati per operare in ambiente marino e favorire, quanto più possibile, la tutela e conservazione dei materiali che giacciono in siti archeologici sommersi.

6.2. Caratterizzazione delle forme di degrado su marmi archeologici

Come peculiare metodica d'indagine per lo studio delle forme di degrado dei frammenti di marmo del sito archeologico sommerso di Baia, dopo una prima

attenta osservazione macroscopica, è stata anteposta l'analisi con stereo-microscopio e l'indagine al microscopio elettronico a scansione (SEM) accoppiato a microanalisi (EDS), per identificare le specie biologiche attecchite, la natura di loro eventuali tracce inorganiche e per definire, sia qualitativamente che quantitativamente, gli aspetti morfologici e l'entità del degrado. Il tutto condotto sulle basi delle evidenti concrezioni e patine superficiali mostrate dai campioni e sulla mancanza di loro parti.

Sono state inoltre preparate, per ciascun campione, delle sezioni sottili e stratigrafiche al fine di valutare, con maggior accuratezza, l'alterazione anche da un punto di vista petrografico, mineralogico e chimico-fisico sia mediante microscopio ottico polarizzatore (POM) che nuovamente mediante SEM/EDS, sottoponendo ad analisi l'interfaccia patina-substrato.

A conferma delle indagini al SEM/EDS su sezioni sottili, circa la natura dei depositi superficiali, è stato utilizzato anche lo spettrofotometro in trasformata di *Fourier* (FT-IR) con modalità di acquisizione in riflettanza totale attenuata (ATR).

6.2.1. Caratterizzazione delle forme di degrado con stereo-microscopio

Le osservazioni allo stereo-microscopio hanno consentito di ispezionare gli aspetti morfologici dei singoli frammenti recuperati, focalizzando maggior interesse sulle incrostazioni superficiali degli stessi; difatti, tale metodica si presta per una visione tridimensionale del campione.

L'indagine preliminare ha previsto l'osservazione «a fresco» degli stessi previo trattamento con formaldeide (*UNI 10923*), quest'ultima utilizzata per il mantenimento della morfologia delle specie biologiche presenti, col fine ultimo di fissarle. La fissazione consiste, per l'appunto, nella stabilizzazione fisica e chimica dei costituenti cellulari in uno stato il più vicino possibile a quello della materia vivente e tale da consentire più verosimilmente l'osservazione microscopica.

Per ciascun frammento marmoreo sono state accuratamente riprodotte immagini di dettaglio relative alla componente biotica e alle differenti forme di alterazione e/o di degrado, presenti in superficie. Di queste se ne riportano di seguito le più indicative (Figura 1, 2)

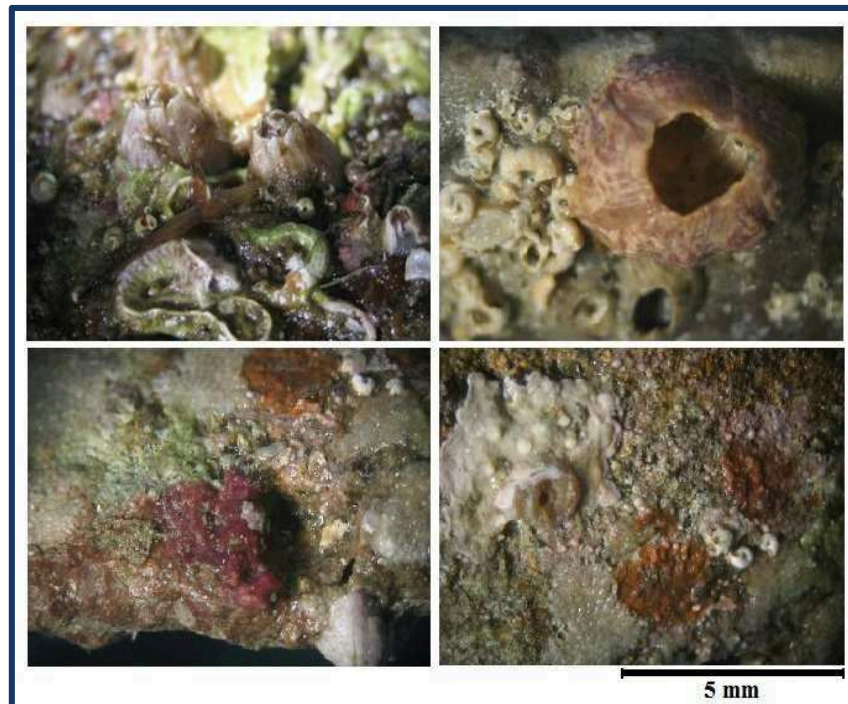


Figura 1 - Immagini allo stereo-microscopio di depositi di natura biologica prodotti da organismi epilitici.

Dalle plurime osservazioni si è dedotta un'enorme variabilità circa lo stato di conservazione dei frammenti; mentre, infatti, alcuni campioni si presentano apparentemente più compatti e poco degradati; altri esibiscono cospicue forme di alterazione.

Nello specifico, i campioni mostrano due tipologie di forme di degrado; la prima, meno invasiva a livello fisico-meccanico, consiste nello sviluppo di *layers* superficiali, anche plurimi, contraddistinti da concrezioni e patine, presumibilmente di natura carbonatica, dovuti a resti scheletrici di *benthos* e *zoobenthos* marino (Figura 1); la seconda, invece, è caratterizzata da perforazioni, in massa e dimensioni differenti (anche centimetriche), riconducibili ad attacco chimico-fisico-biologico e soprattutto all'azione perforante di talune specie di organismi marini, che implicano una netta perdita di materiale con ingenti conseguenze sulla sua integrità (Figura 2).

Mentre nel primo caso si riscontra un danno essenzialmente di tipo estetico, dove il manufatto perde di leggibilità e ne risulta ampiamente deturpato; nel secondo caso rileviamo un deterioramento a livello fisico-meccanico che nelle forme più avanzate implica la totale perdita del bene archeologico.

Suddette forme di degrado, ampiamente indagate, sono state attribuite a gruppi sistematici vegetali e animali mediante il riconoscimento di elementi diagnostici peculiari, come ad esempio le strutture di organismi incrostanti o la morfologia di alcuni residui di biocenosi molli, colonizzatori delle superfici lapidee investigate. Più in dettaglio, si è dimostrata particolarmente intensa l'azione di vermi marini, crostacei, invertebrati acquatici, spugne, molluschi e un'ampia varietà di forme vegetali incrostanti e non (Figura 1, 2).



Figura 2 - Immagini allo *stereo-microscopio* di forme di *pitting* e *macroboring*, entrambe prodotte dall'azione di organismi endolitici.

Entrando in dettaglio, essendo l'analisi allo stereo-microscopio, finalizzata a caratterizzare l'estensione e la variabilità superficiale della biomassa, si è cercato di valutare l'entità del danno del materiale correlandolo proprio alla diversificata crescita biologica. Questo ulteriore aspetto è stato valutato attraverso aggiuntive osservazioni dei frammenti indagati. Nello specifico, i campioni sono stati sottoposti ad un sistema di quadrettatura virtuale (Figura 3), secondo il metodo proposto da Braun Blanquet (1932; 1964) e si è stimato il tasso e il tipo di colonizzazione biologica per unità di superficie di campione investigato. Più semplicemente, il metodo consiste nella suddivisione ideale del campione in aree ridotte, stimando, in relazione all'abbondanza degli organismi, il tasso di copertura e corrispettivo indice numerico, secondo scala di riferimento proposta in figura (Figura 3). Di questi dati, se ne traggono i valori medi al fine di conseguire, per ogni campione, un dato univoco e senz'altro più attendibile.

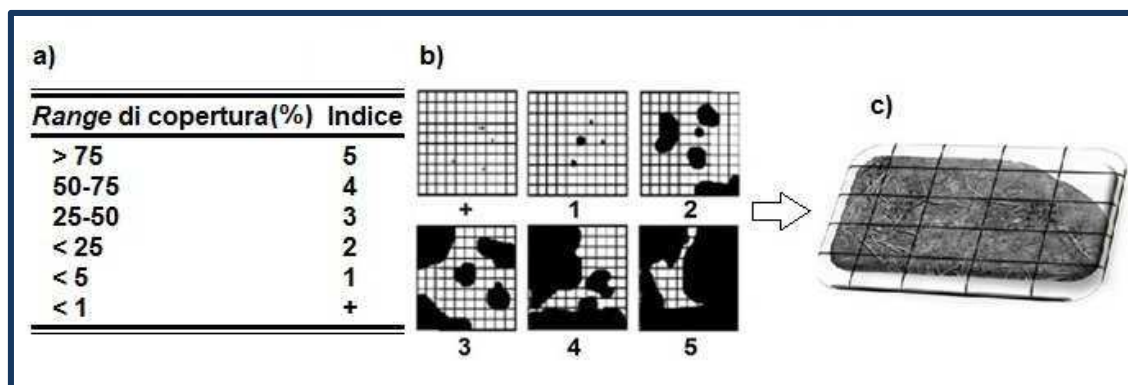


Figura 3 – Schematizzazione di un sistema di quadrettatura secondo il metodo proposto da Braun Blanquet (1932). a) Range di copertura e relativo indice numerico di Braun Blanquet; b) Mappatura di riferimento correlata all'immagine a); c) Esempio di quadrettatura virtuale eseguita su un campione archeologico.

Si riporta di seguito una schematizzazione (Tabella 1) delle osservazioni eseguite su singolo campione, con forme di degrado ricorrenti e danno rilevato in superficie; quest'ultimo stimato secondo il metodo di cui precedentemente si è esposto.

Campione	Biomassa superficiale					Range di copertura (%)	Indice	Forme di degrado
	Alg	Bal	Br	Mol	Ser			
MV1	xx	/	x	/	xxx	> 75	5	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV2	xxx	/	/	/	xx	50-75	4	Depositi superficiali
MV3	xx	/	/	/	xxx	50-75	4	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV4	x	/	xx	/	/	25-50	3	Depositi superficiali
MV5	/	/	/	x	/	< 25	2	<i>Macroboring</i>
MV6	xx	/	xx	/	x	50-75	4	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV7	xx	/	/	/	xxx	> 75	5	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV8	xx	/	/	/	xxx	> 75	5	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV9	xx	xx	/	/	xxx	> 75	5	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV10	xx	/	/	/	/	25-50	3	Depositi superficiali
MV11	xx	/	xx	/	/	< 5	1	Depositi superficiali
MV12	xxx	/	x	/	x	50-75	4	Depositi superficiali
MV13	x	/	/	/	xxx	50-75	4	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV14	/	/	x	/	/	< 5	1	Depositi superficiali
MV15	/	/	xx	/	xxx	> 75	5	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV16	x	/	/	/	/	< 5	1	Depositi superficiali
MV17	xx	x	xx	/	xxx	> 75	5	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV18	x	x	xx	/	xxx	> 75	5	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV19	x		xx	/	x	25-50	3	Depositi superficiali
MV20	/	x	xx	/	xx	25-50	3	Depositi superficiali
MV21	xxx		x	/	/	50-75	4	Depositi superficiali

MV22	X	/	/	/	/	< 5	1	Depositi superficiali
MV23	xxx	x	xx	/	xxx	> 75	5	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV24	X	/	x	/	xxx	50-75	4	Depositi superficiali
MV25	X	/	x	/	/	25-50	3	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV26	/	/	/	/	x	< 25	2	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV27	X	/	x	/	/	< 25	2	Depositi superficiali
MV28	xx	/	/	x	/	25-50	3	Depositi superficiali, <i>macroboring</i>
MV29	X	/	/	/	x	< 25	2	Depositi superficiali
MV30	/	/	x	/	x	< 25	2	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV31	/	x	/	/	x	< 25	2	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV32	x	x	x	/	x	25-50	3	Depositi superficiali
MV33	xxx	/	/	/	xx	> 75	5	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV34	xxx	/	/	/	/	50-75	4	Depositi superficiali
MV35	/	x	/	/	xx	25-50	3	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV36	xx	/	/	/	x	25-50	3	Depositi superficiali
MV37	xx	/	/	/	/	25-50	3	Depositi superficiali
MV38	/	xx	x	/	/	25-50	3	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV39	x	/	/	/	/	< 5	1	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV40	/	/	/	/	xx	< 5	1	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV41	xxx	/	/	/	xx	50-75	4	Depositi superficiali
MV42	xx	/	/	x	x	25-50	3	Depositi superficiali, <i>pitting</i> , <i>macroboring</i>
MV43	xx	/	x	/	/	25-50	3	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV44	x	/	/	/	/	< 1	+	Scarso deposito superficiale
MV45	xxx	/	/	/	x	25-50	3	Depositi superficiali
MV46	/	/	/	xx	/	25-50	3	<i>Macroboring</i>
MV47	x	X	/	/		< 25	2	Depositi superficiali
MV48	x	/		/	xx	25-50	3	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV49	/	/	x	/	xx	25-50	3	Depositi superficiali, <i>pitting</i>
MV50	xx	/	x	/	x	25-50	3	Depositi superficiali, <i>pitting</i>

Note: Alg, alghe; Bal, balani; Br, briozoi; Ser, serpulidi; xxx, abbondante; xx, mediamente abbondante, x; scarso.

Tabella 1 - Tabulazione dei dati raccolti per singolo campione con riferimento alle forme di degrado rilevate, dovute al variabile tasso di copertura operato dalla biomassa sulle superfici dei frammenti.

Delineando un quadro complessivo (Tabella 1; Figura 4), si osserva che la quasi totalità dei frammenti archeologici presenta concrezioni e depositi superficiali, frequentemente accompagnati da significative perdite di materiale (forme di *pitting* e *macroboring*) dovute alla probabile penetrazione di organismi endobionti e a cause ad essi annesse (processi di natura chimica, fisico/meccanica). Si tratta di una forma di degrado meglio conosciuta come *pitting*, che nel lessico *UNI* è

descritta come «formazione di fori ciechi, numerosi e ravvicinati con forma tendenzialmente emisferica e diametro massimo anche di diversi millimetri».

A livello di copertura superficiale, sempre operata dalla biomassa, predomina tra i campioni un *range* compreso tra 25-50% (Figura 4), un dato alquanto significativo pur non tralasciando quelli a tasso di ricoprimento maggiore. Solo pochi frammenti mostrano scarsa colonizzazione superficiale e, unicamente il campione MV44, mostra la quasi assenza di deposito biologico.

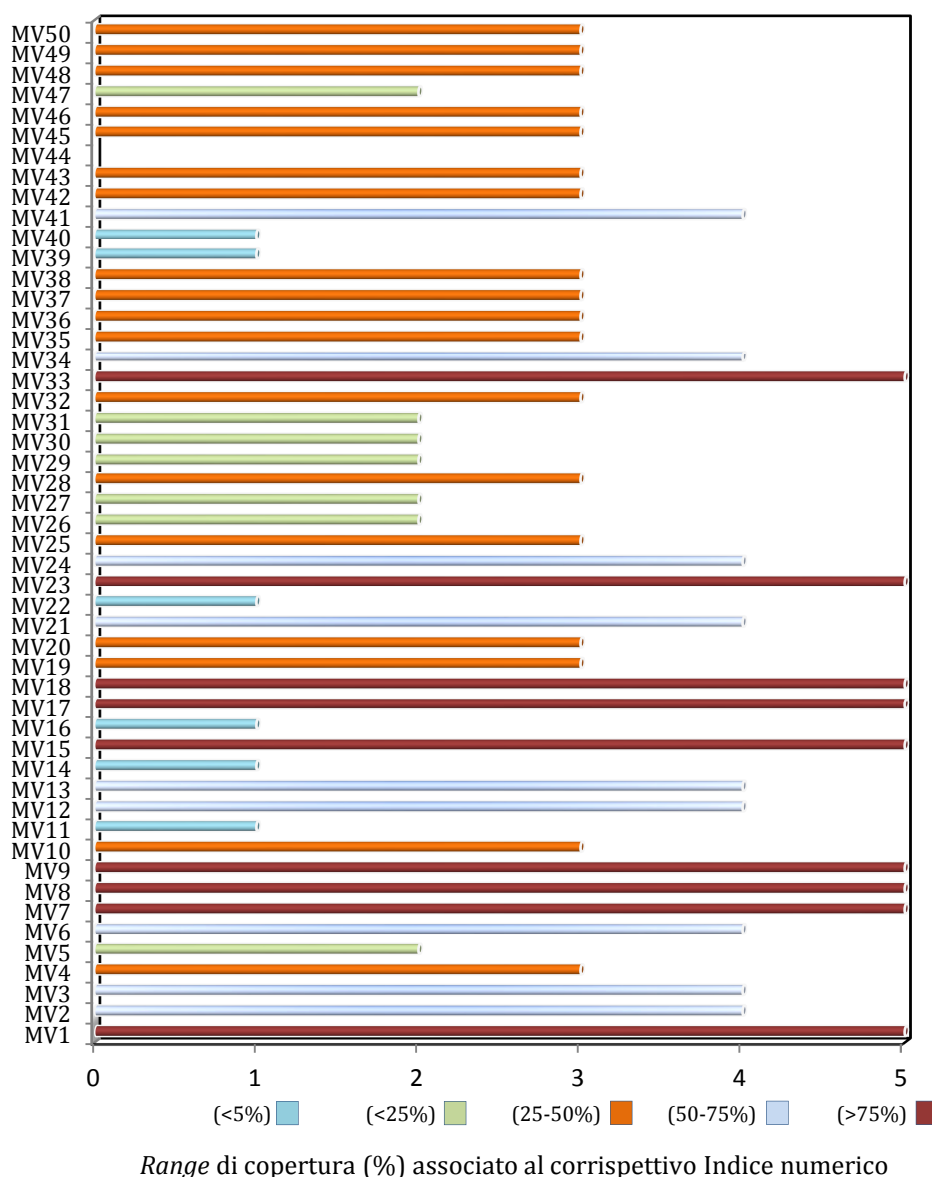


Figura 4 - Range di copertura per singolo campione analizzato e relativo Indice secondo il metodo di Braun Blanquet (1932; 1964).

Il dato presentato è ovviamente solo preliminare; come ampiamente esposto, si basa su uno studio dell'alterazione di superficie correlata principalmente all'azione di forme epilitiche che si insediano sui substrati lapidei; tuttavia la presenza di perforazioni, lascia presupporre all'azione di forme endolitiche, ma per la loro corretta identificazione si rimanda necessariamente ad uno studio di dettaglio mediante metodologia SEM/EDS.

6.2.2. Caratterizzazione delle forme di degrado con SEM/EDS

Le osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM) accoppiato a microanalisi (EDS) hanno consentito di condurre un'analisi morfologica di dettaglio, valutando qualitativamente e quantitativamente l'entità del danno prodotto sui materiali dall'azione diversificata della biomassa. Inoltre, diversamente dallo stereo-microscopio, tale metodica ha favorito l'inquadramento tassonomico di diverse specie; ovviamente laddove i resti scheletrici e le tracce inorganiche erano tali da favorire una loro corretta identificazione. Lo studio condotto su 50 campioni, documentato da immagini e sintetizzato in grafici esplicativi (Figura 19), ha lasciato desumere che l'alterazione più manifesta e senz'altro distruttiva è quella esercitata da specie endolitiche, della fauna e flora marina, che mostrano una predilezione nell'adattamento sui substrati carbonatici; queste forme di vita esplicano una vera azione perforante sui materiali e, attraverso lo sviluppo e l'accrescimento delle loro strutture vitali, penetrano e si ancorano internamente al substrato, facendone il loro *habitat* di vita. Grazie al riconoscimento di tracce peculiari utili per l'identificazione, gli organismi endolitici più comunemente identificati sono stati:

- ◆ Spugne;
- ◆ Molluschi;
- ◆ Vermi marini;
- ◆ Alghe.

Per quanto riguarda le Spugne, quelle appartenenti alla Classe delle Demospongiae (spugne endolitiche perforanti) hanno mostrato un'azione di gran lunga invasiva sulla quasi totalità dei frammenti esaminati.

Tali organismi, in sinergia coi substrati carbonatici colonizzati, attivano dei processi di natura chimica, contraddistinti principalmente da emissione di particolari secrezioni che svolgono un ruolo degradante sui materiali e causano evidenti fenomeni di bioerosione, spesso accompagnati da ingenti perdite di materiale lapideo. In realtà, tale meccanismo chimico, appare ancora poco conosciuto e sembra implicare, non l'elaborazione di una secrezione acida, bensì di una sostanza mucoproteica che formerebbe un complesso con gli ioni Ca^{++} del materiale e ne indurrebbe l'erosione dello stesso.

A tali secrezioni si imputa la formazione nel substrato di una fitta rete di camere e gallerie, all'interno delle quali vive l'animale stesso (Golubic et al.,1981).

Nei frammenti analizzati, tra l'altro, si è osservato che lo sviluppo di suddetti fori non è limitato ad un'alterazione visibile solo microscopicamente ma molto spesso i campioni esibiscono cavità di dimensioni macroscopiche, visibili cioè anche ad occhio nudo. Nel caso specifico delle tracce identificate sui campioni, le immagini al SEM denotano la presenza di un sistema di cavità circolari, talvolta irregolari con dimensioni variabili. In alcuni frammenti si riscontra una loro presenza sporadica e con piccole dimensioni, in media 1,5 millimetri di diametro; altri mostrano invece perforazioni più fitte e numerose, con diametri compresi tra 0,5 e 3,5 millimetri. Studi dimostrano che l'eterogeneità dimensionale dei fori e la loro varia distribuzione spaziale sono da associare allo stadio di accrescimento dell'animale nel substrato colonizzato, ossia alla sua età.

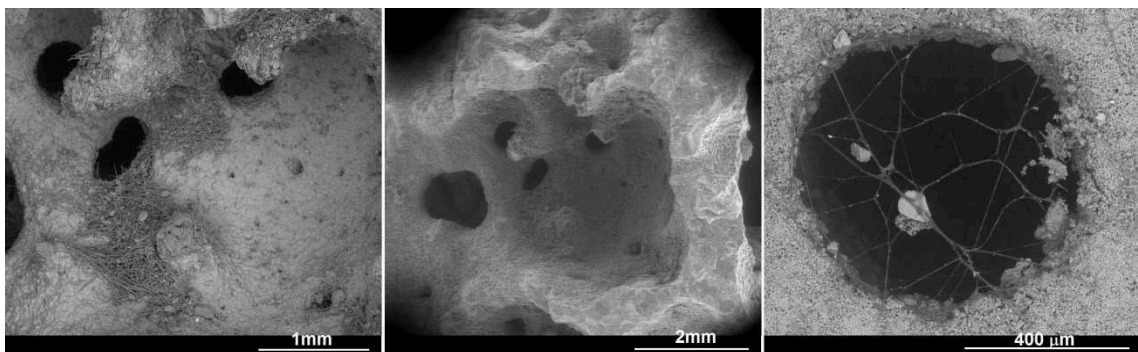


Figura 5 - Forme di bioerosione, di tipo *pitting*, operate da spugne endolitiche su frammenti archeologici.

L'esplorazione microscopica di queste cavità, connessa all'individuazione di ulteriori tracce, peculiari per l'identificazione, ha consentito di associare queste forme di bioerosione ad una famiglia di spugne ben distinta. Difatti, circa la loro tassonomia, sono state identificate quelle appartenenti alla Famiglia delle Clionidae, al Genere *Cliona* e Specie *celata* (Grant, 1826).

A testimonianza del loro riconoscimento è stata registrata in primo luogo una marcata presenza di spicole, ovvero di caratteristiche strutture microscopiche che fungono da sostegno del corpo molle di tali organismi marini. Nel caso specifico, sono state individuate spicole monoassone di tipo *tylostyle* con composizione silicea, che contraddistinguono tale genere.

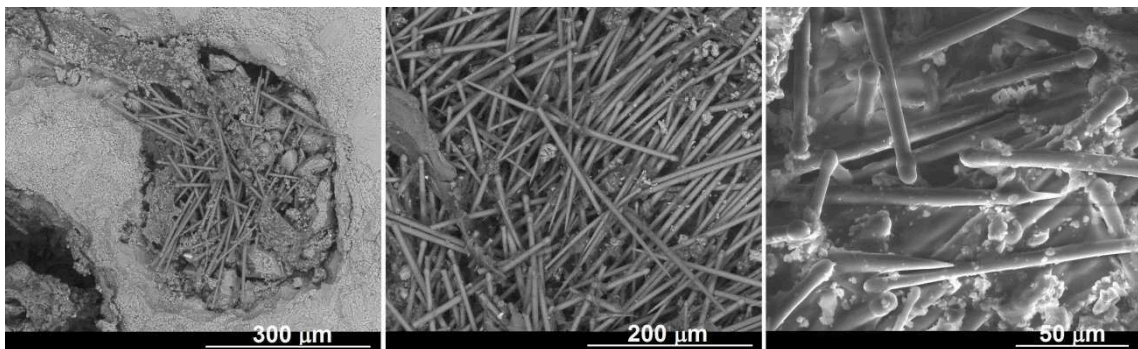


Figura 6 - Colonie di spicole monoassone di tipo *tylostyle* identificate all'interno di cavità.

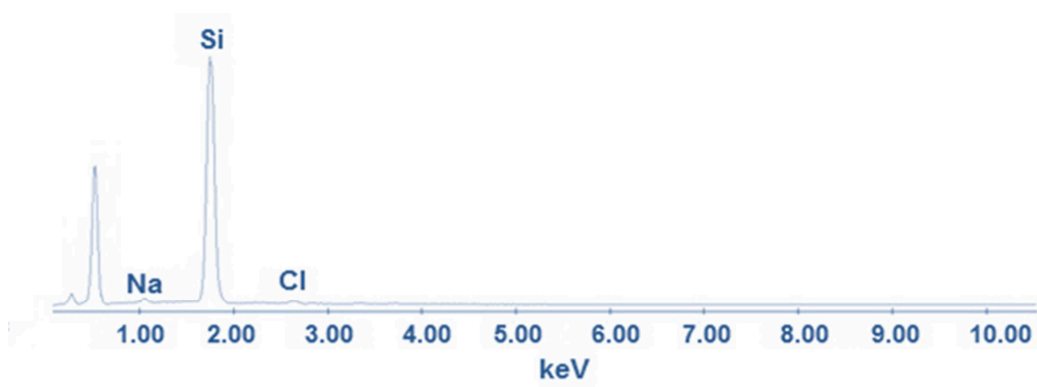


Figura 7 - Composizione chimica di spicole di *Cliona celata* rilevata mediante EDS.

In concomitanza alle spicole è risultata fondamentale l'identificazione di «impronte» concave, conosciute anche come *pits*, con diametro variabile da 50 a 100 micron, derivanti dall'azione chimica dei poriferi perforanti e osservate

all'interno delle cavità e gallerie prodotte dall'animale. Queste tracce aggiuntive, rappresentato un'ulteriore conferma dell'appartenenza al Genere *Cliona*.

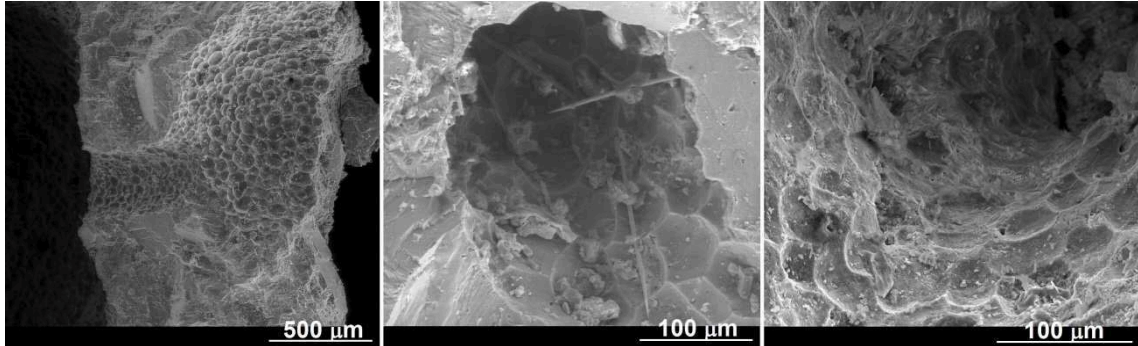


Figura 8 - Impronte concave di spugne endolitiche identificate all'interno di cavità.

Successive indagini morfologiche hanno interessato l'identificazione di altre componenti della biomassa endolitica.

Sono state rilevate in entità ridotta rispetto alle spugne delle impronte di due famiglie di Molluschi; in particolare, delle tracce e dei resti scheletrici, prevalentemente di natura calcarea, di molluschi appartenenti alla Famiglia delle Mytilidae e al Genere *Lithophaga* (Linnaeus, 1758) e quelli appartenenti alla Famiglia delle Gastrochaenidae e al Genere *Gastrochaena* (Pennant, 1777).

Circa il Genere *Lithophaga*, mollusco bivalve, si riscontra la Specie *lithophaga*, comunemente conosciuta come «dattero di mare», assai diffusa nel Mediterraneo e riconosciuta grazie all'identificazione di ampie cavità irregolari nel substrato lapideo, anche fino a qualche centimetro. Assai rinomato, infatti, è il suo insediarsi in rocce carbonatiche e la consueta corrosione mediante secrezioni acide prodotte da appositi apparati ghiandolari e l'alternanza dell'apertura e chiusura delle valve. Del Genere *Gastrochaena*, invece, è stata identificata la Specie *dubia*, un piccolo mollusco, dalla conchiglia lunga sino a qualche centimetro, quasi invisibile, se non fosse per un'apertura a 8 che si osserva sul substrato, costituita da un sottile strato calcareo, che avvolge due sifoni, uno inalante e uno esalante, che l'animale utilizza per filtrare particelle di cibo in sospensione. Tale mollusco, si insinua anch'esso nella roccia, erodendola pian piano, e il più delle volte, come ampiamente osservato durante le indagini morfologiche, condivide lo stesso substrato con le

spugne endolitiche. In questo caso sia il mollusco che la spugna penetrano per molti centimetri nella roccia, indebolendola e rendendola altamente suscettibile alla disgregazione meccanica, ossia ai fenomeni di bioerosione.

Per quanto riguarda i Policheti o vermi marini, si tratta di un tipo di fauna che vive principalmente all'interno di tubi calcarei secreti dall'animale stesso e che spesso si insedia all'interno delle gallerie prodotte da altre forme perforanti.

Come osservato, sussistono casi in cui l'insediamento di tali organismi all'interno di fessure e cavità del substrato, genera, con la crescita del tubo calcareo, una pressione tale da causare fenomeni di disgregazione o addirittura rottura. Tra questo tipo di endofauna sono stati identificati in maggior misura vermi marini appartenenti alla Famiglia dei Serpulidae e al Genere *Serpula*.

Inoltre, solo in alcuni campioni, sono state rilevate tracce di Policheti appartenenti alla Famiglia delle Spionidae, Genere *Polydora* e specie *cilliata* (Johnston, 1838). Si tratta di vermi marini che si avvalgono di setole speciali molto forti per perforare la roccia, scavando gallerie a forma di U (G. V. Losovskaya & V. N. Zolotarev, 2003), facilmente identificabili attraverso un'analisi morfologica di dettaglio.

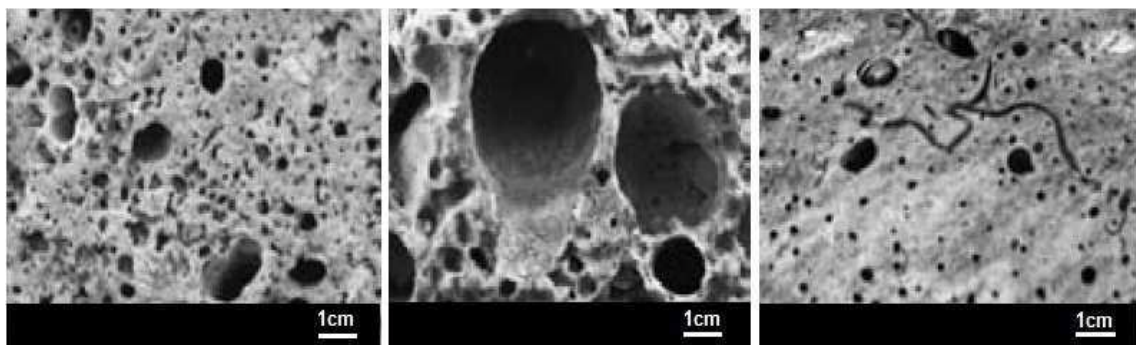


Figura 9 – Apertura ad 8 di *Gastrochaena dubia*; Perforazione di *Lithophaga lithophaga*; Tracce ad U di *Polydora cilliata*.

Circa la flora endolitica, invece, sono state osservate micro-gallerie ramificate, con lunghezze comprese tra 0,5 e 7,0 millimetri imputabili all'azione invasiva di micro-alghe che scavano il substrato attraverso l'azione di sottili rizoidi diramati. Tra queste sono state rilevate tracce di alghe verdi della Famiglia delle Polyphysaceae, appartenenti al Genere *Acetabularia*, i cui rizoidi, in stato giovanile, sono in grado

di ancorarsi al substrato e penetrarvi all'interno, determinando danni fisico-meccanici nel materiale colonizzato.

Anche altre forme di *micro-boring* (o micro-perforazioni) sono state osservate nei campioni; tuttavia, in esse, non sono state identificate le tracce di strutture biologiche necessarie per identificare i *taxa*. Pertanto, questo tipo di degradazione può essere solo genericamente attribuito a microflora.

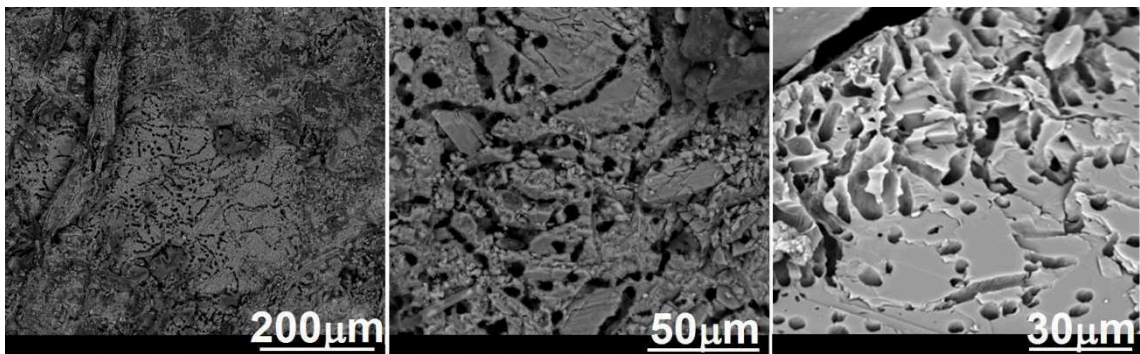


Figura 10 - Forme di *microboring* operato da microflora.

Oltre ai fenomeni di bioerosione, generati da organismi endobionti, un'altra manifestazione di ragguardevole interesse per lo studio dei fenomeni di alterazione sui materiali lapidei in ambiente marino, è quella destata da organismi ad azione incrostante. Tale fenomeno, abbastanza complesso, è operato da forme epilitiche con componenti scheletriche di natura carbonatica (Figura 12). Queste, colonizzano ampiamente le superfici e tendono a ricoprirle di strati, anche multipli, con morfologie e spessori variabili in relazione alla specie, solitamente compresi tra 50 micron e 3 millimetri che, in alcuni casi, si sviluppano anche fino a diversi centimetri. Tra questi organismi sono stati identificati:

- ◆ Alghe
- ◆ Briozoi
- ◆ Balani
- ◆ Vermi marini

Per quanto riguarda le Alghe, trattasi per lo più di Rodoficee incrostanti, ossia alghe rosse la cui azione ha prodotto strati compatti e appiattiti che rivestono parte delle superfici lapidee indagate. Tra i vermi marini, invece, sono stati

identificati i resti scheletrici del Genere *Spirorbis*, specie *spirorbis* (Linnaeus, 1758), ovvero vermi sedentari che vivono in colonie, talvolta molto estese e con dimensioni fino a qualche centimetro per singolo esemplare. In ultimo, Briozoi e Balani sono anch'essi organismi epilitici sedentari, rispettivamente invertebrati che vivono in colonie arborescenti ancorate ad un substrato, e crostacei marini. Nel primo caso sono state identificate le teche calcaree del Genere *Cryptosula*, specie *pallasiana* (Moll, 1803); nel secondo caso, invece, le piastre disposte a corona del Genere *Balanus* e specie *amphitrite* (Darwin, 1854).

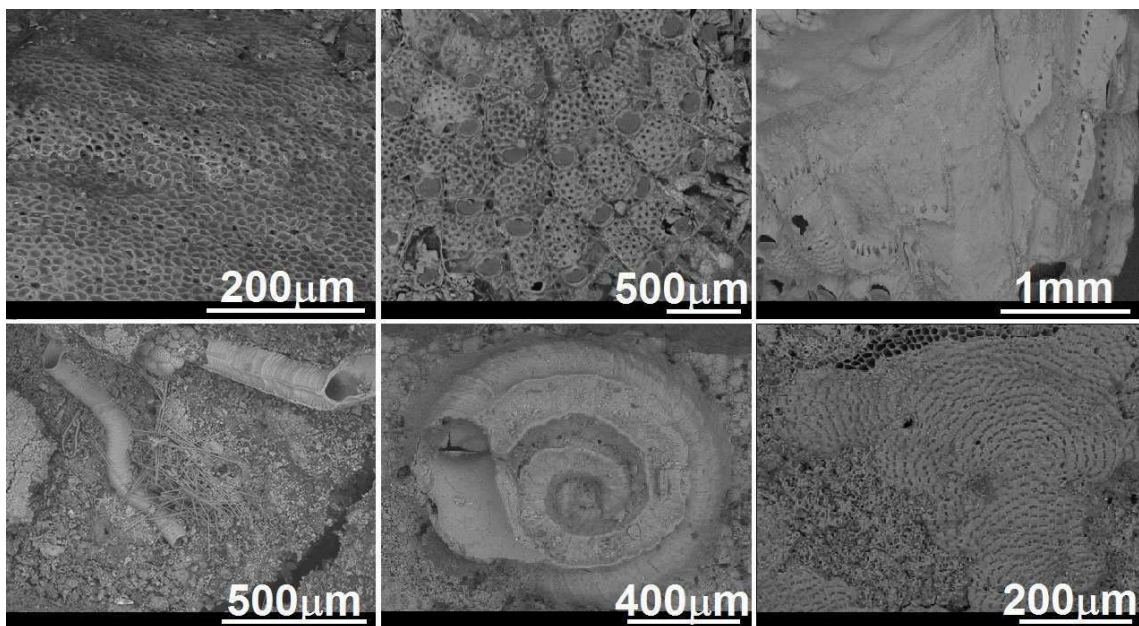


Figura 11 - Forme epilitiche ad azione incrostante con componente scheletrica carbonatica.

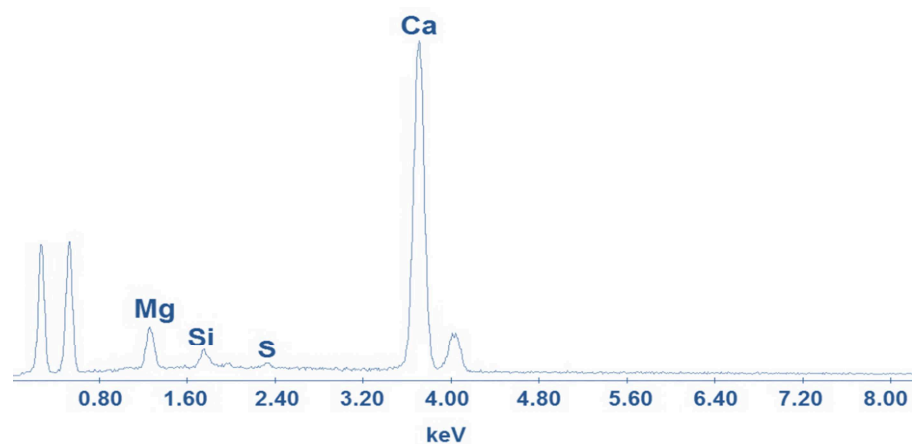


Figura 12 - Composizione chimica delle componenti scheletriche rilevata mediante EDS.

La colonizzazione delle superfici da parte di questi organismi incrostanti, come testimoniato anche dalle cospicue osservazioni sotto stereo-microscopio, tende a produrre dei *layers* superficiali che deturpano il manufatto, inducendone la perdita di leggibilità e funzionalità. Di conseguenza, il risultato è un forte danno di tipo estetico del manufatto oggetto di studio.

Paradossalmente, diversi studi dimostrano che nonostante il danno estetico, queste stratificazioni carbonatiche possono svolgere anche un ruolo protettivo sui manufatti (Ricci et al., 2009; Aloise et al., 2013; La Russa et al., 2013). Si parla pertanto di «effetto bio-protettivo», mostrato schematicamente in figura (Figura 13).

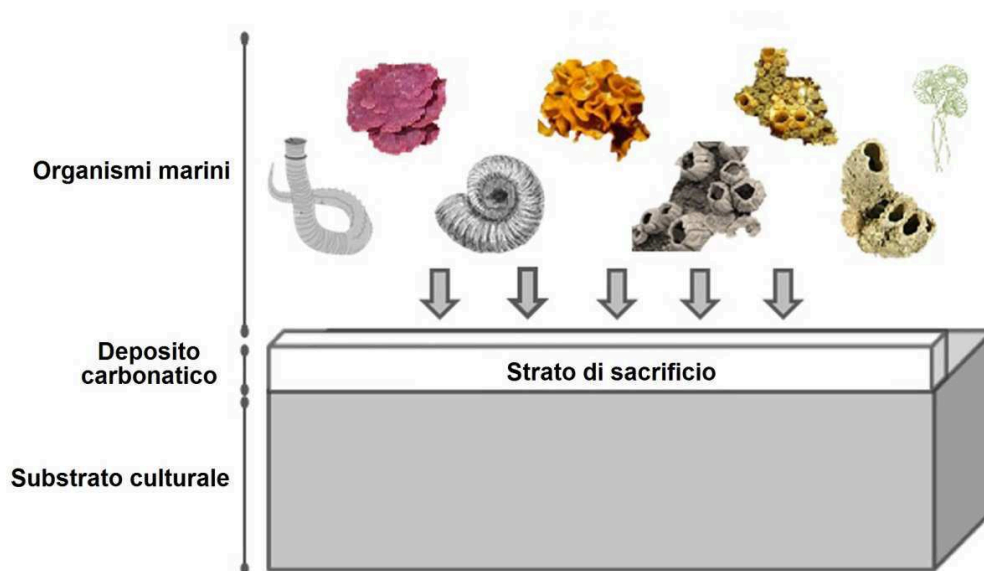


Figura 13 - Schema riassuntivo dell'effetto bioprotettivo destato dalle componenti scheletriche di natura carbonatica degli organismi epilitici.

Quando gli organismi giungono al termine del ciclo vitale, la traccia che di essi rimane sulle superfici è ovviamente la loro componente inorganica, di natura carbonatica (Figura 12). Questo deposito, definito «strato di sacrificio» diviene una nuova superficie colonizzabile; per cui le nuove forme vitali che intaccheranno il manufatto, non andranno ad invaderne la reale superficie lapidea bensì si apporranno su questi nuovi strati formati da resti e tracce scheletriche di *benthos* marino. Ecco perché si parla di effetto bio-protettivo, poiché sono le stesse componenti della biomassa ad adempiere questo ruolo. Il fenomeno tuttavia è

attualmente in fase di studio; ancora poco è noto sul suo perdurare nel tempo e sulla sua variabilità in relazione alle specie che colonizzeranno le nuove stratificazioni.

In ultimo e non di minor importanza si è rilevata l'indagine sulle frustule di diatomee e sui resti di microfossili. Questi sono stati identificati massivamente in tutti i frammenti studiati ma la loro azione è del tutto innocua; vengono pertanto considerati dei contaminanti acquiferi che non apportano alcun tipo di danno sui materiali, tutt'al più essi palesano un'enorme contributo a livello ecologico poiché contribuiscono alla formazione di depositi organogeni.

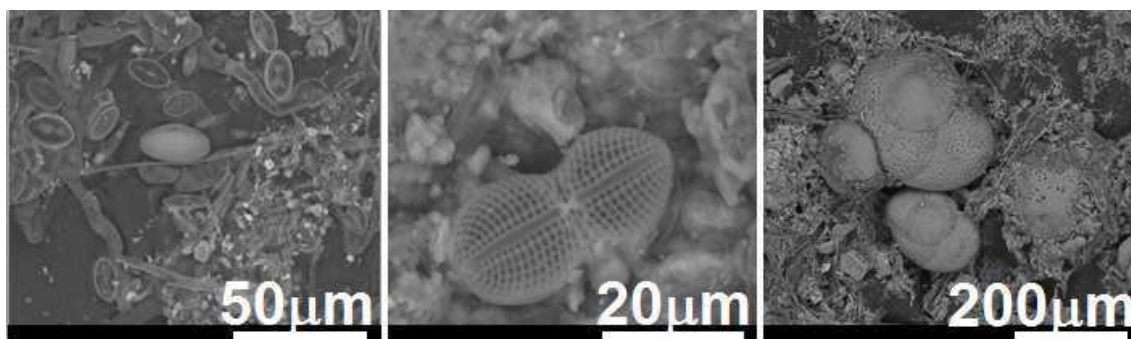


Figura 14 - Frustule di diatomee e tracce di microfossili.

6.2.3. Interazione patina-substrato mediante POM

Al fine di valutare i fenomeni di degrado dei reperti anche da un punto di vista minero-petrografico, sono state preparate sezioni sottili - patina/substrato - con spessori di $\sim 30 \mu\text{m}$. Il fine ultimo è stato quello di constatare come il degrado, dovuto ad attività biologica, variasse in relazione ai caratteri strutturali e tessiturali dei frammenti esaminati.

In primo luogo, il degrado è stato definito mediante osservazioni al microscopio ottico a luce polarizzata, prestando maggior interesse sullo sviluppo delle patine superficiali presenti sui campioni, esaminandone il profilo esterno e verificando:

- ♦ L'adesione al substrato o la presenza di fessure e/o discontinuità;
- ♦ L'omogeneità o eterogeneità della patina; verificandone lo sviluppo su più livelli.

Ad ulteriore conferma delle precedenti indagini, anche da queste analisi è emerso il pessimo stato di conservazione dei campioni archeologici. Sono state osservate patine d'alterazione sviluppatesi diversamente sul substrato e su più livelli con spessori anche fino al centimetro; talune molto omogenee e compatte, altre con andamenti più discontinui e difformi (Figura 15). In alcuni campioni, si è addirittura osservata la penetrazione della patina all'interno del substrato lapideo e nello specifico in micro-fessure preesistenti, probabilmente prodotte da organismi endolitici.

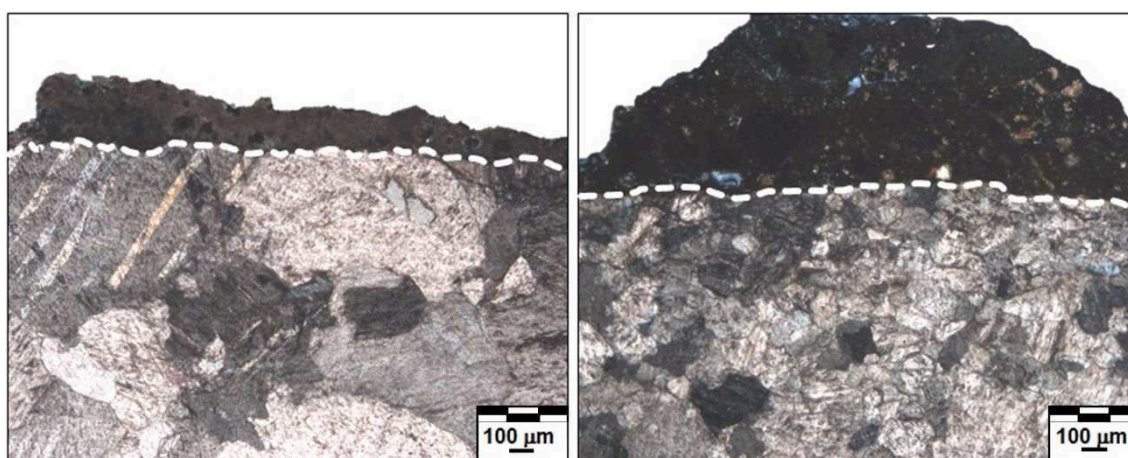


Figura 15 - Interazione patina-substrato; andamento del deposito superficiale.

Nell'interpretazione del danno mediante microscopio ottico, tuttavia, non sono stati trascurati i caratteri strutturali e tessiturali dei frammenti archeologici di cui si è ampiamente discusso nel capitolo IV. Pertanto, sono stati fatti dei parallelismi tra le caratteristiche petrografiche e le forme di degrado studiate per ciascun campione, osservando proprio una correlazione con i fenomeni di bioerosione. Come mostrato in figura (Figura 16), le forme di degrado cambiano strettamente in relazione alla granulometria e al grado di interconnessione tra i cristalli calcitici/dolomitici. I marmi a grana molto fine (Figura 16.d) sono meno suscettibili all'attività biologica destata da specie endolitiche. In essi, infatti, l'attività pervasiva degli endolitici è minima, se non del tutto assente. Ciò è probabilmente dovuto al maggiore grado di compattezza del materiale, dovuto all'elevato grado di interconnessione tra i grani e, conseguentemente, alla

maggiore difficoltà da parte della biomassa endolitica di penetrare nei cristalli, in particolar modo a livello dei punti di giunzione e contatto dei grani.

Pertanto, mentre i campioni a grana fine espongono in maggior misura dei danni solo superficiali contraddistinti da concrezioni e patine d'alterazione (Figura 16.f), i marmi a grana medio-grossa (Figura 16.a) denotano dei fenomeni di bioerosione pronunciati, con perdita irreversibile di materiale (Figura 16.b) in concomitanza anche a concrezioni superficiali (Figura 16.c).

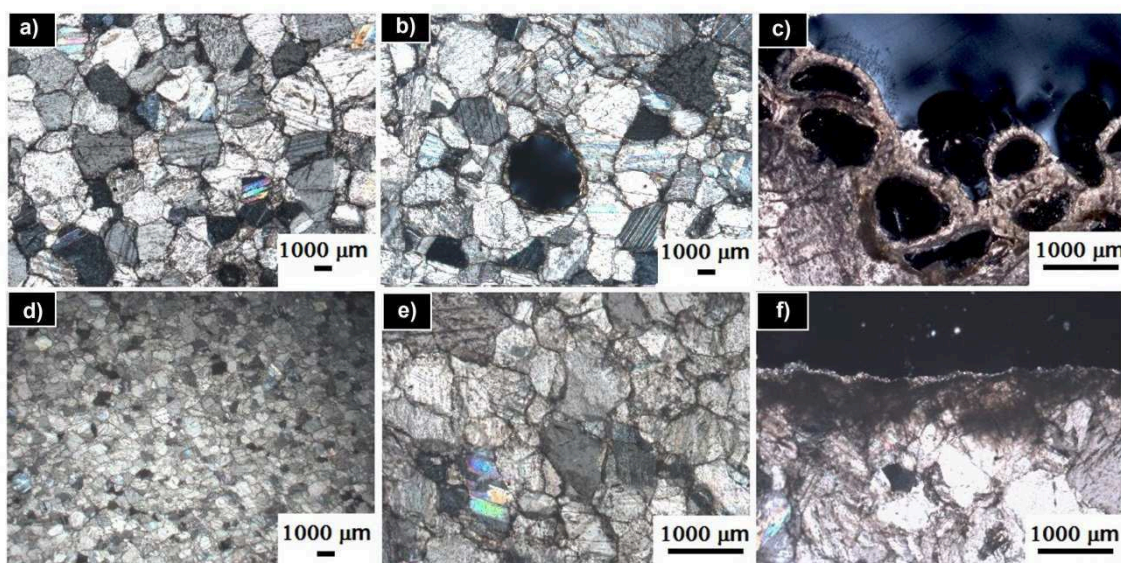


Figura 16 – Forme di alterazione correlate ai caratteri strutturali e tessiturali dei campioni.

6.2.4. Interazione patina-substrato mediante SEM

Le interazioni patina-substrato su sezioni sottili, sono state ulteriormente indagate mediante osservazioni morfologiche di dettaglio al SEM, da cui si osservano gli andamenti di sviluppo delle forme di alterazione sul substrato.

Le immagini delle componenti scheletriche degli organismi e della loro sovrapposizione sulla superficie dei materiali sono mostrate dettagliatamente in figura (Figura 17).

Tali depositi rivelano spessori compresi tra 0,05 mm e 1 cm con andamenti eterogenei e piuttosto irregolari. In particolare, si osservano le strutture cellulari dei talli di alghe rosse incrostanti, in aggiunta a conchiglie di gasteropodi e teche di

briozoi; inoltre forme di micro- e *macroboring* dovute a colonizzazione di spugne, alghe e molluschi endolitici con micro-fessure e penetrazioni nel substrato, sono ben osservabili. Le immagini dunque confermano e sintetizzano chiaramente le modalità di sviluppo dei fenomeni di bioerosione e incrostazione, di cui si è ampiamente parlato.

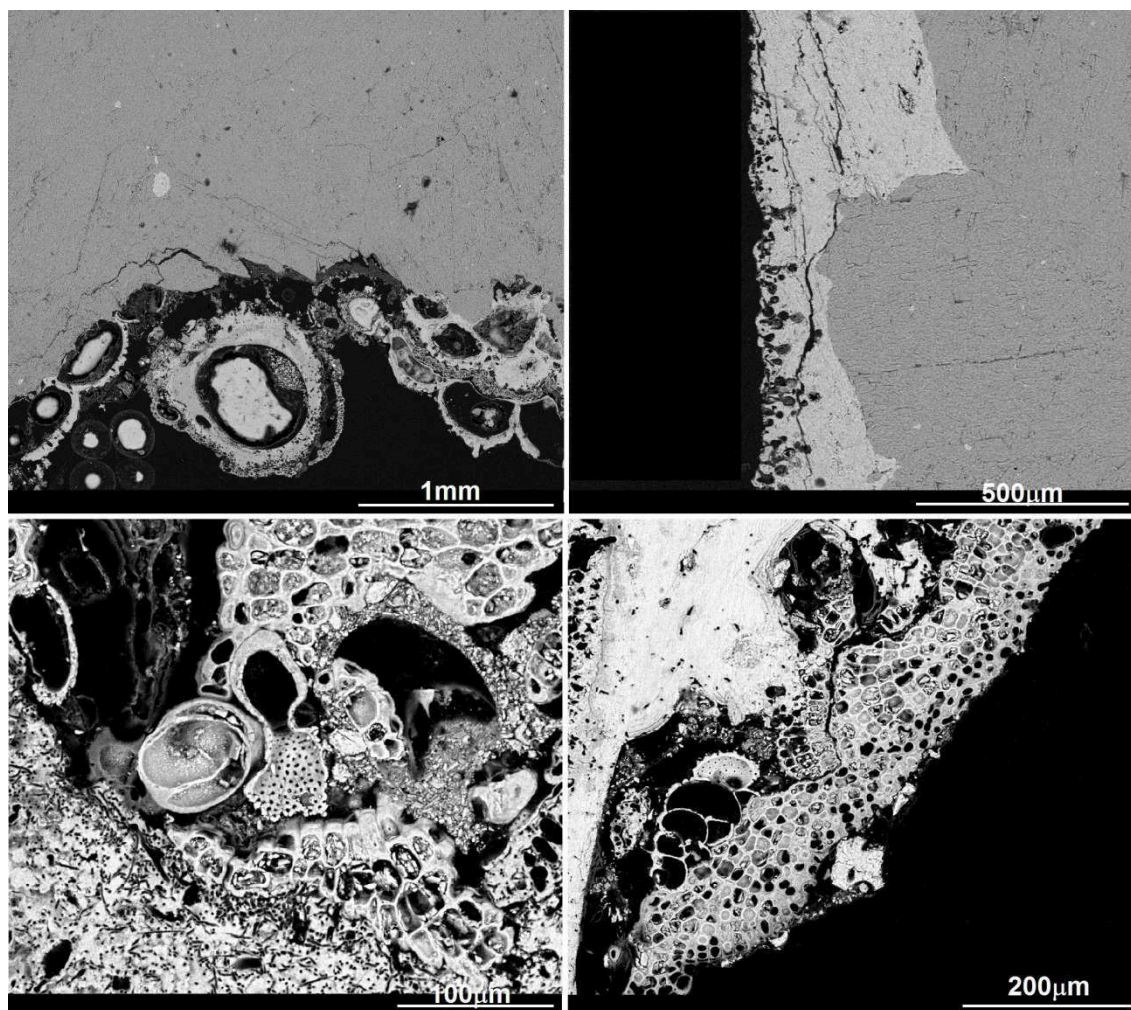


Figura 17 - Interazione patina-substrato con dettaglio dei fenomeni di perforazione e delle componenti scheletriche degli organismi.

6.2.5. Caratterizzazione delle forme di degrado con FT-IR (in ATR)

Lo studio mineralogico-molecolare mediante Spettrofotometro in Trasformata di *Fourier* (FT-IR), è volto a definire la natura delle concrezioni superficiali presenti sui campioni.

La fase analitica ha previsto l'asportazione dell'incrostazione mediante rimozione di tipo meccanico con ausilio di bisturi e, in seguito, la polverizzazione della stessa mediante mortaio e pestello in agata. Il prelievo è stato così sottoposto a determinazione spettrofotometrica in campo infrarosso con modalità di acquisizione in Riflettanza Totale Attenuata (ATR). Dalle analisi condotte su singolo campione di materiale asportato, si rilevano le medesime caratteristiche e se ne riporta un unico spettro esemplificativo (Figura 18), o più precisamente una sequenza di bande di assorbimento registrate in funzione del numero d'onda (o lunghezza d'onda). In particolare, dalla lettura dei picchi di riflettanza e dal confronto con dati di letteratura si è accertata la preponderante natura calcitica delle incrostazioni; si rileva infatti una banda caratteristica ad un numero d'onda di circa 1409 cm^{-1} di notevole intensità e relativamente larga che identifica il tipico picco della calcite dovuto alle vibrazioni di *stretching*; e due bande secondarie più strette di cui una a minore intensità, rispettivamente a 705 e 601 cm^{-1} , ambedue riconducibili alla calcite.

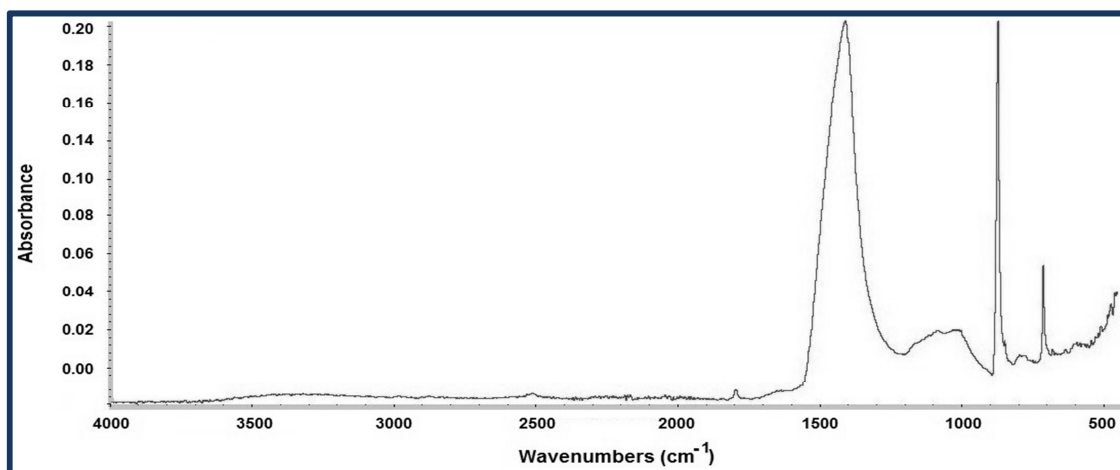


Figura 18 – Spettro FT-IR in ATR rilevato sui depositi superficiali.

6.3. Considerazioni conclusive

Questa fase della ricerca ha permesso di ottenere importanti informazioni sulla variabilità della colonizzazione biologica sui materiali marmorei recuperati in

strutture archeologiche sommerse del sito di Baia e di conseguenza sullo stato di conservazione degli stessi.

Circa le forme di degrado, di maggiore rilevanza sono risultate quelle a carico degli organismi endolitici che, sebbene macroscopicamente poco evidenti, risultano estremamente distruttive causando perdite di materiale lapideo. L'azione erosiva/corrosiva di questi organismi ha indotto dunque ad una diminuzione della durabilità dei materiali che, qualora in futuro non vengano eseguiti gli opportuni interventi, tenderanno col tempo, a disgregarsi, anche a seguito del successivo impianto di altri biodeteriogeni all'interno delle cavità neoformate.

Su un totale di 50 campioni si è stimato un danno di circa il 65% operato da questo tipo di fauna e flora marina. Il restante 35% è un danno di tipo estetico, che si manifesta principalmente in superficie ed è causato dalla biomassa incrostante (Figura 19).

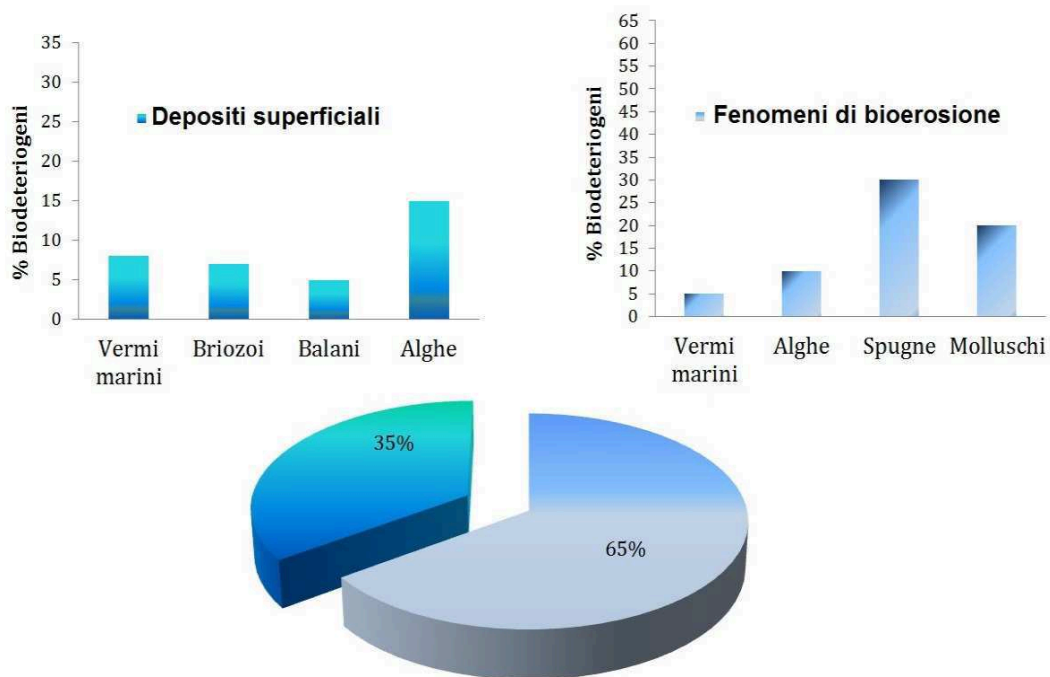


Figura 19 – Sintesi dei danni operati dalla biomassa su 50 campioni marmorei.

Inoltre, si è dimostrato che il diverso tasso di degrado rilevato tra i campioni è correlabile oltre che al tipo di colonizzazione biologica, anche ai caratteri intrinseci

dei materiali e alle loro condizioni di esposizione nel contesto di giacitura. Tuttavia, nel caso dei campioni in studio, tali condizioni di giacitura non sono state un elemento valutabile con precisione, poiché repentinamente variabili. Pertanto, si può soltanto asserire che l'esposizione agli attacchi biologici possa essere stata condizionata da fattori come: condizioni e tempi di insabbiamento, correnti, moto ondoso, variazioni dei parametri ambientali, ecc.

Tutti questi aspetti rendono palese che la documentazione dello stato di conservazione di un reperto e di tutti i suoi aspetti, è indispensabile per la pianificazione di qualsiasi intervento conservativo e, più in generale, per una corretta gestione del bene.

Sulla base di questi dati si potrà giungere alla definizione di mirati interventi da effettuare sulle strutture *in situ*.

INDAGINI DIAGNOSTICHE SU 'PROVINI-CAMPIONE' E MONITORAGGIO IN AMBIENTE SUBACQUEO

7.1. Prefazione

Dopo un'approfondita analisi finalizzata a caratterizzare i frammenti archeologici di marmo recuperati nel sito sommerso di Baia (si vedano capitoli IV e VI) e, valutate le problematiche di alterazione e degrado riscontrate, questa fase della ricerca è stata finalizzata a testare l'efficacia in ambiente subacqueo di prodotti innovativi che garantiscano un maggior grado di protezione ai manufatti ubicati in ambiente marino.

A tal fine è stato pianificato un protocollo sperimentale che ha interessato l'individuazione e la formulazione di principi antivegetativi e di prodotti consolidanti finalizzati ad essere applicati sulle strutture sommerse.

In una prima fase di studio, la sperimentazione è stata focalizzata su prove di laboratorio e test di efficacia su provini-campione di marmo dirette alla caratterizzazione dei nuovi formulati; successivamente gli stessi sono stati collocati in ambiente marino, e sottoposti a cicli periodici di monitoraggio. Le prove in ambiente marino rappresentano, difatti, le condizioni più verosimili per condurre al meglio le sperimentazioni, proprio in virtù del fatto che i prodotti dovranno essere applicati nel medesimo contesto ambientale.

Di seguito si presentano tutte le procedure analitiche impiegate con risultati ottenuti e in unione alle *Raccomandazioni NorMaL* cui si è fatto riferimento.

Quest'ultime, difatti, emesse dalla *Commissione NorMaL*, definiscono metodi unificati per lo studio di materiali lapidei e di manufatti di interesse storico-archeologico.

7.2. Presentazione dei campioni e trattamenti preliminari

Un'attenta ricerca bibliografica ha consentito di selezionare i materiali lapidei aventi caratteristiche simili a quelli rinvenuti nel sito archeologico sommerso di Baia su cui testare, successivamente, le formulazioni prodotte in laboratorio ad azione antivegetativa.

In particolare la ricerca si è avvalsa dell'uso di materiali di cava indisturbati, (omogenei, non alterati né fratturati) e per l'esattezza di provini in marmo di Carrara (si veda capitolo II).

Tutte le prove hanno interessato un numero complessivo di 210 campioni; tale scelta è stata ponderata in relazione alle differenti prove previste per le sperimentazioni di laboratorio, al numero di trattamenti protettivi da eseguire e alla fase di monitoraggio in ambiente marino.

Il tutto condotto in un intervallo temporale complessivo di 24 mesi.

Nella totalità dei litotipi impiegati sono compresi anche quelli «tal quali», ossia quei provini non trattati, impiegati come standard di riferimento e che si mostrano fondamentali come termine di paragone nelle diverse prove sperimentali.

In relazione alle diverse fasi in cui la ricerca è stata articolata e, soprattutto, tenendo conto delle normative cui si è fatto riferimento, sono stati impiegati litotipi di marmo in tre differenti taglie. In particolare:

- ◆ Lastre di 36x46x2 cm;
- ◆ Provini di 5x5x2 cm;
- ◆ Provini di 1x2x0,5 cm.

Si riporteranno in seguito delle tabelle riassuntive dei provini impiegati, con dimensioni, trattamenti e metodologie d'indagine.

7.2.1. Misure di laboratorio preliminari

Nella fase precedente alle formulazioni dei prodotti con proprietà protettive e ai successivi test di efficacia degli stessi, sono state eseguite su provini tal quali delle prove di tipo fisico (si veda capitolo II) utili a caratterizzare in maniera preliminare i materiali adoperati. Tutte le indagini sono state condotte secondo gli standard e la normativa di riferimento (*NorMaL 20/85*).

In dettaglio questa prima fase sperimentale ha interessato:

- ◆ Misure d'assorbimento d'acqua per capillarità (*UNI 10859*);
- ◆ Misure colorimetriche (*NorMaL 43/93*);
- ◆ Misure dell'angolo di contatto (*NorMaL 33/89*).

Prima di condurre le misure, operazione necessaria è stata quella di pulitura; i provini sono stati lavati in acqua bidistillata per eliminare l'eventuale presenza di impurità e lasciati asciugare in stufa per 24 ore a 100 °C.

Ciascun provino è stato poi opportunamente siglato e riproposto in multipli; la normativa prevede che venga utilizzata una sequenza minima di 3 provini, o multipli di 3 per ciascuna prova, ai fini dell'ottenimento di un risultato finale affidabile.

A seguire si riporta una tabella (Tabella 1) di sintesi delle indagini condotte.


n. Provini	Dimensioni (cm)	Indagini/prove di caratterizzazione
3	5x5x2 	- Misure d'assorbimento d'acqua - Misure colorimetriche - Misure dell'angolo di contatto

Tabella 1 - Schema riassuntivo; tipologia di provini impiegati e relative prove di caratterizzazione fisica.

7.2.1.1. Prove di assorbimento d'acqua per capillarità: evidenze sperimentali

Le prove di assorbimento d'acqua per capillarità rappresentano una procedura standard da eseguire, in ogni caso, prima di un qualsiasi trattamento su materiali di natura lapidea (UNI 10859).

Le stesse sono state eseguite su provini tal quali di dimensioni 5x5x2 cm per valutare la quantità d'acqua assorbita per unità di superficie esposta a trattamento (Q_i) in funzione del tempo ($t^{1/2}$), utilizzando la procedura descritta nel capitolo II. Le misure sono state eseguite su 3 campioni, di cui, ne è stato in seguito calcolato il valore medio (ΔQ_i), quantificato attraverso la seguente relazione:

$$Q_i = \frac{m_t - m_0}{A} * 1000 \text{ (mg/cm}^2\text{)}$$

dove A rappresenta l'area del campione, mentre m_t ed m_0 sono rispettivamente il peso del provino ad un determinato istante di tempo t e il peso del provino al tempo $t = 0$.

Q _i	t (s)	t ^{1/2} (s ^{1/2})	ΔQ _i (mg/cm ²)
0 min	0,00	0,00	0,00
10 min	600	24,495	34,11
20 min	1200	34,641	35,55
30 min	1800	42,426	36,09
1 h	3600	60	34,77
4 h	14400	120	35,18
6 h	21600	146,97	35,82
24 h	86400	293,94	36,27
48 h	172800	415,69	36,74
72 h	259200	509,12	36,28
120 h	432000	657,27	36,64
144 h	518400	720	36,98
168 h	604800	777,69	37,21
192 h	691200	831,38	37,38

Tabella 2 - Misure d'assorbimento medie rilevate su provini tal quali e calcolo del ΔQ_i in mg/cm².

Si riportano i dati registrati in funzione del tempo (Tabella 2) e l'andamento degli stessi in una curva esplicitiva (Figura 1).

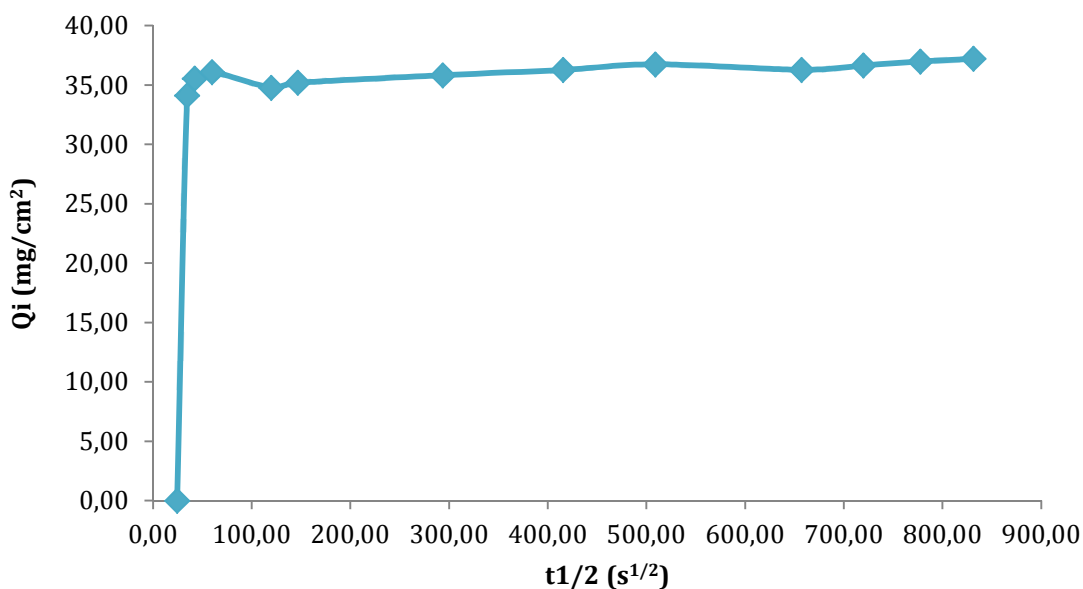


Figura 1 - Quantità d'acqua assorbita per unità di superficie esposta a trattamento (ΔQ_i), misurata in funzione del tempo ($t 1/2$) su provini tal quali.

Dai valori misurati e relativo grafico di figura 1, si evince chiaramente che nei primi 20 minuti dall'inizio della prova, corrispondenti ad un $t 1/2$ compreso tra 0,00 e 34,641 s^{1/2}, i provini assorbono repentinamente sino ad un valore massimo di 35,55 mg/cm².

Negli intervalli temporali successivi, in cui sono state rilevate le misure, i provini denotano uno stato di saturazione, per cui la curva assume un andamento costante già a partire dai 30 minuti successivi dall'inizio della prova e fino alle successive 192 ore (corrispondenti ad un $t 1/2 = 831,38$ s^{1/2}).

Si raggiunge un picco massimo di assorbimento pari a 37,38 mg/cm².

7.2.1.2 Misure colorimetriche: evidenze sperimentali

L'analisi colorimetrica su campioni tal quali rappresenta, anch'essa, una procedura standard da eseguire su litotipi prima di operare qualsiasi trattamento con prodotti protettivi/consolidanti (NorMaL 43/93).

Tali misure, difatti, verranno utilizzate in seguito come riferimenti di controllo per valutare, quantitativamente, le eventuali variazioni cromatiche subite dai provini dopo l'applicazione dei prodotti.

In riferimento alla normativa, affinché la variazione di colore rilevata dopo l'applicazione di un protettivo, possa essere ritenuta «non percepita», deve essere soddisfatta la relazione secondo cui $\Delta E < 5$, dove ΔE è la misura quantitativa che individua l'eventuale alterazione cromatica. Diversamente, qualora il ΔE risultasse > 5 , si rileverebbe una più marcata variazione cromatica, visivamente percepita da un osservatore.

Per il calcolo del ΔE si rimanda alla seguente relazione:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{adimensionale})$$

Per ciascun provino tal quale (TQ1; TQ2; TQ3) sono state realizzate 5 misure, in 5 differenti punti dell'interfaccia che verrà in seguito esposta a trattamento (Figura 2). Di queste, successivamente, ne è stata fatta la media per quantificare una misura più omogenea e attendibile.

Anche in tale prova le misure sono state rilevate su 3 campioni, di cui ne sono stati tratti i valori medi, al fine di conseguire dei risultati più affidabili.

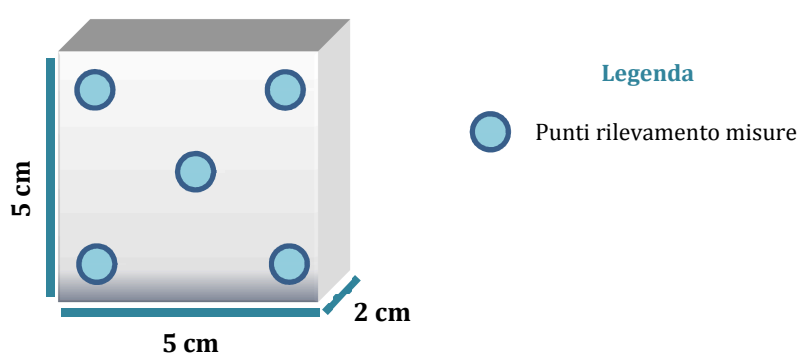


Figura 2 - Punti di rilevamento delle misure colorimetriche su provini di dimensioni 5x5x2 cm.

In tabella 3 si riportano i dati colorimetrici rilevati sui 3 provini e relativi valori medi (Δ); si ricorda che L^* , a^* e b^* rappresentano le coordinate colorimetriche misurate dallo strumento con componente speculare inclusa (SCI).

SCI	TQ1			TQ2			TQ3		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
1	87,97	-0,39	-0,45	87,90	-0,37	-0,44	85,98	-0,38	-0,43
2	87,9	-0,49	-0,38	87,83	-0,51	-0,34	88,19	-0,44	-0,36
3	87,93	-0,4	-0,18	87,98	-0,39	-0,28	87,23	-0,37	-0,38
4	87,61	-0,45	-0,45	86,66	-0,49	-0,35	86,81	-0,47	-0,47
5	87,24	-0,46	-0,51	86,44	-0,39	-0,59	89,14	-0,36	-0,47
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
	87,73	-0,44	-0,40	87,36	-0,43	-0,40	87,47	-0,40	-0,42

Tabella 3 - Misure colorimetriche rilevate su 3 provini tal quali (TQ1; TQ2; TQ3).

7.2.1.3 Misure dell'angolo di contatto: evidenze sperimentali

La misura dell'angolo di contatto è una prova che si esegue per valutare il potere idrofobico di una superficie o, più semplicemente, per definirne il grado di bagnabilità (*NorMaL 33/89*); un ulteriore parametro di cui tener conto quando si opera su materiali di natura lapidea e di interesse storico-artistico.

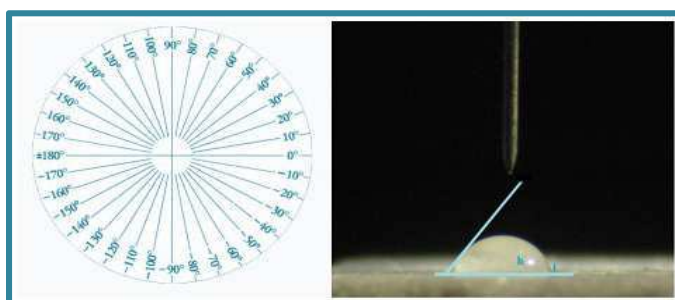


Figura 1 - Misura dell'angolo di contatto su un provino tal quale (TQ) di dimensioni 5x5x2 cm.

Come per le prove precedenti, anche in questo caso le misure sono state realizzate su campioni riproposti in triplo (TQ1; TQ2; TQ3); per ciascun provino sono state realizzate 5 misure di cui sono state, in seguito, calcolate le medie.

La relazione utile per il calcolo dell'angolo di contatto, formatosi tra la superficie del substrato solido (interfaccia del provino) e la tangente tracciata rispetto alla superficie liquida in corrispondenza del punto di contatto con la superficie solida, è la seguente:

$$\alpha = 2 \arctg (2h/l)$$

dove h è l'altezza della goccia rilasciata sul substrato ed l è il diametro; entrambi espressi in centimetri (cm).

Dalla media delle misure rilevate si rileva un angolo di contatto di circa 50°.

7.3. Formulati innovativi per la protezione di manufatti lapidei sommersi

Dopo aver caratterizzato i materiali lapidei di prova, si è proceduto con la formulazione dei prodotti ad azione antivegetativa, da testare sperimentalmente sugli stessi.

Tale fase della ricerca è stata preceduta da una selezione dei principi attivi da utilizzare e, in secondo luogo, dalla loro caratterizzazione e formulazione.

La ricerca è stata indirizzata a sperimentare il loro potere inibitorio in ambiente acquatico verso lo sviluppo della biomassa (*biofouling*), quale causa primaria di forme di degrado e/o alterazione di manufatti lapidei in ambiente marino (Relini, 2003).

I risultati ottenuti hanno rappresentato uno screening preliminare per l'esecuzione di successive prove che garantiscano l'inibizione della biomassa in ambiente marino.

7.3.1. Prodotti selezionati, principi attivi e *binders*

Dopo una mirata ricerca bibliografica, sono stati selezionati diversi prodotti con proprietà consolidante/protettiva, scelti in relazione alla loro compatibilità con l'ambiente marino e con il substrato lapideo da conservare.

In particolare, sono stati scelti *binders* e principi attivi aventi le migliori prestazioni su superfici marmoree.

Per quanto riguarda i *binders*, si tratta di prodotti che esplicano un potere più o meno consolidante a seconda della compattezza del film che andranno a formare e alla loro penetrazione all'interno del substrato. L'aggiunta ai *binders* di sostanze attive nell'inibizione del *biofouling* marino, permette di ottenere dei formulati che uniscono proprietà consolidanti a quelle protettive.

Ovviamente, per la scelta dei prodotti non sono state considerate tutte quelle sostanze ad elevato impatto ambientale in *habitat* marino; diversamente, si è tenuto conto della loro elevata stabilità nel tempo.

I principi attivi selezionati per le finalità preposte sono ossidi metallici che mostrano proprietà fotocatalitiche e antimicrobiche; in dettaglio, biossido di titanio (TiO_2) e ossido di zinco (ZnO) come promotori della fotocatalisi e argento (Ag) come agente battericida (Ruffolo et al., 2013).

Per quanto riguarda i *binders*, invece, la scelta è ricaduta nell'utilizzo di 2 prodotti commerciali, nello specifico nanosilice (SiO_2) e cera silossanica.

Tale scelta non è stata casuale ma ponderata in funzione dell'utilizzo che si dovrà fare dei medesimi prodotti; difatti, dovendo applicarli in un contesto complessivamente diverso da quello subaereo, si è cercato di produrli tenendo conto anche della loro fruizione in ambiente acquatico.

La problematica maggiore, infatti, risulta essere proprio l'applicabilità *in situ* dei prodotti; motivo per cui mettere a confronto 2 *binders* con prestazioni totalmente differenti ha indotto a risultati piuttosto interessanti.

Si riportano in appendice le schede tecniche relative ai prodotti commerciali impiegati in questa ricerca.

7.3.1.1 Caratterizzazione dei principi attivi selezionati

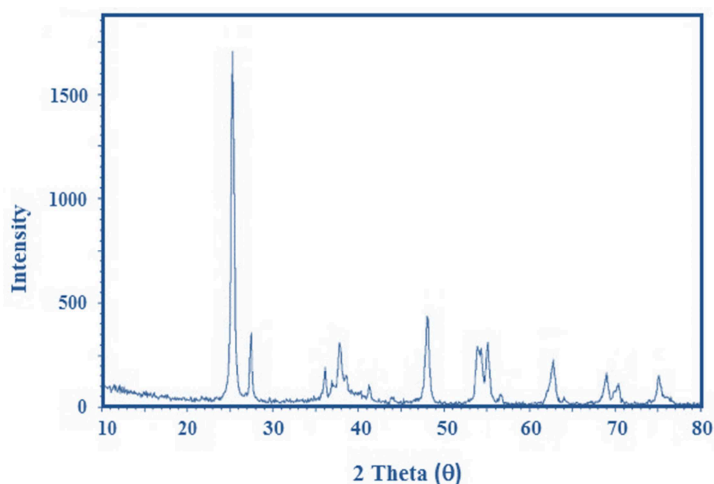
I principi attivi selezionati sono stati caratterizzati mediante diffrattometria a raggi-X (XRD) al fine di ottenere informazioni di tipo mineralogico.

Le analisi sono state volte sia alla conferma della composizione del materiale in esame, sia per eseguire dei confronti tra le condizioni iniziali del prodotto e quelle sperimentate in seguito all'interno delle formulazioni.

7.3.1.1.1. Biossido di titanio nanometrico (TiO_2)

Il materiale selezionato si presenta in forma nanometrica, con diametro medio delle particelle compreso tra 20-100 nm; le stesse si mostrano insolubili in acqua. Dal punto di vista mineralogico trattasi di una miscela di anatasio e rutilo; l'anatasio ne rappresenta la fase prevalente ed è, tra l'altro, quella che denota migliori prestazioni fotocatalitiche. Tuttavia, la letteratura mostra che l'efficacia

dell'anatasio è coadiuvata dalla presenza di modeste quantità di rutilo. Il *band gap* del rutilo è pari a 3 eV (413nm); mentre quello dell'anatasio è di -3.2 eV (387 nm).



In figura 4 si presenta lo spettro XRD della nanopolvere di TiO_2 impiegata (Li & Ishigaki, 2004; Nakata & Fujishima, 2012).

Figura 2 - Diffratogramma del biossido di titanio (TiO_2) nanometrico.

7.3.1.1.2. Argento nanometrico (Ag)

L'argento metallico di dimensioni nanoparticellari selezionato per questa ricerca mostra un *range* dimensionale tra 20-100 nm. Rappresenta un antibatterico molto diffuso nelle tecnologie recenti e si presenta di colore nero per via della forte reattività superficiale. Il suo potere antibatterico è noto essenzialmente in fase colloidale, mostrandosi privo di effetti collaterali.

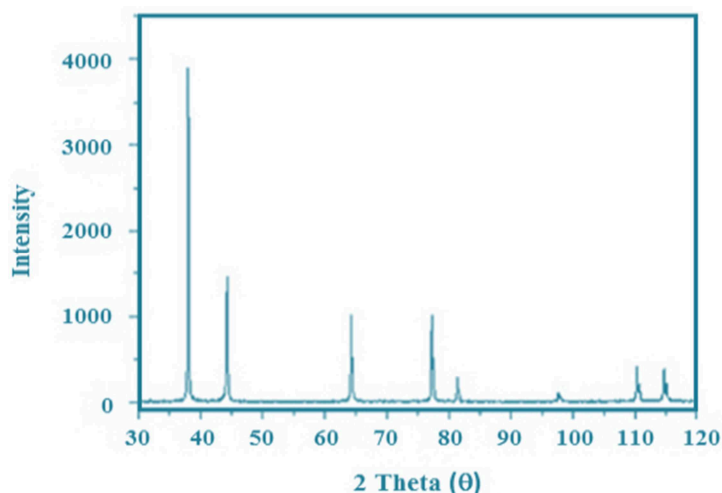


Figura 3 - Diffratogramma dell'argento (Ag) nanometrico.

In figura 5 si presenta lo spettro XRD dell'argento nanometrico utilizzato per le formulazioni sperimentate in questa fase della ricerca (Zhou et al., 2006).

7.3.1.1.3. Ossido di zinco nanometrico (ZnO)

L'ossido di zinco selezionato per questa sperimentazione è costituito da particelle aventi dimensioni medie comprese tra 20-100 nm. Esso è insolubile in acqua e mostra un *band gap* pari a 3.3 eV (375 nm) (Özgür et al., 2005); inoltre denota un'elevata stabilità verso le radiazioni ad alta energia, essenziale per il suo utilizzo nei processi catalitici. In figura 6 si mostra lo spettro XRD relativo al prodotto impiegato.

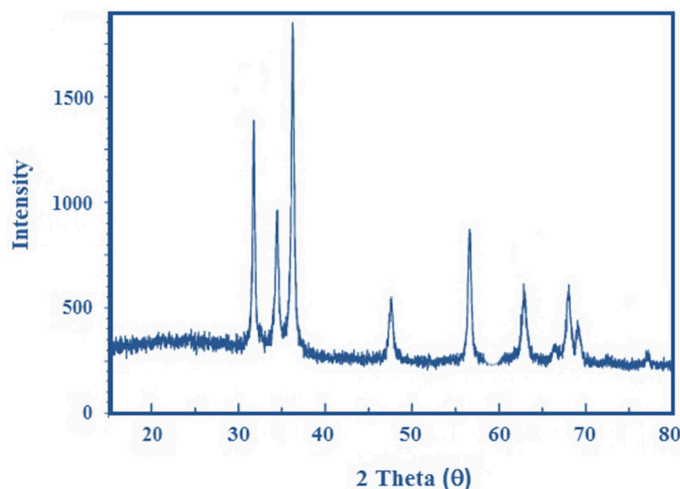


Figura 4 - Diffrattogramma dell'ossido di zinco (ZnO) nanometrico.

7.3.1.2 Caratterizzazione dei *binders* selezionati

Anche i *binders* selezionati sono stati caratterizzati mediante metodologie FTIR o XRD; le finalità sono le medesime di quelle esposte nella caratterizzazione dei principi attivi.

7.3.1.2.1. Nanosilice (SiO₂ - NanoEstel, CTS)

Il prodotto impiegato in questa ricerca è una dispersione acquosa colloidale di dimensione nanometriche il cui utilizzo è ampiamente documentato in materia di Beni Culturali. A seguito dell'evaporazione dell'acqua, le particelle nanometriche si legano tra sé formando un gel di silice, in grado di creare dei ponti tra i granuli decoesi di una pietra o di un intonaco (effetto consolidante), legare particelle di pigmento sulle superfici lapidee (patinature), oppure tenere insieme inerti di vario tipo (realizzazione di malte da stuccatura inorganiche). La formazione del gel di silice non avviene solo per evaporazione del veicolo acquoso, ma anche:

- ♦ variando il pH (mescolato con la calce si cementa improvvisamente);
- ♦ miscelandolo con solventi idrosolubili (alcol, acetone);
- ♦ aggiungendo un sale (metodo sconsigliato per il settore restauro).

Quest'ultimo può essere utile per essere sfruttato come meccanismo di gelificazione in ambiente subacqueo. La scelta della nanosilice (SiO_2), tra l'altro, è

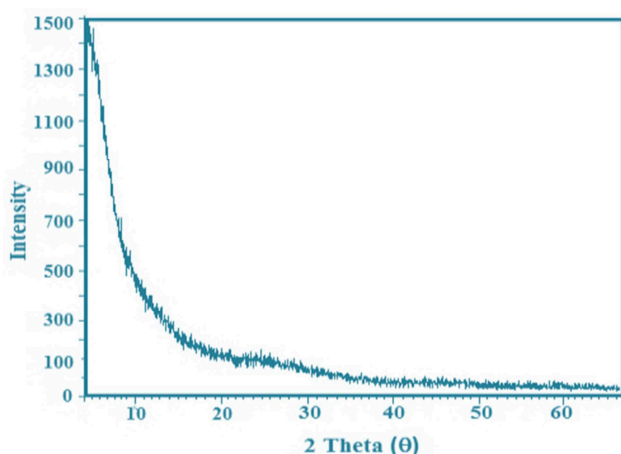


Figura 5 - Diffrattogramma del biossido di silicio (SiO_2) nanometrico, NanoEstel, CTS.

stata fatta in quanto il prodotto della reazione di consolidamento è un film di silice che non interagisce con l'attività *antifouling* dei prodotti sintetizzati. Inoltre offre l'opportunità di confrontare i risultati ottenuti con la lettura specialistica del settore. Lo spettro XRD in figura 7 mostra la natura

non cristallina del prodotto.

7.3.1.2.2. Cera Silossanica Wacker W23

La Cera Siliconica Wacker W23, impiegata in questo lavoro, è un polisilossano di colore bianco, ceroso, resistente all'idrolisi e insolubile in acqua. Esso denota un ingente potere consolidante e una notevole affinità per tutti i tipi di substrati. In figura è mostrato lo spettro FTIR del prodotto

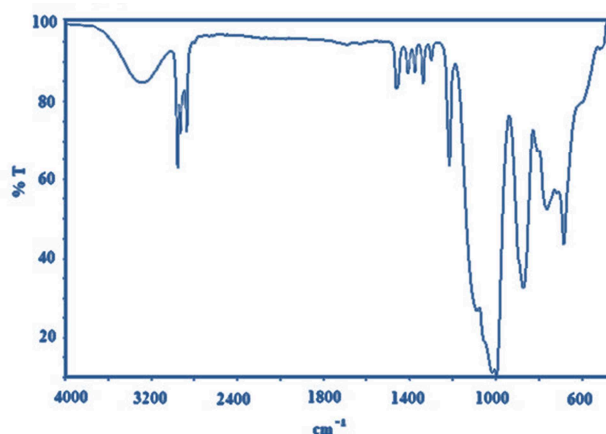


Figura 6 - Spettro FT-IR della cera silossanica Wacker W23.

utilizzato per le sperimentazioni. Si distingue la banda relativa allo *stretching* del legame Si-O a circa 1000 cm^{-1} e gli *stretching* dei gruppi CH_2 e CH_3 .

7.3.2. Prove di efficacia biocida

I principi attivi e i *binders* selezionati sono stati sottoposti a prove di efficacia biocida in ambiente subaereo (in laboratorio) mediante le classiche prove di inibizione in capsule di Petri.

Al fine di verificare la loro azione antimicrobica, le piastre sono state inoculate con una coltura pura di un organismo di prova come da norma DIN EN ISO 846 (*Aspergillus niger*).

La loro crescita è stata poi valutata in base alle modalità riportate nella suddetta norma.

In ambedue i casi, sia per quanto concerne i principi attivi che i *binders*, si è proceduto secondo l'iter standard descritto nel capitolo II.

7.3.2.1. Prove di efficacia biocida sui principi attivi

Le prove di efficacia biocida sono state condotte singolarmente sui principi attivi selezionati (TiO₂, ZnO e Ag in forma nanometrica) e riprodotte in triplo.

Le prove hanno interessato un intervallo temporale di 9 giorni con monitoraggio costante.

Si riporta in tabella 4 una sintesi delle indagini condotte.

Per ogni principio attivo selezionato e, sottoposto ad efficacia antivegetativa, si riportano delle immagini esemplificative.

Si ricorda che una piastra priva di principio attivo è stata utilizzata come controllo.

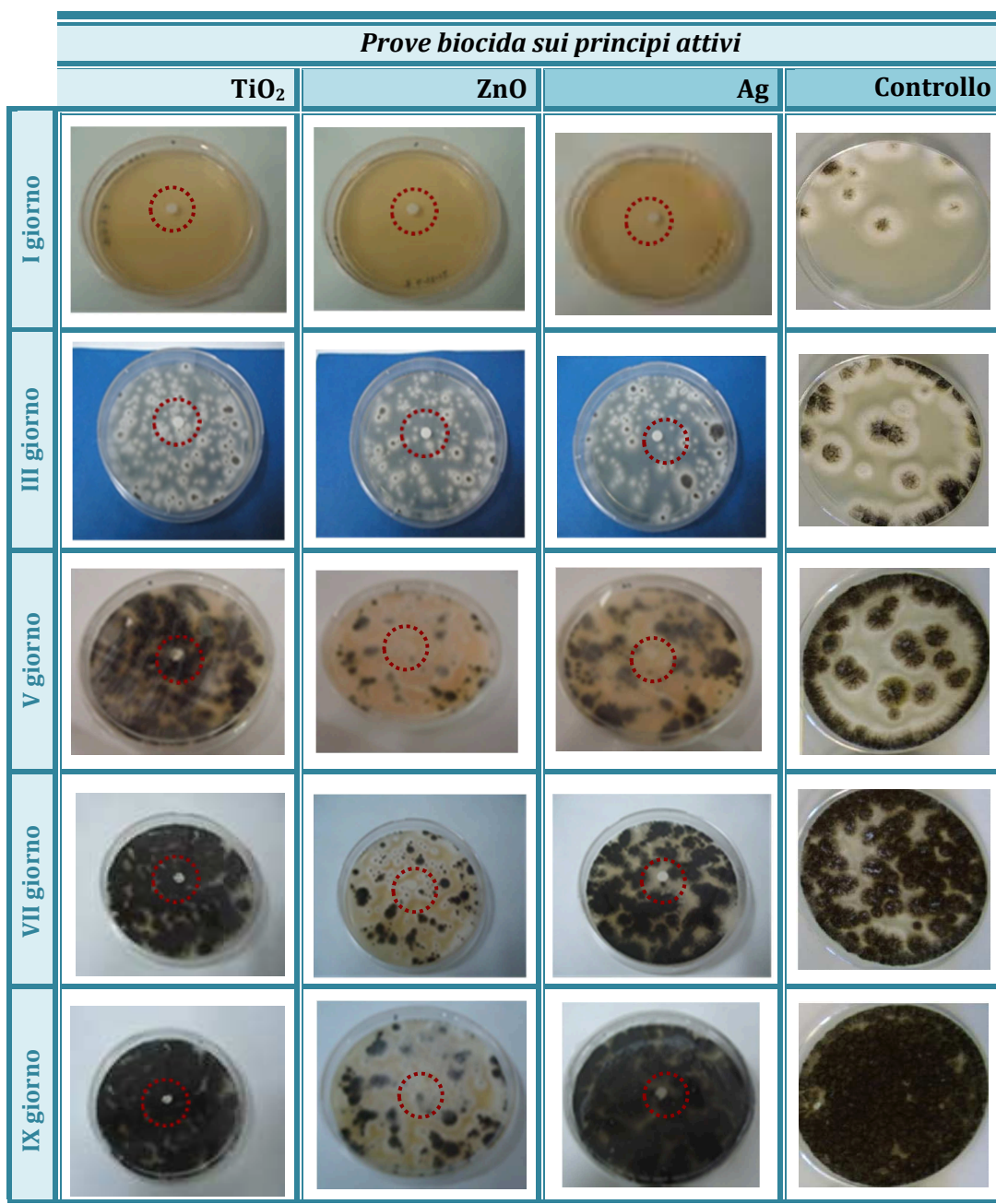


Tabella 4 – Prove di efficacia biocida eseguite sui principi attivi in capsule Petri e monitorate in un intervallo temporale di 9 giorni.

Le immagini riproposte in tabella 4 mostrano una crescita graduale e talvolta intensa delle colonie di *Aspergillus* all'interno delle piastre; diversamente, i dischetti di carta (marcati in rosso) impregnati dai principi attivi, non mostrano attecchimento da parte dei medesimi microrganismi. Questo dato, seppur preliminare, indica un buon grado di efficacia dei principi attivi selezionati per inibire la crescita biologica.

7.3.2.2. Prove di efficacia biocida sui *binders*

Le prove di efficacia biocida hanno interessato anche i 2 *binders* selezionati, NanoEstel e Wacher W23. Il comportamento di questi ultimi, non essendo dei prodotti antivegetativi, deve essere comunque verificato secondo gli standard di riferimento. Nella prova si è proceduto come per i principi attivi.




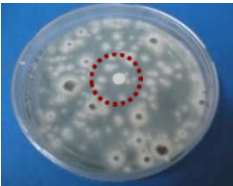
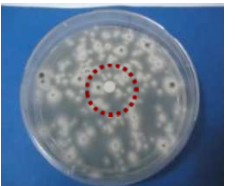

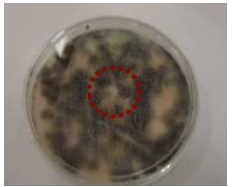








Prove biocida sui binders			
	Cera silossanica (Wacker W23)	SiO₂ (NanoEstel)	Controllo
I giorno			
III giorno			
V giorno			
VII giorno			
IX giorno			

Tabella 5 - Prove di efficacia biocida eseguite sui *binders* in capsule Petri e monitorate in un intervallo temporale di 9 giorni.

Anche in tal caso si evince l'assenza di colonie sui dischetti di carta impregnati dei *binders*.

7.3.3. Procedure di laboratorio per la preparazione di formulati

Alla fase di caratterizzazione dei principi attivi e *binders* selezionati è seguita quella di formulazione, indirizzata alla realizzazione di un prodotto finale con proprietà *antifouling*.

Di seguito si espongono le modalità di preparazione e prove di caratterizzazione eseguite su ciascun prodotto realizzato. In particolare, per quanto riguarda le modalità di preparazione, si è optato per quei metodi che, seconda letteratura, risultano più efficaci per i fini preposti in questa ricerca.

7.3.3.1. Preparazione secondo il metodo per miscelazione diretta

Il metodo per miscelazione diretta (si veda capitolo II), in cui i composti nanoparticellari sono mescolati per sonicazione, risulta il più semplice ed immediato per la preparazione dei formulati.

Con tale sistema sono stati formulati 8 prodotti (Tabella 6), utilizzando i principi attivi e *binders* precedentemente caratterizzati e sottoposti distintamente a prove antivegetative. Come si evince in tabella 6 gli stessi principi attivi sono stati utilizzati in doppio, impiegando, come *binder*, la nanosilice (NanoEstel) e la cera silossanica (Wacker W23).

N.	Principio attivo	Binder	Sigla Formulato
1	TiO ₂	NanoEstel	TNE
2	TiO ₂	Wacker W23	TCS
3	TiO ₂ + Ag	NanoEstel	TANE
4	TiO ₂ + Ag	Wacker W23	TACS
5	ZnO	NanoEstel	ZNE
6	ZnO	Wacker W23	ZCS
7	ZnO + Ag	NanoEstel	ZANE
8	ZnO + Ag	Wacker W23	ZACS

Tabella 6 – Prodotti antivegetativi formulati con il metodo per miscelazione diretta.

Entrando più in dettaglio, il procedimento per miscelazione diretta, adottato per la preparazione dei *coatings* che riportano gli acronimi TNE e ZNE (si veda Tabella 6), ossia quelli a base nanoparticelle di TiO_2 e ZnO disperse in NanoEstel, è il seguente:

- ♦ Una quantità nota di nanoparticelle di TiO_2 (o ZnO) si aggiunge a poche gocce di acqua, al fine di ottenere una pasta uniforme e facilitare così la dispersione, impedendo la formazione di eventuali macro-aggregati.
- ♦ Si addiziona il NanoEstel e si sonica per 10 minuti (sonicazione continua ampiezza al 90%).
- ♦ Si aggiunge altro NanoEstel.
- ♦ Si diluisce la miscela in acqua, al fine di avere una dispersione con un contenuto di nanosilice pari a 1/3 del valore iniziale.
- ♦ Si sonica per ulteriori 30 minuti.

Stessa procedura è stata seguita per la preparazione dei prodotti con acronimi TANE e ZANE, ovvero quelli a base di TiO_2+Ag e di $\text{ZnO}+\text{Ag}$, in NanoEstel, a cui è stato addizionato al formulato finale una quantità nota di Ag nanoparticellare.

I restanti 4 prodotti (TCS, TACS, ZCS, ZACS) interessano, invece, quelli realizzati impiegando come *binder* la cera silossanica Wacker W23.

Diversamente dal NanoEstel che si presenta in forma già utilizzabile, la cera Wacker W23 necessita di preparazione. L'iter prevede che essa venga disciolta su piastra a circa 70°C addizionandovi dell'olio di paraffina (in proporzioni 70% cera e 30% paraffina) e sottoponendo il tutto a sonicazione.

Una volta ultimata la preparazione della cera, si procede con la formulazione dei prodotti sempre in conformità del metodo per miscelazione diretta e seguendo la procedura descritta per realizzare i prodotti a base di nanosilice (NanoEstel).

Ovviamente in tal caso, non si addiziona il NanoEstel bensì la cera Wacker W23.

7.3.3.2. Preparazione secondo il metodo sol-gel

Con la metodica sol-gel (Zhang & Banfield, 2000) sono stati formulati 2 prodotti, impiegando come principi attivi il TiO_2 e l'Ag nanoparticellare e come *binder* sia la nanosilice (NanoEstel) che la cera silossanica (Wacker W23).

N.	Principio attivo	Binder	Sigla Formulato
1	TiO ₂ dopato con Ag	NanoEstel	TDNE
2	TiO ₂ dopato con Ag	Wacker W23	TDCS

Tabella 7 - Prodotti antivegetativi formulati con il metodo sol-gel.

In particolare, i 2 prodotti sono stati realizzati attraverso l'iniziale dopaggio del TiO₂ successivamente addizionato all'Ag. Il dopaggio con ioni di metalli di transizione, in questo caso l'argento (Ag), è una procedura che consente di spostare lo spettro di assorbimento dalla regione dell'ultravioletto al visibile, ottenendo un aumento delle proprietà fotocatalitiche del prodotto finito, anche in condizione di sola luce visibile (Sen et al., 2005; Cao et al., 2008).

La scelta del metodo sol-gel, inoltre, è stata fatta in quanto essa rappresenta la più utilizzata ed efficiente per dopare.

L'iter seguito per potere dopare il TiO₂ ha previsto l'utilizzo di un suo precursore; nel caso specifico è stato selezionato il titanio isopropossido (TTIP) (Figura 9). La procedura adottata, secondo dati di letteratura, è la seguente:

- ♦ Una quantità nota di titanio isopropossido si addiziona ad una quantità nota di metanolo e si sottopone la miscela a sonicazione.
- ♦ Si aggiungono quantitativi noti di AgNO₃, precedentemente solubilizzato in poche gocce di acqua/etanolo, HNO₃ e H₂O.
- ♦ Si sonica ulteriormente.

Si ricorda che tutti i quantitativi dei singoli componenti impiegati nella formulazione devono essere tali affinché, a procedura ultimata, la quantità di argento sia pari all'1% rispetto a quella di titanio.

A questo punto, una volta preparato il titanio dopato, si aggiunge il *binder* (NanoEstel o Wacker W23) secondo le procedure di cui si è ampiamente esposto e si sottopone nuovamente il prodotto finito a sonicazione.

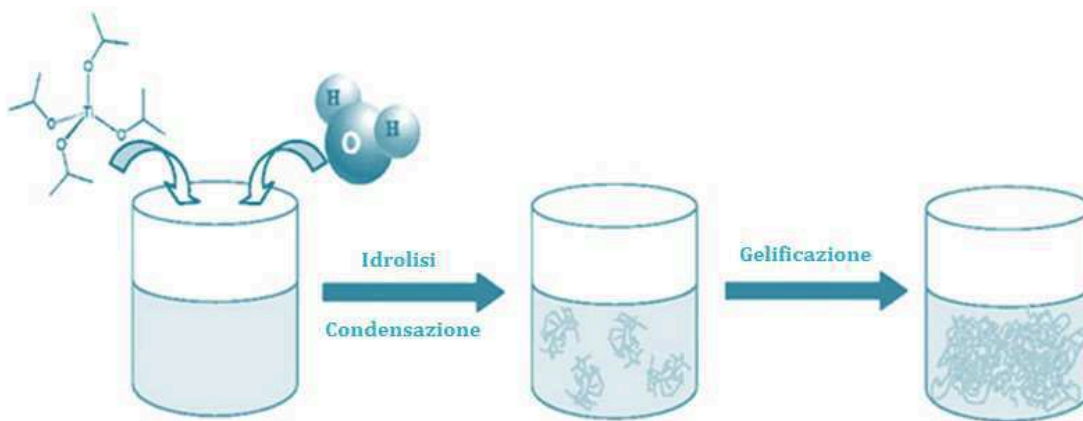


Figura 9 - Rappresentazione schematica del processo sol-gel.

Sigla	Formulato	Concentrazioni
TNE_l	TiO ₂ in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+TiO ₂ (% m/mtot: 0,01)
TNE_h	TiO ₂ in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+TiO ₂ (% m/mtot: 0,1)
TANE_l	TiO ₂ +Ag in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+TiO ₂ (% m/mtot: 0,01)+Ag (% m/mtot: 0,0001)
TANE_h	TiO ₂ +Ag in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+TiO ₂ (% m/mtot: 0,1)+Ag (% m/mtot: 0,001)
ZNE_l	ZnO in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+ZnO(% m/mtot: 0,01)
ZNE_h	ZnO in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+ZnO(% m/mtot: 0,1)
ZANE_l	ZnO+Ag in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+ZnO (% m/mtot: 0,01)+Ag (% m/mtot: 0,0001)
ZANE_h	ZnO+Ag in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+ZnO (% m/mtot: 0,1)+Ag (% m/mtot: 0,001)
TDNE_l	TiO ₂ dopato con Ag in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+TiO ₂ dopato con Ag 1% (0.1 %)
TDNE_h	TiO ₂ dopato con Ag in SiO ₂	SiO ₂ (10%)+TiO ₂ dopato con Ag 1% (1 %)
TCS_l	TiO ₂ in cera	Cera (70%)+TiO ₂ (% m/mtot: 0,01)
TCS_h	TiO ₂ in cera	Cera (70%)+TiO ₂ (% m/mtot: 0,1)
TACS_l	TiO ₂ +Ag in cera	Cera (70%)+TiO ₂ (% m/mtot: 0,01)+Ag (% m/mtot: 0,0001)
TACS_h	TiO ₂ +Ag in cera	Cera (70%)+TiO ₂ (% m/mtot: 0,1)+Ag (% m/mtot: 0,001)
ZCS_l	ZnO in cera	Cera (70%)+ZnO (% m/mtot: 0,01)
ZCS_h	ZnO in cera	Cera (70%)+ZnO(% m/mtot: 0,1)
ZACS_l	ZnO+Ag in cera	Cera (70%)+ZnO (% m/mtot: 0,01)+Ag (% m/mtot: 0,0001)
ZACS_h	ZnO+Ag in cera	Cera (70%)+ZnO (% m/mtot: 0,1)+Ag (% m/mtot: 0,001)
TDCS_l	TiO ₂ dopato con Ag in cera	Cera (70%)+TiO ₂ dopato con Ag 1% (0.1 %)
TDCS_h	TiO ₂ dopato con Ag in cera	Cera (70%)+TiO ₂ dopato con Ag 1% (1 %)

 Tabella 8 - Concentrazioni impiegate per la formulazione dei *coatings*.

7.3.4. Prove di efficacia biocida

Come per i principi attivi e i *binders* selezionati nel primo stadio di questa fase sperimentale anche i 10 prodotti formulati sono stati sottoposti a prove di efficacia biocida in ambiente subaereo, mediante prove di inibizione in capsule Petri. Tali prove sono state condotte ad ulteriore conferma delle precedenti e per verificare se effettivamente i prodotti preparati inibiscono lo sviluppo della biomassa.

La procedura utilizzata è descritta in dettaglio nel capitolo II.

7.3.4.1. Prove di efficacia biocida sui formulati

Diversamente dalle prove di efficacia sui principi attivi, l'inoculazione in capsula non è avvenuta con *Aspergillus niger* bensì con due ceppi batterici marini; nello specifico *S. Maltophilia* e *Micrococcus sp.* (Ruffolo et al., 2013). In aggiunta, il trattamento è stato eseguito su provini in marmo imbibiti del principio attivo ad azione *antifouling*.

Tale scelta è stata ponderata con l'intento di simulare delle condizioni il più possibile verosimili a quelle reali e che dunque permettessero di avvicinarsi alle applicazioni *in situ*, rappresentando una semplificazione dell'ambiente di reazione. Per ciascun formulato le prove sono state riprodotte in triplo, interessando sia i prodotti dispersi in NanoEstel (NE) che quelli preparati in cera silossanica Wacker W23(CS), implicando la fruizione complessiva di 60 provini più 20 di controllo (TQ). In ambedue i casi si è proceduto come segue:

- ◆ Provini di marmo della misura di 1x2x0,5 cm sono stati trattati a pennello con il prodotto biocida formulato, sino a raggiungere l'imbibizione del prodotto;
- ◆ Questi, riposti in piastre di vetro, sono stati sottoposti a sterilizzazione;
- ◆ Dopo sterilizzazione, le piastre sono state poste ad asciugare per una notte a 37°C e immerse in un contenitore (Figura 10) in cui era stato creato un microambiente marino.

L'intero apparato sperimentale è stato monitorato per un intervallo temporale di 9 giorni.

Per avere un quadro chiaro delle sperimentazioni previste in questa fase della ricerca, si riporta una tabella (Tabella 9) dei trattamenti eseguiti e una riproduzione schematica (Figura 10) delle modalità di esposizione dei provini.

N. Provini	Dimensioni (cm)	Trattamento		Sigla	Ceppo
3	1x2x0,5	TiO ₂		TNE	S. Maltophilia
3	1x2x0,5	TiO ₂ + Ag	in NanoEstel	TANE	
3	1x2x0,5	ZnO		ZNE	
3	1x2x0,5	ZnO + Ag		ZANE	
3	1x2x0,5	TiO ₂ dop. con Ag		TDNE	
N. Provini	Dimensioni (cm)	Trattamento		Sigla	Ceppo
3	1x2x0,5	TiO ₂		TCS	S. Maltophilia
3	1x2x0,5	TiO ₂ + Ag	in Wacker W23	TACS	
3	1x2x0,5	ZnO		ZCS	
3	1x2x0,5	ZnO + Ag		ZACS	
3	1x2x0,5	TiO ₂ dop. con Ag		TDCS	
N. Provini	Dimensioni (cm)	Trattamento		Sigla	Ceppo
3	1x2x0,5	TiO ₂		TNE	Micrococcus sp.
3	1x2x0,5	TiO ₂ + Ag	in NanoEstel	TANE	
3	1x2x0,5	ZnO		ZNE	
3	1x2x0,5	ZnO + Ag		ZANE	
3	1x2x0,5	TiO ₂ dop. con Ag		TDNE	
N. Provini	Dimensioni (cm)	Trattamento		Sigla	Ceppo
3	1x2x0,5	TiO ₂		TCS	Micrococcus sp.
3	1x2x0,5	TiO ₂ + Ag	in Wacker W23	TACS	
3	1x2x0,5	ZnO		ZCS	
3	1x2x0,5	ZnO + Ag		ZACS	
3	1x2x0,5	TiO ₂ dop. con Ag		TDCS	
N. Provini	Dimensioni (cm)	Trattamento		Sigla	Ceppo
20	1x2x0,5	Nessun trattamento (TQ)			

Tabella 9 - Tabella di sintesi dei trattamenti biocidi effettuati in piastra su provini in marmo di dimensioni 1x2x0,5 cm, differenziando tra i provini dispersi in NanoEstel da quelli in cera Wacker W23 inoculati con i 2 ceppi batterici scelti per le indagini.

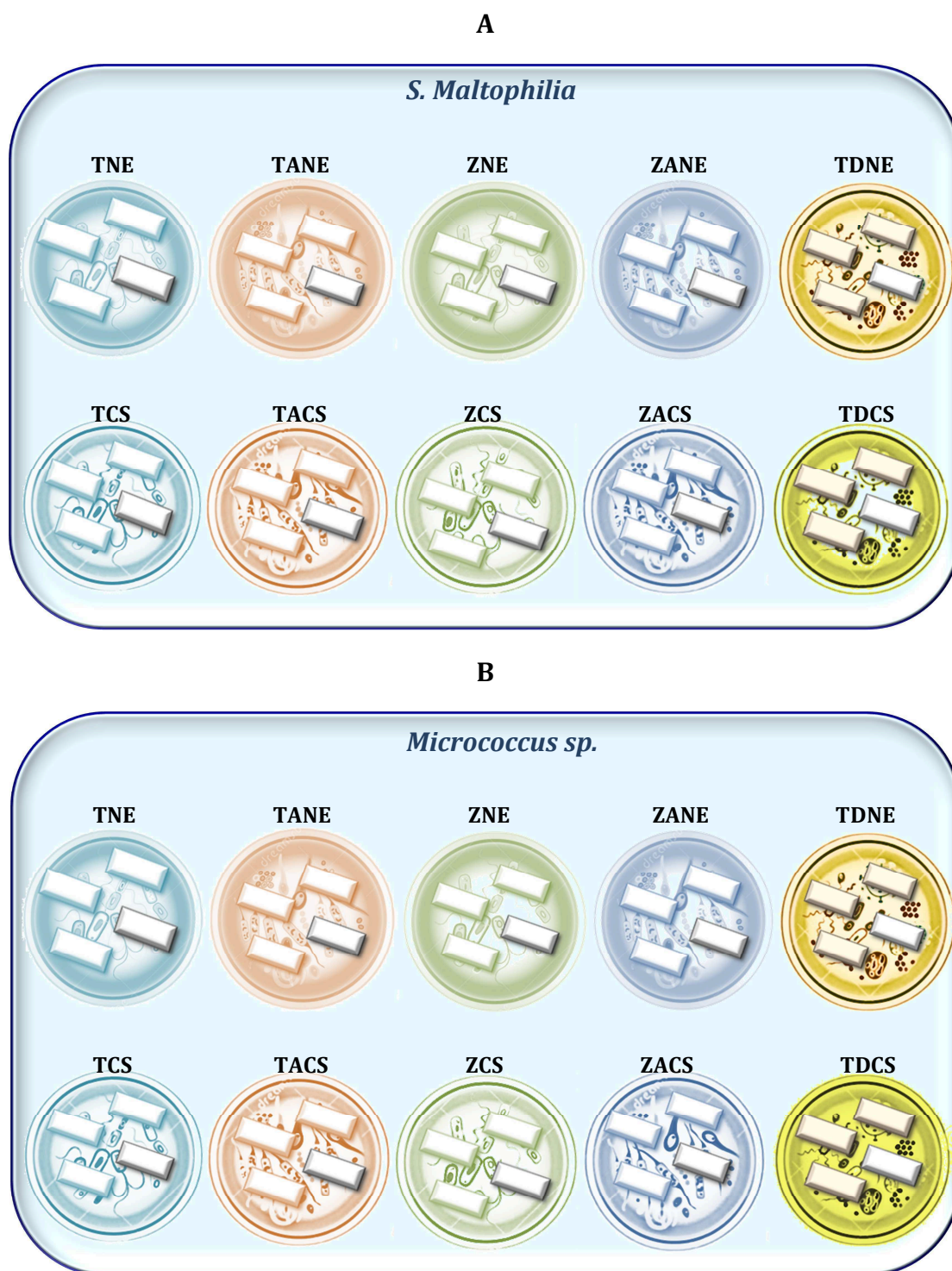


Figura 10 - Apparato sperimentale realizzato per testare in piastra l'efficacia *antifouling* dei *coatings*. L'apparato è stato riprodotto in doppio; nello specifico, nel contenitore **A** è stato creato un microambiente marino con *S. Maltophilia* mentre nel contenitore **B** è stato utilizzato il ceppo *Micrococcus sp.* Ciascuno dei 2 contenitori (a; b) è stato assemblato in maniera tale da contenere 10 piastre, una piastra per singolo prodotto da testare, contenente 4 provini in marmo di dimensioni 1x2x0,5, di cui 3 trattati e 1 di controllo (tal quale, TQ).

Dopo 9 giorni di esposizione i provini sono stati prelevati e sciacquati per rimuovere eventuali residui non adesi; dopodiché sono stati fissati in Glutaraldeide fosfato 0,01M per 24h e sottoposti ad osservazioni microscopiche. Le osservazioni hanno consentito di verificare la crescita di biomassa sui provini in relazione ai trattamenti effettuati.

Si riportano, in 2 grafici (Figure 11, 12) distinti, i dati ottenuti dalle osservazioni eseguite.

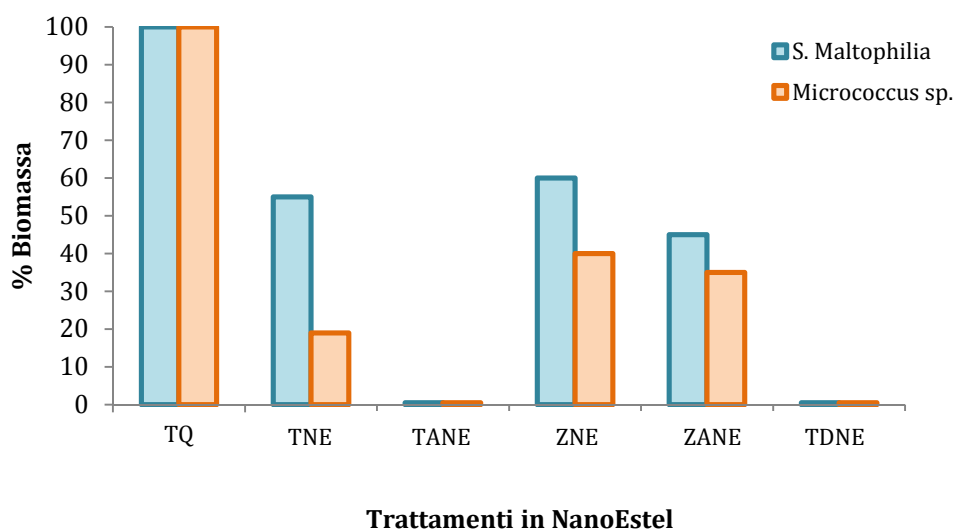


Figura 11 - Variazione della componente batterica su provini trattati con formulati dispersi in NanoEstel e sottoposti a monitoraggio per un periodo complessivo di 9 giorni.

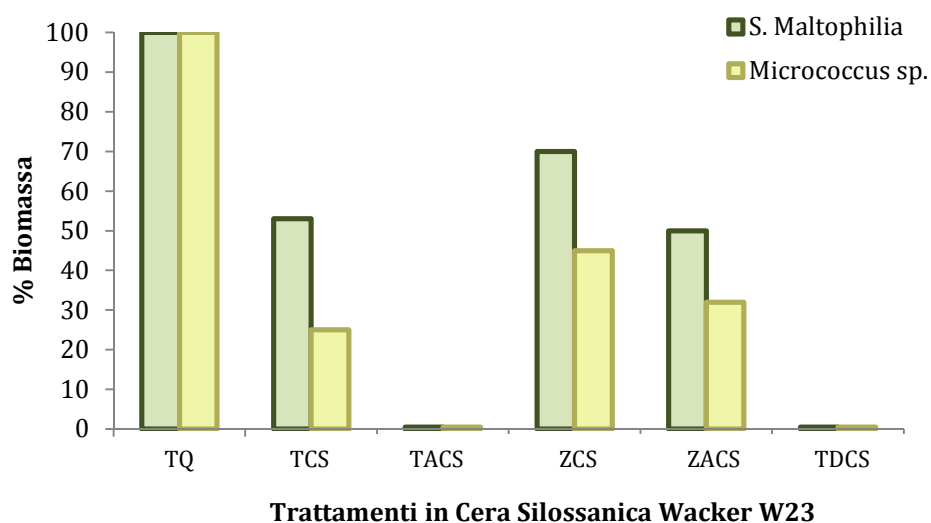


Figura 12 - Variazione della componente batterica su provini trattati con formulati dispersi in Cera Silossanica Wacker W23 e sottoposti a monitoraggio per un periodo complessivo di 9 giorni.

Si dimostra che entrambi i ceppi batterici impiegati nella sperimentazione sono sensibili, pur se in misura differente, ai prodotti sintetizzati. L'azione battericida dei formulati impiegati è ancor più evidente se rapportata ai provini di controllo (TQ) (Figure 11, 12) che mostrano un elevato livello di proliferazione batterica con produzione di EPS (si veda capitolo V) su tutta l'area del provino sottoposta a sperimentazione.

In particolare, nel grafico di figura 11, relativo ai formulati dispersi in NanoEstel, si evince che i prodotti TANE (TiO_2+Ag) e TDNE (TiO_2 dopato con Ag) determinano entrambi un completo abbattimento dei batteri, mentre nel caso del TCS (TiO_2 puro), la soppressione della componente batterica è stata limitata a circa il 55% per *S. Maltophilia* e al 19% per *Micrococcus sp.*

Leggermente inferiore si è dimostrata l'efficacia dei formulati ZANE ($\text{ZnO}+\text{Ag}$) e ZNE (ZnO puro); nel primo caso l'abbattimento batterico è di circa il 45% per *S. Maltophilia* e 35% per *Micrococcus sp.* Nel secondo caso, invece è di circa 55% per *S. Maltophilia* e 38% per *Micrococcus sp.*

Per quanto concerne il grafico di figura 12, relativo ai formulati dispersi in cera silossanica Wacker W23, si quantificano risultati che divergono minimamente dai precedenti, sia per quanto riguarda le inoculazioni fatte con *S. Maltophilia* che *Micrococcus sp.* Pertanto si riscontra un potere inibitorio verso i ceppi batterici leggermente superiore.

Questa diversità, nonostante l'utilizzo degli stessi principi attivi, è da imputare probabilmente al *binder*; per cui la minor efficacia, seppur minima, della cera, potrebbe essere indotta dalla presenza di sostanza organica. Infatti, nonostante si tratti di una resina silossanica, non si preclude la presenza in essa di una minima frazione organica; la stessa che renderebbe il *binder* più facilmente esposto ad attacco batterico.

7.3.5. Formulati: applicazione e prove di caratterizzazione in laboratorio

Il problema dell'applicazione dei formulati è stato affrontato tenendo conto del contesto di utilizzo degli stessi. Pertanto, dovendo operare su manufatti di provenienza marina e data l'oggettiva difficoltà di operare in tale contesto, dove le

variabili che entrano in gioco sono senz'altro differenti e repentinamente variabili, la ricerca ha richiesto notevoli sforzi.

Partendo da tali considerazioni, si è scissa la problematica in due diversi filoni di ricerca:

- ◆ Il primo raccoglie quei metodi per l'applicazione dei formulati direttamente *in situ* (in ambiente subacqueo) su beni amovibili (es. pavimentazioni, murature, ecc.).
- ◆ Il secondo comprende quei metodi di applicazione dei *coatings* in ambiente subaereo, da applicare su manufatti di provenienza marina mobili (es. statue), per poi essere conservati in ambiente subacqueo e ivi ricollocati.

Proprio sulla base di questi aspetti, sono state realizzate le formulazioni di cui ai paragrafi 7.3.3.1. e 7.3.3.2., impiegando i 2 diversi *binders* (NanoEstel e Wacker W23). La scelta di quest'ultimi, pertanto, è stata vagliata in relazione alla loro applicabilità in contesti sia aerei che subacquei.

Per gli obiettivi preposti sono state messe a punto 2 metodiche sintetizzate nel seguente schema (Figura 13).

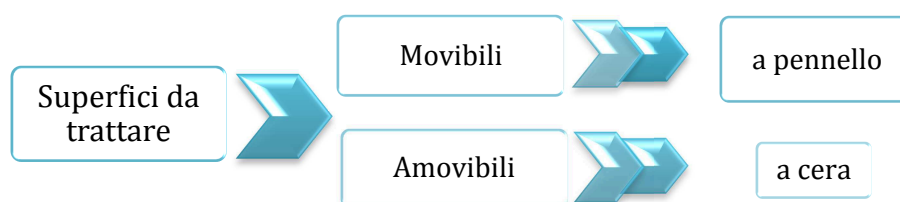


Figura 13 - Metodi di applicazione dei prodotti relazionati alle superfici da sottoporre a trattamento protettivo.

- ◆ L'applicazione a pennello risulta essere il metodo più semplice; esso consiste nel trattare il materiale lapideo mediante stesura a pennello del prodotto contenente i principi attivi ad azione biocida.
- ◆ Il sistema a cera, invece, consiste nell'applicare mediante sfregamento la cera contenente il principio attivo sul materiale lapideo. L'applicazione mediante sfregamento si esegue per mezzo di una siringa che funge da

applicatore; questa assicura la presenza di uno strato di materiale protettivo sufficiente a garantirne l'efficacia, anche in ambiente umido. Una miglioria a questo setup si apporta montando una spazzola in setole che migliora notevolmente l'applicabilità.

I trattamenti secondo i due metodi sono stati eseguiti in maniera preliminare su provini di dimensioni 5x5x2 cm e successivamente ne sono state indagate le proprietà filmogene e adesive secondo gli standard di riferimento. In particolare modo, per quanto riguarda le applicazioni *a cera*, sono stati ovviamente eseguiti dei test preliminari in laboratorio per verificare se effettivamente il prodotto potesse essere ben applicato a contatto con l'acqua. Tale prova è stata eseguita attraverso una simulazione dell'ambiente acquatico di cui se ne riportano delle immagini dimostrative (Figura 14).

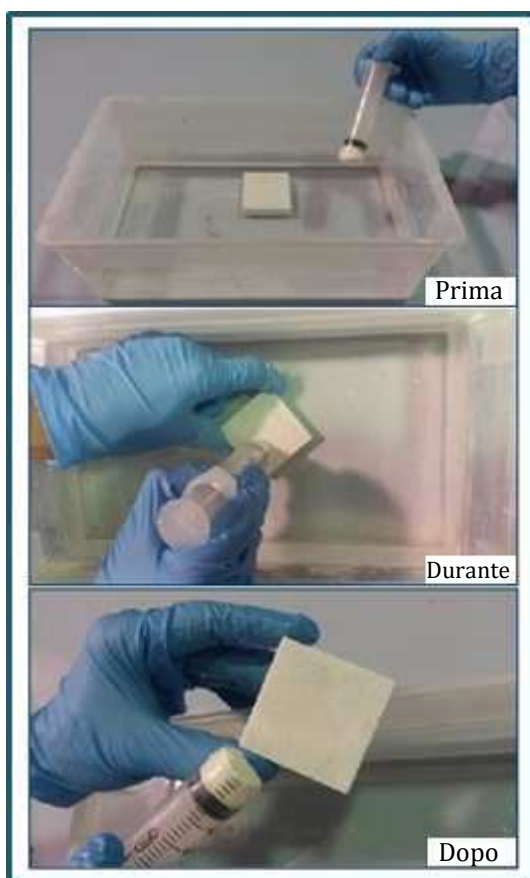


Figura 14 - Immagini dimostrative di applicazione dei prodotti in cera attraverso simulazione in ambiente acquatico.

Si riporta una tabella di sintesi dei trattamenti effettuati per testare le proprietà filmogene/adesive dei formulati, relativi materiali e metodi di applicazione impiegati (Tabella 10).







N. Provini Tot	N. provini per formulato	Applicazione	Dimensione (cm)	Prove filmogene/adesive
30	3 per TNE_l	A pennello 	5x5x2 	- Misure colorimetriche - Misure dell'angolo di contatto - Rilascio del principio in acqua
	3 per TNE_h			
	3 per TANE_l			
	3 per TANE_h			
	3 per ZNE_l			
	3 per ZNE_h			
	3 per ZANE_l			
	3 per ZANE_h			
	3 per TDNE_l			
	3 per TDNE_h			
30	3 per TCS_l	A cera   	5x5x2 	- Misure colorimetriche - Misure dell'angolo di contatto - Rilascio del principio in acqua
	3 per TCS_h			
	3 per TACS_l			
	3 per TACS_h			
	3 per ZCS_l			
	3 per ZCS_h			
	3 per ZACS_l			
	3 per ZACS_h			
	3 per TDCS_l			
	3 per TDCS_h			

Tabella 10 - Tabella di sintesi dei trattamenti *antifouling* e delle prove filmogene eseguite su provini di marmo di dimensioni 5x5x2 cm, differenziando tra i provini dispersi in NanoEstel da quelli in cera Wacker W23, eseguiti con i 2 metodi di applicazione.

7.3.5.1. Proprietà filmogene e adesive

Questa fase della ricerca mira a definire le caratteristiche prestazionali dei nuovi formulati dopo la loro applicazione su materiali lapidei di natura geologica simili ai reperti archeologici studiati.

Pertanto, dopo la messa a punto dei formulati innovativi, è stata sviluppata un'ulteriore attività sperimentale con prove di laboratorio sui provini trattati.

In particolare, sono state eseguite prove filmogene e adesive per verificare il livello di adesione e di stabilità dei prodotti formulati.

Come riportato in tabella 10 le prove hanno interessato:

- ♦ Misure colorimetriche (*NorMaL 43/93*);
- ♦ Misure dell'angolo di contatto (*NorMaL 33/89*);
- ♦ Resistenza dei formulati in ambiente subacqueo simulato (*UNI 10859*).

7.3.5.1.1. Misure colorimetriche: evidenze sperimentali

Dopo l'applicazione dei prodotti, i provini sono stati nuovamente sottoposti a misure colorimetriche e al calcolo del ΔE mediante confronto con i dati ottenuti su provini non trattati (si veda paragrafo 7.2.1.2.).

Le misure sono state nuovamente riprodotte in triplo (impiegando 3 provini per prodotto) e ne è stato quantificato il valore medio.

Inoltre, per quanto riguarda i prodotti, essi sono stati adoperati in doppio, ovvero utilizzando concentrazioni di *binder* e di principio attivo differenti al fine di capire quale fosse il *range* di concentrazione accettabile dal punto di vista colorimetrico. In particolare si è utilizzata una bassa concentrazione, contrassegnata dalla sigla *l* (low) e una concentrazione alta, contraddistinta dalla sigla *h* (high) nell'acronimo di ciascun formulato (si veda tabella 8).

La complessità dei dati misurati è stata opportunamente rielaborata e sintetizzata attraverso dei grafici esplicativi, consentendo di stabilire se effettivamente i prodotti testati abbiano apportato un'alterazione cromatica rilevante al substrato.

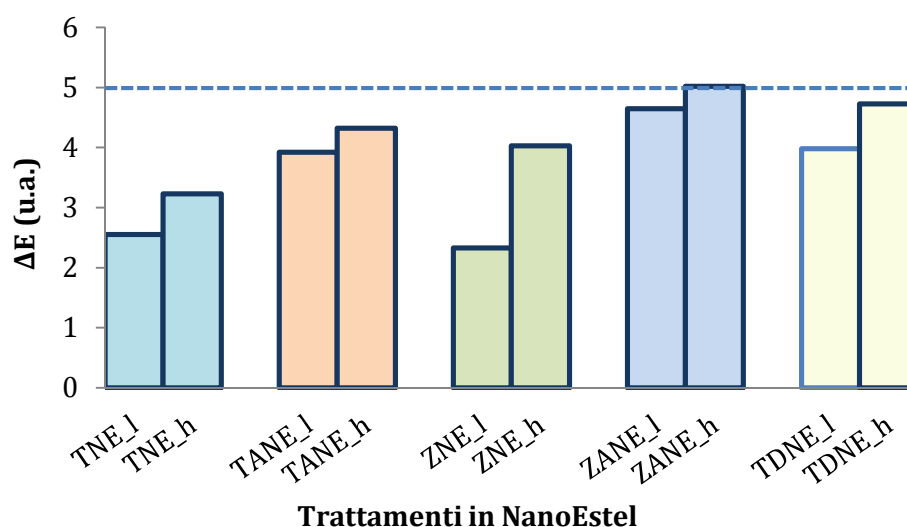


Figura 15 - Variazioni colorimetriche su provini trattati con formulati dispersi in NanoEstel, differenziando anche tra i trattamenti a bassa (*l*) e alta (*h*) concentrazione.

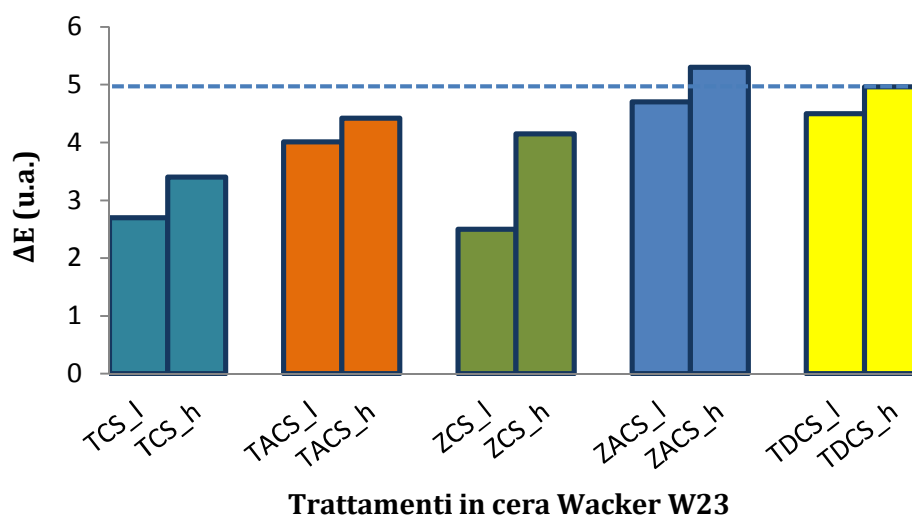


Figura 16 - Variazioni colorimetriche su provini trattati con formulati dispersi in Wacker W23, differenziando anche tra i trattamenti a bassa (*l*) e alta (*h*) concentrazione.

Nel grafico ad istogrammi in figura 15 si riportano i dati colorimetrici relativi ai provini trattati con i 5 formulati in NanoEstel, utilizzando il metodo di applicazione *a pennello*, alle due diverse concentrazioni.

Il primo aspetto che si evince è che, per tutti e 5 i prodotti utilizzati, i trattamenti a concentrazione alta, ossia quelli siglati con la lettera *h*, mostrano dei valori di ΔE maggiori rispetto ai trattamenti eseguiti con basse concentrazioni di prodotto, siglati con lettera *l*. Secondariamente, si nota che in tutti i formulati in cui è presente l'argento (Ag) come principio attivo (formulati con acronimi TANE, ZANE,

TDNE), i valori di ΔE sono maggiori rispetto ai *coatings* a base di solo biossido di titanio (TiO_2) o solo ossido di zinco (ZnO) (formulati con acronimi TNE e ZNE). Questa differenza, seppur minima, è da imputarsi certamente all'argento nanometrico che si presenta di colore nero per via della forte reattività superficiale (ossidazione dell'argento), incidendo quindi sulla variazione di colore.

In tutti i casi, tuttavia, queste variazioni non inducono a delle alterazioni cromatiche evidenti; difatti gli intervalli di ΔE misurati per i vari prodotti alle due differenti concentrazioni, variano da 2,55 a 5,02 u.a; valori che secondo normativa (*NorMaL 43/93*) sono decisamente accettabili.

Per quanto riguarda il grafico ad istogrammi di figura 16, relativo ai provini trattati in Wacker W23 secondo il metodo di applicazione *a cera*, si evincono risultati pressoché simili ai precedenti. Difatti, i valori di ΔE mostrano dei *trend* che divergono di poco rispetto ai trattamenti eseguiti *a pennello* e nello specifico rientrano in intervalli compresi tra 2,7 e 5,3 u.a.; ossia sono leggermente superiori. Questa evidenza, ovvero l'aver riscontrato nei trattamenti con Wacker W23 dei valori di ΔE superiori rispetto ai trattamenti in NanoEstel, potrebbe dipendere proprio dall'ausilio della cera stessa. Infatti, i campioni trattati con la cera mostrano la tendenza, durante l'applicazione, a formare un sottilissimo film lucido che durante le misure colorimetriche potrebbe interferire sulle stesse. Tuttavia questo inconveniente può essere attenuato (o eliminato) caricando la cera con una maggiore quantità di principio attivo, ove questo fosse possibile, e non alteri fortemente la cromia della superficie trattata; oppure caricando il materiale con un inerte con le stesse caratteristiche cromatiche del substrato trattato, ad esempio della polvere di marmo.

I dati colorimetrici rilevati e di cui si è esposto fanno ovviamente riferimento a misure eseguite in un contesto sperimentale di laboratorio e dunque in ambiente aereo. Pertanto rappresentano uno screening preliminare di caratterizzazione, abbastanza relativo, considerando il fatto che in ambiente subacqueo la percezione dei colori è indubbiamente differente e varia soprattutto in funzione della profondità (si veda capitolo V).

7.3.5.1.2. Angolo di contatto: evidenze sperimentali

La valutazione quantitativa dell'angolo di contatto su provini trattati, eseguita secondo la medesima procedura di paragrafo 7.2.1.3. si dimostra fondamentale per valutare se i formulati abbiano o meno caratteristiche idrofobiche.

È una prova molto importante, indicativa della reale presenza del protettivo e della sua efficacia. Inoltre, si rivela utile per valutare l'eventuale adesività di specie biologiche sulle superfici trattate, difatti, un'elevata idrofobicità è in grado di conferire proprietà *antifouling*.

Si riportano le misure medie degli angoli di contatto, rilevati mediante equazione di paragrafo 7.2.1.3., successivamente semplificati attraverso dei grafici dimostrativi. Inoltre, come per la colorimetria, le misure sono state rilevate in triplo, sia utilizzando prodotti ad alta che bassa concentrazione e per ogni provino sono state eseguite 5 misure di cui è stato calcolato il valore medio.

Le misure sono state rielaborate in due grafici ad istogrammi (figure 17, 18) per mettere in risalto eventuali variazioni idrofobiche apportate dai prodotti dopo il trattamento.

Si riportano in ascissa i 5 trattamenti, ciascuno a doppia concentrazione, e in ordinata gli angoli di contatto α (°) misurati.

In aggiunta, per un confronto più immediato si rendono in entrambe le figure i valori di angolo di contatto misurati su campioni non trattati (TQ), rilevati nella fase iniziale di caratterizzazione dei materiali (si veda paragrafo 7.2.1.3.). I medesimi sono rappresentati dalle barre in rosso.

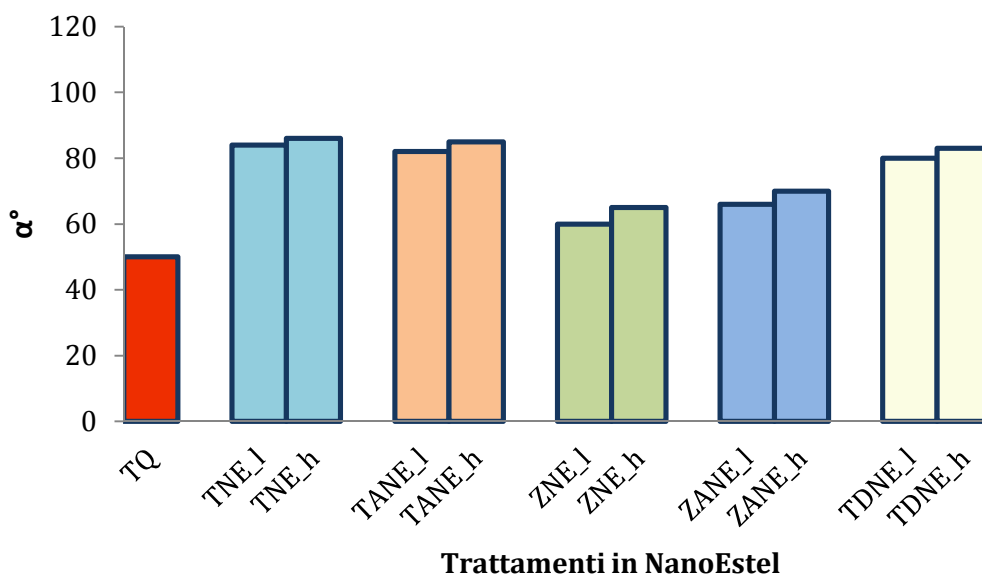


Figura 17 - Variazioni dell'angolo di contatto su provini trattati con formulati dispersi in NanoEstel, differenziando anche tra i trattamenti a bassa (l) e ad alta (h) concentrazione.

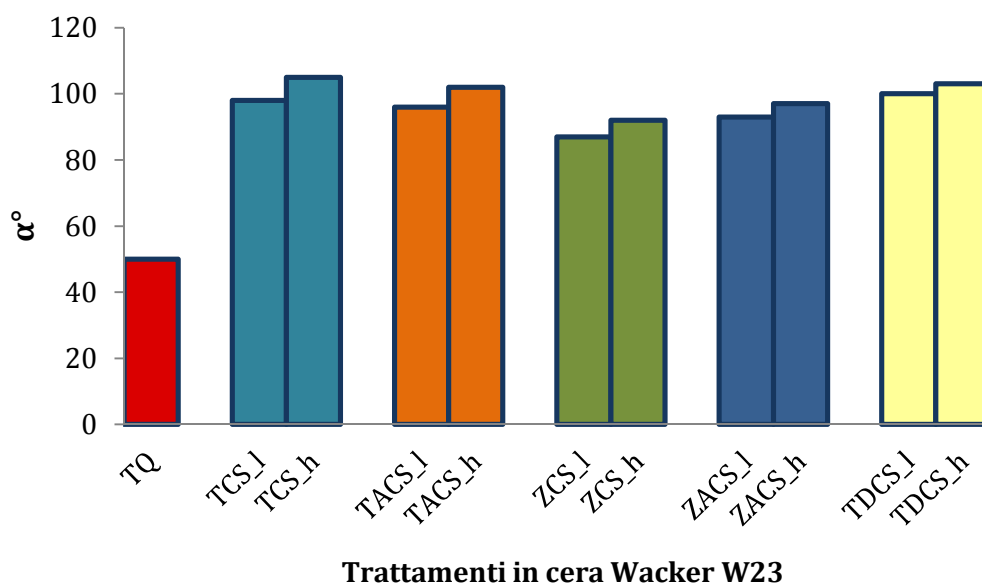


Figura 18 - Variazioni dell'angolo di contatto su provini trattati con formulati dispersi in Wacker W23, differenziando anche tra i trattamenti a bassa (l) e ad alta (h) concentrazione.

Nel grafico di figura 17 relativa ai provini di materiale lapideo trattati con formulati prodotti in NanoEstel si evincono globalmente degli angoli di contatto

compresi tra 60° e 86°; valori che indicano i discreti poteri idrofobici conferiti dai *coatings* applicati, soprattutto se rapportati alle misure effettuate su campioni non trattati (TQ).

Per quanto riguarda i singoli formulati, il potere idrofobico risulta maggiore nei prodotti contenenti, come principio attivo, il biossido di titanio (TiO₂) (formulati con acronimi TNE, TANE, TDNE) con angoli di contatto superiori a 80°. Diversamente, i prodotti a base di ossido di zinco (ZnO) denotano sui materiali angoli compresi tra 60° e 70°.

Inoltre, nessuna ragguardevole differenza si nota a livello delle 2 concentrazioni adoperate; semplicemente un potere idrofobico appena superiore di qualche grado nei campioni trattati con prodotti a maggiore concentrazione.

Per quanto riguarda il grafico ad istogrammi di figura 18, relativo ai trattamenti in Wacker W23, si evincono degli angoli di contatto che, in funzione dei diversi protettivi, variano complessivamente in un intervallo compreso tra 87° e 105°.

Come per i trattamenti in NanoEstel si scorgono poteri idrorepellenti migliori nei formulati contenenti biossido di titanio come principio attivo. In aggiunta, circa le 2 concentrazioni sperimentate, i materiali trattati con prodotti a maggiori concentrazioni, mostrano un miglior potere idrorepellente, seppur minimo.

A questo punto, mettendo a confronto i risultati ottenuti dai trattamenti in NanoEstel con quelli in cera Wacker W23, si dimostra che i trattamenti in cera conferiscono al materiale lapideo un potere idrofobico maggiore, anche di circa il 50% rispetto ai campioni non trattati, poiché la cera ha intrinsecamente un potere idrorepellente, a differenza del NanoEstel che non mostra alcuna apolarità.

7.3.5.1.3. Resistenza dei formulati in ambiente subacqueo simulato: evidenze sperimentali

Per quanto riguarda la resistenza dei *coatings* in ambiente subacqueo, è stata implementata una metodica di laboratorio che simula, seppur in minima parte, l'azione degradante dell'acqua su provini marmorei trattati superficialmente con i formulati realizzati.

Lo scopo è quello di osservare e monitorare il comportamento del film protettivo presente sulla superficie dei materiali in un contesto simile a quello in cui saranno applicati.

La scelta di questo ulteriore apparato sperimentale non è stato casuale ma fatto tenendo in considerazione uno dei punti deboli circa l'applicazione di prodotti con proprietà protettive, ossia la loro durabilità e stabilità in un contesto acquatico.

In dettaglio, il problema maggiore che si riscontra nell'applicare dei *coatings* su superfici da conservare in ambiente marino è sicuramente legato alla loro capacità di non rilasciare una quantità eccessiva di principio attivo, sebbene alcuni materiali per espletare la loro funzione *antifouling* necessitano di essere rilasciati. Ulteriormente, un rilascio troppo rapido renderebbe il trattamento inefficace dopo un lasso di tempo troppo breve.

Al fine di valutare la resistenza dei formulati, la sperimentazione ha previsto il trattamento di provini e la loro immersione in un ambiente acquatico simulato (Figura 19); ovvero in un recipiente contenente acqua ultrapura, posta in agitazione su piastra mediante agitatore magnetico. Quest'ultimo, posto alla base del contenitore, genera un movimento vorticoso dell'acqua che mira a simulare il moto ondoso.

In dettaglio le prove sono state condotte per tutti e 5 i formulati realizzati, a duplice concentrazione, sia in *binder* di NanoEstel che cera Wacker W23. Ogni trattamento è sempre stato eseguito in triplo per raggiungere un risultato rappresentativo.

La fase di sperimentazione ha avuto una durata complessiva di 60 giorni; a intervalli regolari (ogni 15 gg), un'aliquota di acqua è stata prelevata e sono state effettuate misure di concentrazione del principio attivo mediante metodologia ICP-

MS. Si è provveduto, quindi, a stimare il rilascio dei principi attivi e nello specifico degli elementi Ti, Zn e Ag in soluzione acquosa, in funzione del tempo.

Di seguito si ripropone uno schema esemplificativo dell'apparato realizzato.

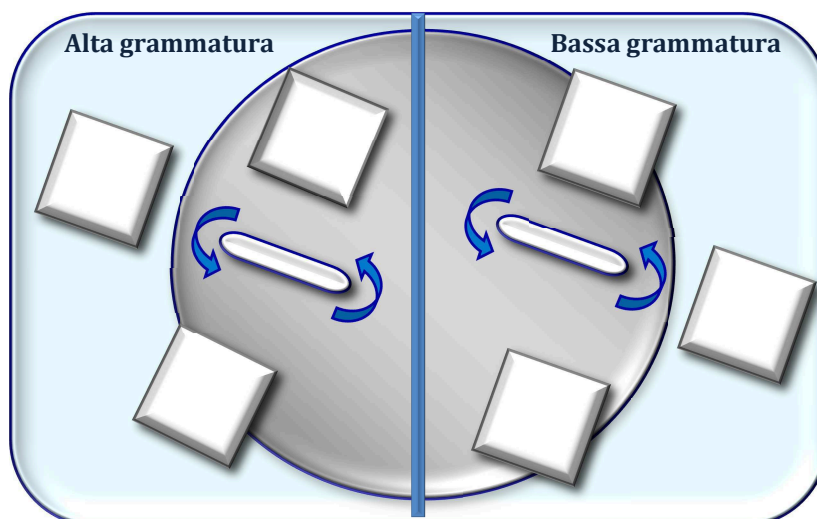


Figura 19 - Apparato sperimentale realizzato per valutare il rilascio del principio attivo e la resistenza dei *coatings* in soluzione acquosa. Ogni contenitore è stato assemblato in maniera tale da essere suddiviso in 2 compartimenti distinti; in uno sono stati immersi i 3 provini trattati con un formulato a bassa concentrazione e nell'altro sono stati immersi i 3 provini trattati col medesimo formulato ad alta concentrazione. La procedura è stata ripetuta per i 5 formulati, sia in *binder* di NanoEstel che in cera Wacker W23, per un totale di 10 contenitori.

La prova è stata svolta seguendo le seguenti fasi:

- ◆ Immersione dei provini nei diversi contenitori con circa 1 litro di acqua ultrapura; nello specifico 3 provini trattati con lo stesso formulato e alla medesima concentrazione in ogni contenitore.
- ◆ Prelievo di una prima aliquota di acqua in modo da misurare la concentrazione del principio attivo di interesse (Ti, Zn o Ag) al tempo $t=0$, mediante ICP-MS.
- ◆ Prelievo Ad intervalli temporali prestabiliti di quantitativi pari a 15 ml di soluzione, da ogni contenitore, e valutazione del rilascio dei medesimi principi attivi mediante ICP-MS.
- ◆ Rielaborazione dei dati mediante diagrammi binari per valutare le eventuali variazioni di rilascio di principio attivo in acqua.

Si ricorda che avendo utilizzato tre provini per ogni prodotto, dopo le misure ne è stato calcolato il valore medio ai fini di un dato più preciso.

Si riportano in tabella 11 le concentrazioni misurate (espresse in ppb) per singolo prodotto in funzione del tempo. Nel caso dei prodotti a doppio principio attivo (es. il prodotto TANE dove è presente sia Ti che Ag) ovviamente sono state misurate entrambe le concentrazioni degli elementi.

Sigla formulato	Concentrazione di Ti nel tempo (ppb)									
	0 gg	15 gg	30 gg	45 gg	60 gg					
TNE_l	0	3.2	10.2	18.4	20.0					
TNE_h	0	4.5	12.7	18.9	21.6					
TCS_l	0	2.6	9.3	17.5	19.8					
TCS_h	0	3.0	9.9	18.3	21.3					
Sigla formulato	Concentrazione di Ti (ppb)					+ Concentrazione di Ag nel tempo (ppb)				
	0 gg	15 gg	30 gg	45 gg	60 gg	0 gg	15 gg	30 gg	45 gg	60 gg
TANE_l	0	3.5	9.8	17.8	22.7	0	2.3	7.7	20.1	24.0
TANE_h	0	3.9	10.3	18.1	23.2	0	2.5	7.9	21.0	24.5
TACS_l	0	2.4	8.7	16.9	21.1	0	2.1	7.1	19.4	22.8
TACS_h	0	3.1	9.5	17.3	22.4	0	2.1	7.3	19.8	23.1
Sigla formulato	Concentrazione di Ti (ppb)					+ Concentrazione di Ag nel tempo (ppb)				
	0 gg	15 gg	30 gg	45 gg	60 gg	0 gg	15 gg	30 gg	45 gg	60 gg
TDNE_l	0	2.8	8.8	18.7	21.4	0	3.2	8.3	19.8	22.9
TDNE_h	0	3.3	10.1	19.4	22.3	0	3.0	8.7	20.4	23.2
TDCS_l	0	2.6	8.6	16.8	19.7	0	1.9	6.9	20.2	22.5
TDCS_h	0	2.9	9.3	16.8	20.6	0	2.1	7.0	20.8	22.8
Sigla formulato	Concentrazione di Zn nel tempo (ppb)									
	0 gg	15 gg	30 gg	45 gg	60 gg					
ZNE_l	0	5.2	13.3	25.0	31.1					
ZNE_h	0	6.1	14.1	25.9	31.9					
ZCS_l	0	4.7	12.3	24.2	28.8					
ZCS_h	0	5.0	11.9	23.9	29.3					
Sigla formulato	Concentrazione di Zn (ppb)					+ Concentrazione di Ag nel tempo (ppb)				
	0 gg	15 gg	30 gg	45 gg	60 gg	0 gg	15 gg	30 gg	45 gg	60 gg
ZANE_l	0	5.5	14.5	26.2	29.7	0	2.5	8.3	22.3	26.2
ZANE_h	0	6.3	14.1	26.9	31.0	0	2.6	8.9	22.9	26.9
ZACS_l	0	5.3	11.6	24.9	27.3	0	1.9	7.6	19.9	23.7
ZACS_h	0	4.9	12.9	25.4	27.9	0	2.5	8.5	21.2	24.5

Tabella 11 - Concentrazioni di principio attivo (espresse in ppb) rilasciate in acqua in funzione del tempo ad intervalli di 0, 15, 30, 45 e 60 giorni, per ogni prodotto testato nella sperimentazione.

I dati tabulati sono stati successivamente sintetizzati in grafico mettendo a confronto prima di tutto lo stesso prodotto applicato a doppia grammatura e secondariamente il medesimo prodotto in *binder* differente (NanoEstel e Wacker W23). Successivamente si è valutata l'efficacia adesiva mettendo a confronto la totalità dei formulati sperimentati.

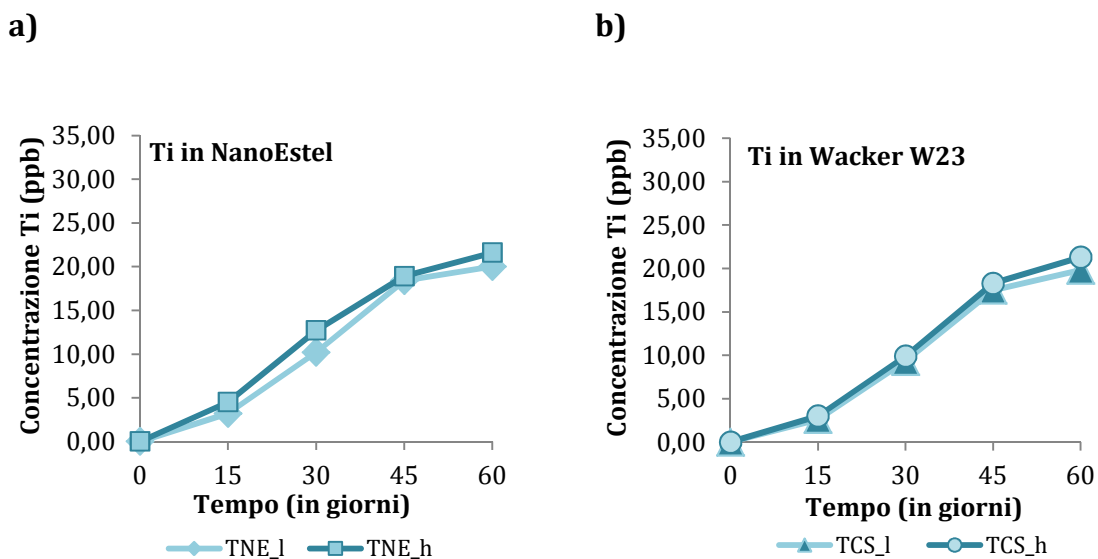


Figura 20 - Concentrazioni di titanio (Ti) rilasciate in acqua in funzione del tempo.

Il grafico di figura **a)** è relativo al formulato TNE, in cui è presente il Ti come principio attivo e il NanoEstel come *binder*. Le 2 curve sono relative alla doppia concentrazione in cui il prodotto è stato testato, dove TNE_l indica la bassa concentrazione e TNE_h si riferisce all'alta concentrazione.

Il grafico di figura **b)** è relativo al formulato TCS, in cui è presente sempre il Ti come principio attivo mentre come *binder* la cera silossanica Wacker W23. Le 2 curve sono relative alla doppia concentrazione in cui il prodotto è stato testato, dove TCS_l indica la bassa concentrazione e TCS_h si riferisce all'alta concentrazione.

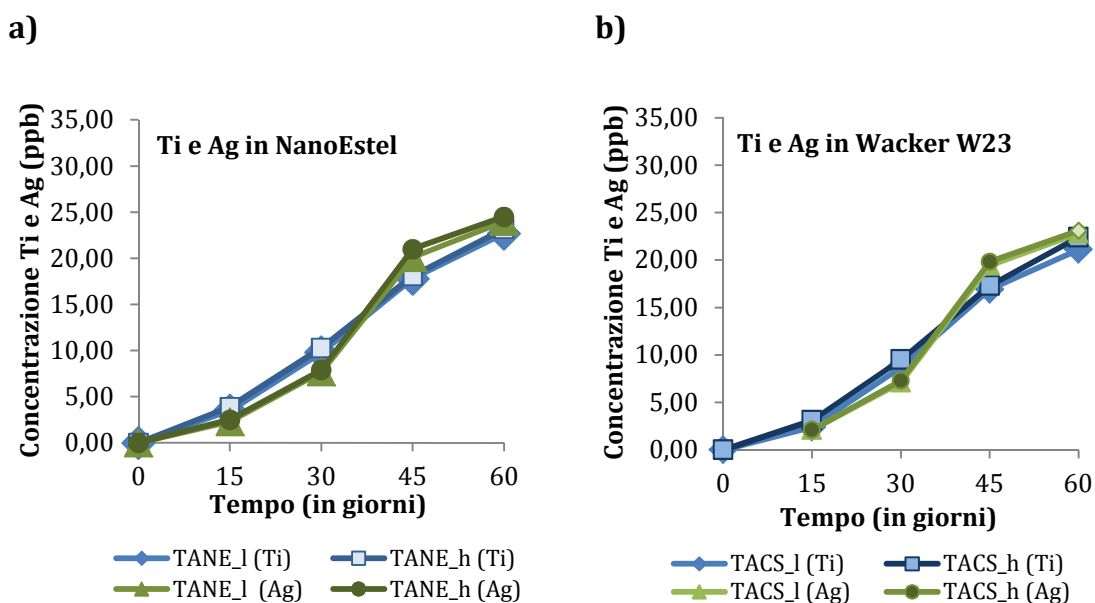


Figura 21 - Concentrazioni di titanio (Ti) e argento (Ag) rilasciate in acqua in funzione del tempo.

Il grafico di figura **a)** è relativo al formulato TANE, in cui sono presenti sia Ti che Ag come principio attivo e il NanoEstel come *binder*. Le 4 curve sono relative alla doppia concentrazione in cui il prodotto è stato testato, dove TANE_l indica la bassa concentrazione e TANE_h si riferisce all'alta concentrazione.

Il grafico di figura **b)** è relativo al formulato TACS, in cui sono presenti sia Ti che Ag come principio attivo e come *binder* la cera silossanica Wacker W23. Le 4 curve sono relative alla doppia concentrazione in cui il prodotto è stato testato, dove TACS_l indica la bassa concentrazione e TACS_h si riferisce all'alta concentrazione.

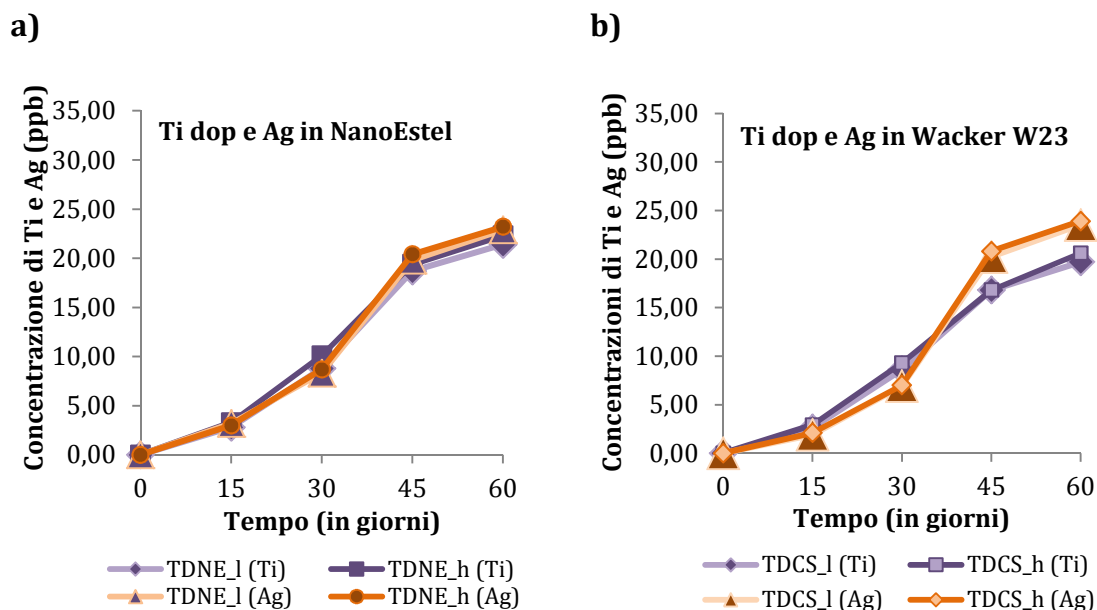


Figura 22 - Concentrazioni di titanio (Ti) e argento (Ag) rilasciate in acqua in funzione del tempo. Il grafico di figura **a)** è relativo al formulato TDNE, in cui sono presenti il Ti dopato e l'Ag come principio attivo e il NanoEstel come *binder*. Le 4 curve sono relative alla doppia concentrazione in cui il prodotto è stato testato, dove TDNE_l indica la bassa concentrazione e TDNE_h si riferisce all'alta concentrazione. Il grafico di figura **b)** è relativo al formulato TDCS, in cui sono presenti sia Ti che Ag come principio attivo e come *binder* la cera silossanica Wacker W23. Le 4 curve sono relative alla doppia concentrazione in cui il prodotto è stato testato, dove TDCS_l indica la bassa concentrazione e TDCS_h si riferisce all'alta concentrazione.

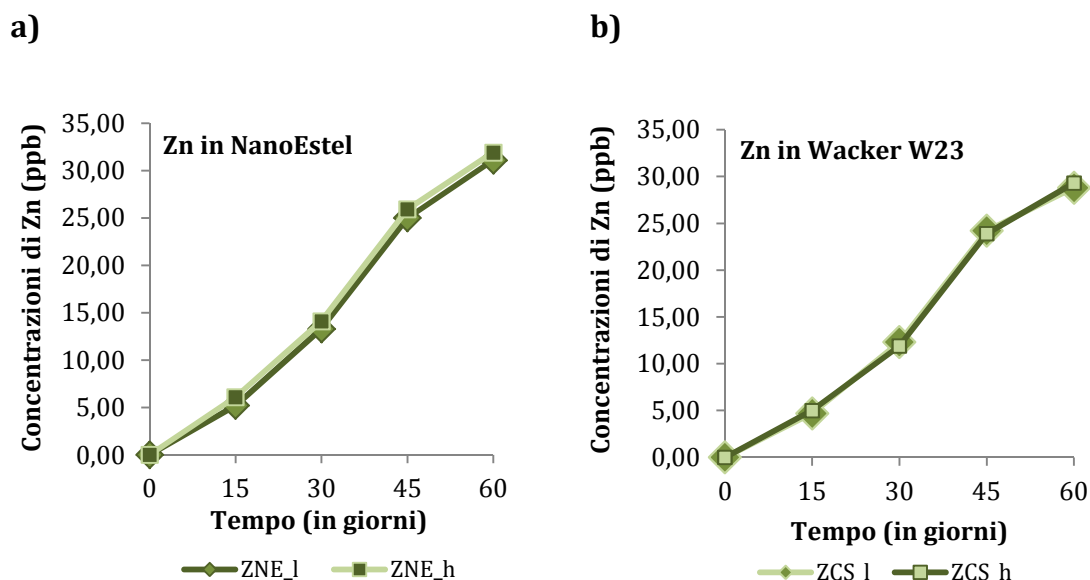


Figura 23 - Concentrazioni di zinco (Zn) rilasciate in acqua in funzione del tempo. Il grafico di figura **a)** è relativo al formulato ZNE, in cui è presente lo Zn come principio attivo e il NanoEstel come *binder*. Le 2 curve sono relative alla doppia concentrazione in cui il prodotto è stato testato, dove ZNE_l indica la bassa concentrazione e ZNE_h si riferisce all'alta concentrazione. Il grafico di figura **b)** è relativo al formulato ZCS, in cui è presente sempre lo Zn come principio attivo mentre come *binder* la cera silossanica Wacker W23. Le 2 curve sono relative alla doppia concentrazione in cui il prodotto è stato testato, dove ZCS_l indica la bassa concentrazione e ZCS_h si riferisce all'alta concentrazione.

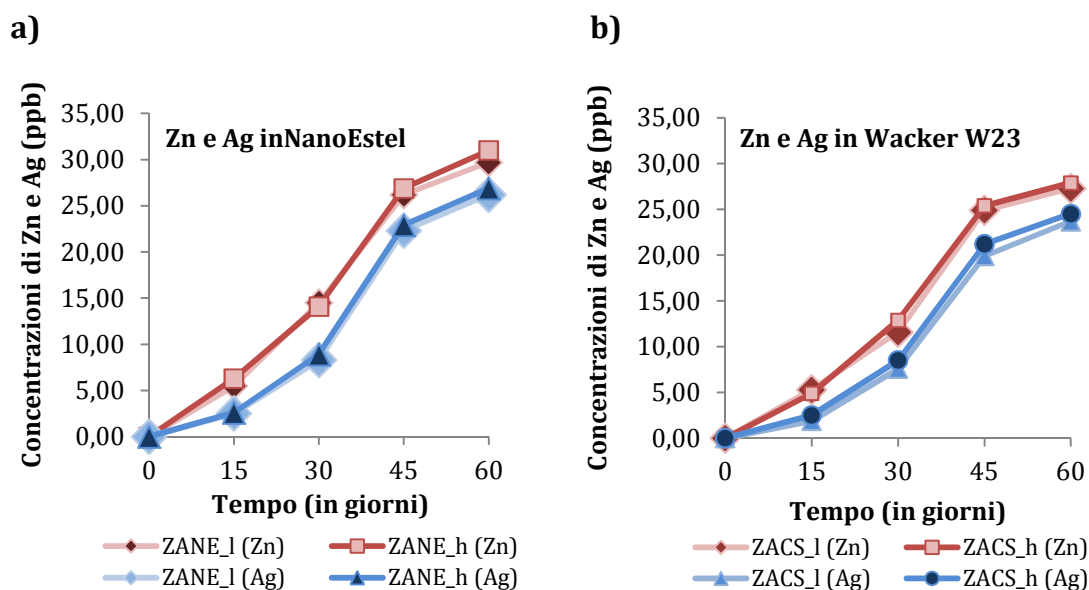


Figura 24 - Concentrazioni di zinco (Zn) e argento (Ag) rilasciate in acqua in funzione del tempo. Il grafico di figura **a**) è relativo al formulato ZANE, in cui sono presenti lo Zn e l'Ag come principio attivo e il NanoEstel come *binder*. Le 4 curve sono relative alla doppia concentrazione in cui il prodotto è stato testato, dove ZANE_l indica la bassa concentrazione e ZANE_h si riferisce all'alta concentrazione. Il grafico di figura **b**) è relativo al formulato ZACS, in cui sono presenti sia Zn che Ag come principio attivo e come *binder* la cera silossanica Wacker W23. Le 4 curve sono relative alla doppia concentrazione in cui il prodotto è stato testato, dove ZACS_l indica la bassa concentrazione e ZACS_h si riferisce all'alta concentrazione.

♦ I grafici di figura 20 mostrano le concentrazioni di principio attivo, nonché titanio (Ti), rilasciato in acqua in un intervallo temporale di 60 giorni. Tali concentrazioni, per quanto riguarda la figura 20a, fanno riferimento al prodotto TNE, applicato in 2 grammature, rispettivamente bassa (TNE_l) e alta (TNE_h); mentre per quanto concerne la figura 20b le concentrazioni misurate fanno riferimento al prodotto TCS, applicato anch'esso a doppia grammatura, nello specifico bassa (ZCS_l) e alta (ZCS_h). Entrambi i prodotti, quindi, propongono il medesimo principio attivo antivegetativo (il Ti) disperso, però, in un *binder* differente: rispettivamente il NanoEstel e la cera Wacker W23.

Nel grafico di figura 20a, circa le due grammature di prodotto applicate, non si evince nessuna sostanziale differenza a livello di concentrazione di Ti rilasciata in acqua dopo 60 giorni dall'inizio della prova. Tale concentrazione, infatti, è di 20,0 ppb per il prodotto a bassa concentrazione (TNE_l) e 21,6 ppb per il prodotto ad alta concentrazione (TNE_h). Per quanto riguarda invece il grafico di figura 20b, il risultato è molto simile. Dopo 60 giorni, si misura un valore di 19,8 ppb per il

prodotto a bassa grammatura (ZCS_l) e di 21,3 ppb per il prodotto ad alta grammatura (ZCS_h). Dai risultati si evince che la quantità di titanio (Ti) rilasciata nel tempo dai provini è tendenzialmente indipendente dalla quantità di prodotto applicato sulle superfici, questo può essere giustificato dal fatto che il processo di rilascio del principio attivo avviene all'interfaccia con l'acqua, per cui applicando un quantitativo maggiore di prodotto esso penetra più in profondità, ma rimane comunque costante la quantità di prodotto sulla superficie.

Inoltre, da un confronto diretto tra i grafici di figura 20a e 20b e relative misure riportate in tabella 8, si osserva che il Ti si disperde meno, anche se in minime quantità, nel prodotto in cui come *binder* è stata utilizzata la cera silossanica Wacker W23. Per cui i prodotti ZCS mostrano i risultati migliori.

- ♦ I grafici di figure 21 e 22 riguardano i trattamenti fatti con i 2 prodotti contenenti come principio attivo il titanio (Ti) e l'argento (Ag), sia in NanoEstel che in Wacker W23. Come è ben mostrato nelle figure, le quantità di principio attivo disperse in acqua si discostano di poco dalle precedenti misure e non si rileva nessuna evidenza particolare, tra i prodotti, a livello di concentrazioni utilizzate, con dei *range* che dopo 60 giorni variano da 19,7 ppb a 23,2 ppb per quanto riguarda la dispersione del Ti e, da 22,8 ppb a 24,0 ppb per l'Ag. A livello di *binder*, inoltre, anche in questo caso le migliori prestazioni si osservano nei prodotti dispersi in cera.

- ♦ I grafici di figure 23 e 24 riguardano i formulati contenenti come principio attivo rispettivamente lo zinco (Zn) e lo zinco con argento (Zn + Ag). A livello di concentrazioni di prodotto non si osservano grandi variazioni tra alta e bassa grammatura, sia nei grafici di figura 23 che 24 e la dispersione è maggiore per i principi attivi dispersi in NanoEstel. In particolare, le concentrazioni di Zn dopo 60 giorni variano da 27,3 ppb a 31,9 ppb; mentre quelle dell'Ag variano da 23,7 ppb a 26,9 ppb.

Mettendo a confronto la totalità delle misure rilevate si evince che tutti i formulati hanno mostrato soddisfacenti proprietà filmogene e buon potere aderente attraverso le simulazioni in ambiente subacqueo, in particolare quelli contenenti come principio attivo $TiO_2 + Ag$. Tali proprietà risultano non essere influenzate dai

quantitativi di principio attivo impiegato ma piuttosto dal *binder* selezionato; infatti, si osserva una dispersione di principio attivo minore in tutti i *coatings* prodotti in cera silossanica Wacker W23.

Ad ogni modo anche per il prodotto che si comporta nel peggiore dei modi, e nel caso specifico quelli a base di ZnO, il quantitativo di principio attivo rilasciato in acqua non supera i 32,0 ppb che rappresenta un risultato più che accettabile.

7.4. Procedure sperimentali per il monitoraggio in ambiente marino

Terminate le prove di laboratorio si è proseguito con la fase sperimentale di immersione dei campioni e monitoraggio *in situ*, all'interno del Parco Archeologico Sommerso di Baia.

Tale fase della ricerca, che ha interessato un intervallo temporale di 2 anni, è stata programmata come segue:

- ◆ Realizzazione di un sistema portacampioni;
- ◆ Allestimento e trattamento di lastre-campione pre-immersione;
- ◆ Immersione di lastre-campione;
- ◆ Monitoraggio e prelievo ogni 4 mesi;
- ◆ Indagini diagnostiche ed evidenze sperimentali.

In questa fase della ricerca è stata fondamentale la collaborazione del NIAS (Nucleo Attività Subacquee dell'Istituto Superiore Centrale del Restauro, Roma) che ha facilitato l'esecuzione delle attività e il costante monitoraggio in ambiente marino.

7.4.1. Realizzazione di un sistema portacampioni

Al fine di immergere le lastre-campione è stato allestito un portacampioni con requisiti adatti alle sperimentazioni preposte, sia per quanto riguarda le dimensioni che la tipologia di materiale da supportare. La scelta di quest'ultimo è stata ponderata tenendo conto della sua durabilità in ambiente subacqueo, considerando una serie di variabili che avrebbero potuto influire negativamente su

tutta la procedura, quali corrosione, facilità di ancoraggio al fondale, resistenza al moto ondoso, ecc.

Il sistema portacampioni è stato realizzato mediante tubi e raccordi in PVC fissati ad un'anima di alluminio. Questi, saldati ad una base, sono stati fissati al fondale mediante blocchi in cemento; il tutto realizzato in maniera tale da poter supportare il carico dei campioni, quest'ultimi forati alle 4 estremità e ancorati al sistema di tubi mediante delle fascette (Figura 25).

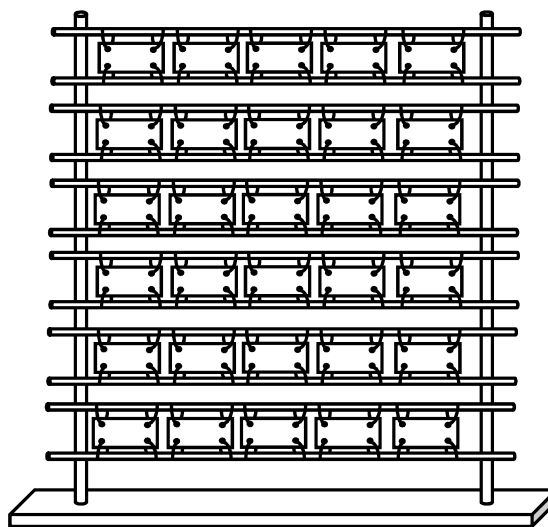


Figura 7 - Schema del sistema porta-campioni realizzato per l'immersione delle lastre in ambiente marino.

7.4.2. Allestimento e trattamento di lastre-campione pre-immersione

Per l'immersione in mare il set sperimentale ha interessato un numero complessivo di 66 lastre-campione di dimensioni 36x46x2 cm. Le stesse sono state opportunamente siglate e sottoposte a trattamento (Figura 26) secondo lo schema di seguito riportato (Figura 27).

Per ognuno dei 5 formulati, sono state trattate 6 lastre-campione, in relazione ai 6 prelievi programmati. I trattamenti sono stati eseguiti sia *a pennello* (utilizzando come *binder* il NanoEstel) che *a cera* (utilizzando come *binder* la cera silossanica Wacker W23). Quelli *a pennello* sono stati eseguiti in laboratorio; mentre i trattamenti *a cera* sono stati effettuati direttamente *in situ*.

Per ogni prelievo previsto è stata predisposta anche una lastra-campione non trattata (tal-quale, TQ) da utilizzare come termine di controllo sull'efficacia dei trattamenti.

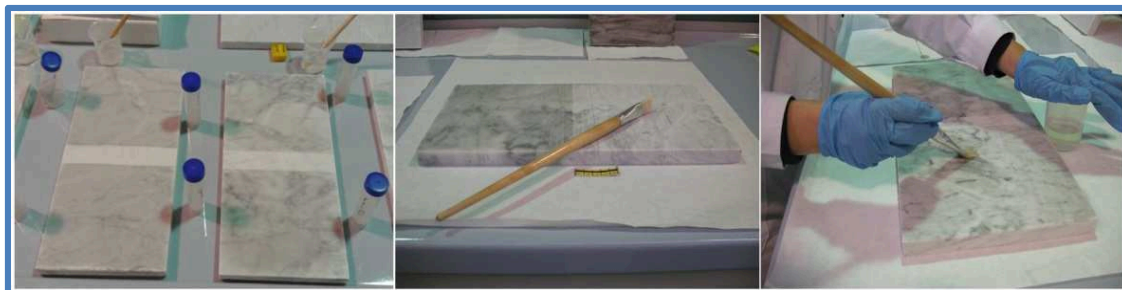


Figura 26 - Trattamenti pre-immersione eseguiti su lastre di marmo col metodo di applicazione a pennello.

Trattamento	Prelievi					
	I	II	III	IV	V	VI
TNE	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
TANE	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ZNE	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ZANE	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
TDNE	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
TCS	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
TACS	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ZCS	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ZACS	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
TDCS	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
TQ	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Figura 8 - Schema riassuntivo dei trattamenti eseguiti in funzione del numero di prelievi previsti. Ad ogni prelievo sono state prelevate 10 lastre (una per prodotto) + 1 tal quale (come marcato dal riquadro in arancio).

Si precisa che ogni lastra-campione durante il trattamento è stata idealmente divisa a metà; una parte trattata con il formulato ad alta concentrazione (contrassegnato dall'acronimo del formulato e la lettera *h*) e l'altra col medesimo formulato a bassa concentrazione (contrassegnato dall'acronimo del formulato e la lettera *l*), come da figura 28.

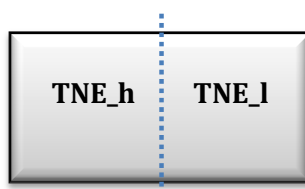


Figura 9 - Immagine riprodotiva delle modalità di trattamento delle lastre, con linea ideale di demarcazione relativa alle concentrazioni di prodotto applicato.

7.4.3. Immersione e posizionamento di lastre-campione

L'immersione delle lastre trattate è avvenuta in due momenti, entrambe precedute dalla collocazione e dall'ancoraggio del portacampioni sul fondale marino di Baia nella zona antistante Punta Epitaffio, ad una profondità di circa 5,10 metri.

In una prima fase sono state immerse e adagiate al portacampioni le lastre trattate *a pennello*; subito dopo si è provveduto a trattare le ulteriori lastre con i formulati sotto forma di *cera*, direttamente in ambiente marino; le stesse sono state poi collocate all'interno dell'alloggiamento portacampioni (Figura 29).

Il punto di immersione e monitoraggio è stato scelto perché quello più prossimo all'area archeologica; si tratta di una zona fotica in cui si ha un livello ottimale di luce solare in entrata, tale da permettere la fotosintesi da parte di organismi vegetali e batteri fotosintetici e favorire dunque il processo di fotocatalisi, indispensabile per l'efficacia dei formulati sperimentati (si veda capitolo II)



Figura 29 - Trattamenti *in situ* e adattamento delle lastre nel sistema portacampioni.

7.4.4. Monitoraggio in ambiente marino ed evidenze sperimentali

Il periodo di monitoraggio in ambiente marino ha interessato un periodo complessivo di 2 anni, con monitoraggio costante e prelievo dei campioni ogni 4 mesi.

Per ogni serie di provini sono state effettuate indagini morfologiche superficiali e di dettaglio mediante tecniche microscopiche.

Si è effettuata una prima osservazione macroscopica e una volta fissate le specie in formalina (si veda capitolo II) si è proceduto con l'osservazione allo stereomicroscopio e al SEM, quest'ultimo accoppiato a microanalisi EDS.

L'indagine ottica ha permesso di rilevare la presenza di biodeteriogeni, di osservarne le caratteristiche morfologiche e strutturali utilizzabili per la loro identificazione e relazioni con il substrato. Inoltre la microanalisi EDS ha permesso

di constatare la presenza del protettivo sui materiali dopo permanenza in ambiente marino.

7.4.4.1. Evidenze sperimentali su provini immersi per 4 mesi

Le indagini svolte sulla prima serie di provini e con permanenza in mare per un periodo complessivo di 4 mesi, hanno consentito di osservare la presenza minima di attività biologica su tutte le 10 lastre sottoposte a trattamento protettivo.

Quel che si osserva da una preliminare osservazione mediante stereo-microscopio è un'irrisoria presenza di *biofilm* e una totale assenza di organismi bentonici dello *zoobenthos* e *fitobenthos* marino.

In particolar modo, in relazione alla gamma di prodotti sperimentati si osservano prestazioni *antifouling* migliori sulle lastre trattate con formulati a base di TiO_2 e TiO_2+Ag ; diversamente si osserva la minor efficacia, seppur lieve, nei prodotti a base di ZnO e $ZnO+Ag$.

Per quanto riguarda i 2 *binders*, in cui i medesimi principi attivi sono stati dispersi, e le 2 grammature impiegate, allo stato attuale della ricerca non si evincono sostanziali differenze circa la crescita biologica.

Diversamente, colonizzazioni estese si osservano sulla lastra non soggetta a trattamento *antifouling* (TQ). In dettaglio, sulla lastra tal quale è stata identificata una fitta estensione di *biofilm* di colore verdastro, filamenti bruni di alghe filamentose, talli di alghe incrostanti e la presenza di scheletri calcarei di organismi bentonici (Figura 31c).

In tabella 12 si riportano i risultati delle osservazioni fatte con stereo-microscopio, secondo il metodo proposto da Braun Blanquet (1932; 1964) (si veda capitolo VI). Per ogni lastra si riporta la biomassa superficiale osservata e il *range* di copertura stimato con relativo indice numerico.

N. lastra	Sigla formulato	Biomassa superficiale			Range di copertura %	Indice
		<i>biofilm</i>	<i>zoobenthos</i>	<i>fitobenthos</i>		
1	TNE_l	x	/	/	<1	+
	TNE_h	x	/	/	<1	+
2	TANE_l	x	/	/	<1	+
	TANE_h	x	/	/	<1	+
3	ZNE_l	xx	/	/	<5	1
	ZNE_h	xx	/	/	<5	1
4	ZANE_l	xx	/	/	<5	1
	ZANE_h	xx	/	/	<5	1
5	TDNE_l	x	/	/	<1	+
	TDNE_h	x	/	/	<1	+
6	TCS_l	x	/	/	<1	+
	TCS_h	x	/	/	<1	+
7	TACS_l	x	/	/	<1	+
	TACS_h	x	/	/	<1	+
8	ZCS_l	xx	/	/	<5	1
	ZCS_h	xx	/	/	<5	1
9	ZACS_l	xx	/	/	<5	1
	ZACS_h	xx	/	/	<5	1
10	TDCS_l	x	/	/	<1	+
	TDCS_h	x	/	/	<1	+
11	TQ	xxx	xx	xxx	<25	2

Tabella 12 - Tabella di sintesi delle osservazioni sotto stereo-microscopio relative alle lastre immerse in ambiente marino e permaste per un periodo di 4 mesi. Si riporta nella I^a colonna il numero di lastre prelevate e nella II^a il tipo di trattamento eseguito; si ricorda che per ogni lastra è stato effettuato il medesimo trattamento impiegando due diverse concentrazioni di prodotto (si veda tabella 8). Nella 3^a colonna si riportano le stime semi-quantitative circa la colonizzazione biologica identificata, mentre nella IV^a e V^a colonna ritroviamo i *range* di copertura e l'indice di Braun Blanquet (1932; 1964) (si veda capitolo VI).

Note: / . assente; x. scarsa; xx. media; xxx. discreta; xxxx. abbondante; xxxxx. molto abbondante

Per avere un'idea più chiara sulla quantità di materia biologica presente sui campioni, si riporta un grafico a barre semplificato (Figura 30) che sintetizza le osservazioni microscopiche eseguite per singola lastra.

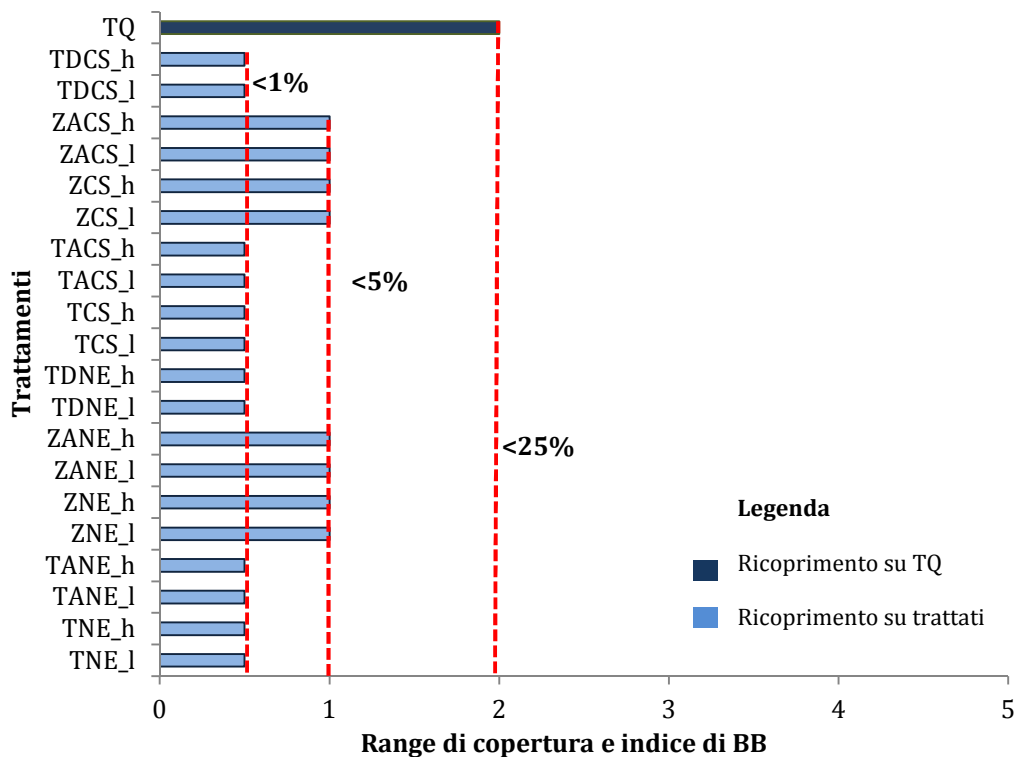


Figura 30 – Range di copertura per singolo campione analizzato e relativo Indice secondo il metodo di Braun Blanquet (1932; 1964), dopo 4 mesi di permanenza in ambiente marino.

Si evince che i prodotti antivegetativi che mostrano le migliori prestazioni in ambiente subacqueo, in questa prima fase di studio, sono essenzialmente quelli a base di TiO_2 (TNE, TCS) e TiO_2+Ag (TDCS, TACS, TDNE e TANE) con un tasso di ricoprimento <1% (Figure 30, 31a).

Per i prodotti a base di ZnO (ZCS, ZNE) e $ZnO+Ag$ (ZACS, ZANE) il livello di copertura superficiale delle lastre è inferiore al 5% (Figure 30, 31b).

Per quanto concerne i 2 *binders* e le 2 grammature impiegate non si evincono sostanziali differenze circa la crescita biologica. Questo risultato implicherebbe una stabilità dei prodotti impiegati sia utilizzando il metodo di applicazione *a pennello* che quello *a cera*.

Una sostanziale differenza si nota, invece, per il campione non soggetto a trattamento (TQ), in cui il livello di colonizzazione biologica per unità di superficie è prossima al 25% (Figure 30, 31c).

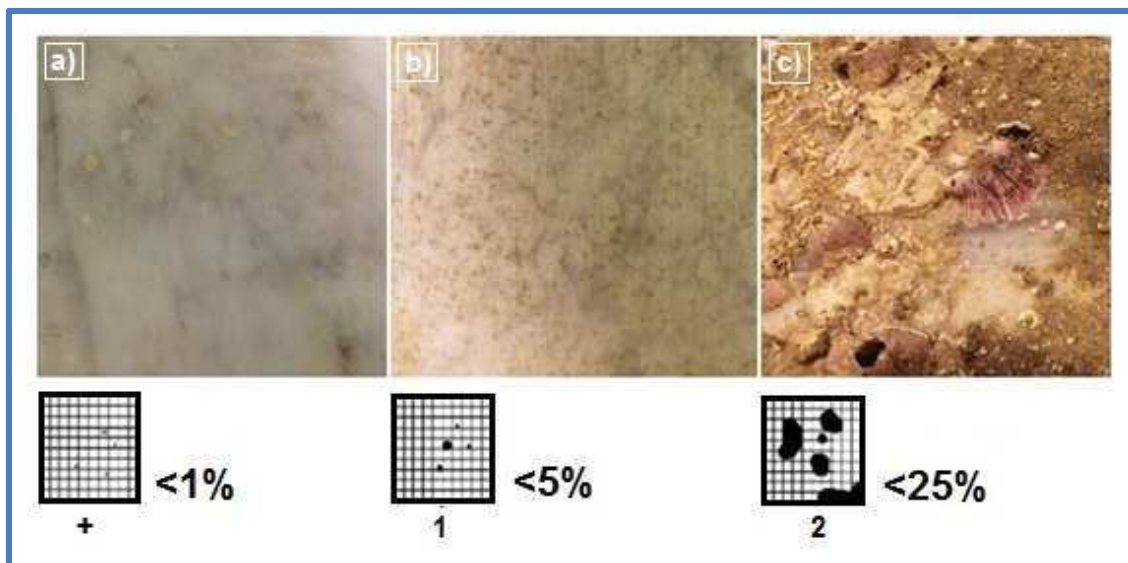


Figura 31 - Immagini rappresentative allo stereo-microscopio dopo 4 mesi di permanenza in ambiente marino e *range* di copertura superficiale secondo lo schema figurato proposto da Braun Blanquet (1932; 1964): a) Campione sottoposto a trattamento con TDNE_h; b) Campione sottoposto a trattamento con ZANE_h; c) Campione tal quale, TQ.

In un secondo momento, differenti porzioni di ogni singola lastra sono state sottoposte ad indagine mediante SEM-EDS, indagando sugli aspetti morfologici e sulla presenza di tracce di organismi endolitici, quest'ultimi non altrimenti identificabili.

Anche in questo caso, sulle lastre trattate, non sono stati osservati agenti biologici se non gli stessi depositi di *biofilm* (Figura 32c) riconosciuti dall'osservazione con stereo-microscopio.

La lastra non trattata, invece, si presenta notevolmente colonizzata soprattutto ad opera di specie epilitiche incrostanti, quali Briozoi, Balani, Alghe verdi e rosse (Figura 32a, b) di cui sono state riconosciute tracce e componenti scheletriche di natura carbonatica (Figura 33) che contraddistinguono i medesimi organismi. Sulla stessa lastra, tuttavia, non sono stati identificati elementi diagnostici peculiari da poter attribuire a specie endolitiche.

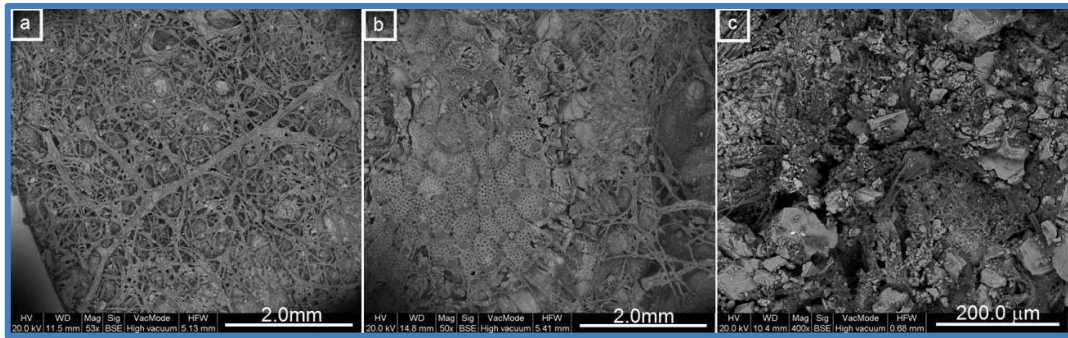


Figura 32 - Immagini rappresentative al SEM: a) Incrostazioni algali sul campione TQ; b) Componenti scheletriche di Briozoi sul campione TQ; c) Lieve presenza di *biofilm* su un campione trattato.

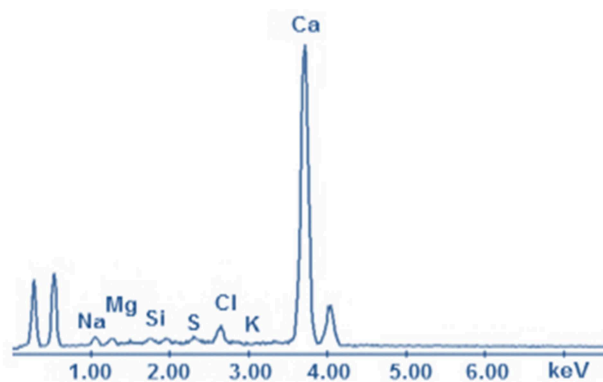


Figura 33 - Composizione chimica delle incrostazioni rilevate sul campione TQ mediante EDS.

L'analisi EDS ha inoltre consentito di indagare sulla presenza dei protettivi su porzioni stratigrafiche dei campioni. Come si evince dall'immagine rappresentativa di figura 34, il protettivo è rimasto aderente al substrato nonostante i 4 mesi di permanenza in mare.

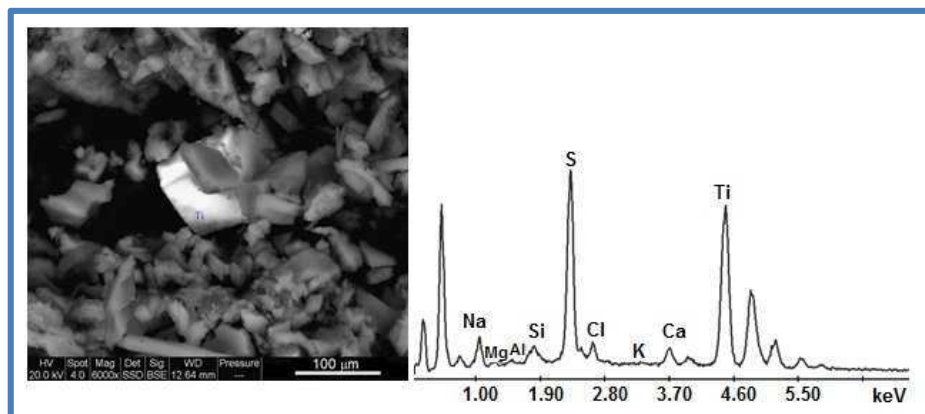


Figura 34 - Immagine SEM e relativo spettro EDS rilevati su una porzione stratigrafica di una lastra trattata con TNE, biossido di titanio (TiO_2) in NanoEstel (SiO_2).

7.4.4.2. Evidenze sperimentali su provini immersi per 8 mesi

Dopo 8 mesi di permanenza in ambiente marino è stata prelevata la seconda serie di lastre.

Dalle osservazioni sotto stereo-microscopio si evincono lievi differenze rispetto ai campioni della prima serie (4 mesi) sottoposti a trattamento antivegetativo.

Per quanto riguarda la lastra tal quale, essa denota la presenza di forme bentoniche incrostanti e pluristratificate in misura maggiore rispetto al precedente prelievo.

N. lastra	Sigla formulato	Biomassa superficiale			Range di copertura %	Indice
		biofilm	zoobenthos	fitobenthos		
1	TNE_l	x	x	x	<5	1
	TNE_h	x	x	x	<5	1
2	TANE_l	x	/	/	<1	+
	TANE_h	x	/	/	<1	+
3	ZNE_l	xx	x	x	<5	1
	ZNE_h	xx	x	x	<5	1
4	ZANE_l	xx	x	x	<5	1
	ZANE_h	xx	x	x	<5	1
5	TDNE_l	x	/	/	<1	+
	TDNE_h	x	/	/	<1	+
6	TCS_l	x	x	x	<5	1
	TCS_h	x	x	x	<5	1
7	TACS_l	x	x	x	<5	1
	TACS_h	x	x	x	<5	1
8	ZCS_l	xx	x	x	<5	1
	ZCS_h	xx	x	x	<5	1
9	ZACS_l	xx	x	x	<5	1
	ZACS_h	xx	x	x	<5	1
10	TDCS_l	x	/	/	<1	+
	TDCS_h	x	/	/	<1	+
11	TQ	xxx	xxx	xxxx	25-50	3

Tabella 13 - Tabella di sintesi delle osservazioni sotto stereo-microscopio relative alle lastre immerse in ambiente marino e permaste per un periodo di 8 mesi. Si riporta nella I^a colonna il numero di lastre prelevate e nella II^a il tipo di trattamento eseguito; si ricorda che per ogni lastra è stato effettuato il medesimo trattamento impiegando due diverse concentrazioni di prodotto (si veda tabella 8). Nella 3^a colonna si riportano le stime semi-quantitative circa la colonizzazione biologica identificata, mentre nella IV^a e V^a colonna ritroviamo i *range* di copertura e l'indice di Braun Blanquet (1932; 1964) (si veda capitolo VI).

Note: / . assente; x. scarsa; xx. media; xxx. discreta; xxxx. abbondante; xxxxx. molto abbondante

In figura 35, tali differenze sono ben evidenti; si nota che i *coatings* che mostrano un'azione *antifouling* maggiore sono quelli contenenti TiO_2+Ag (TDCS, TDNE, TANE) come principi antivegetativi, con un tasso di ricoprimento $<1\%$ (Figure 35, 36a). Mentre, le lastre trattate con TiO_2, ZnO e $ZnO+Ag$ (TNE, TCS, ZNE, ZCS, ZACS, ZANE) mostrano un livello di copertura $<5\%$ (Figure 35, 36b). Anche in questa fase di monitoraggio non si notano sostanziali differenze circa i 2 *binders* e le 2 concentrazioni di prodotto impiegate.

Per quanto riguarda la lastra non sottoposta a trattamento (TQ), si evince un notevole incremento di biomassa; si passa da un tasso di copertura del 25% circa nel primo prelievo ad un livello compreso tra 25-50% nel secondo monitoraggio (Figure 35, 36c).

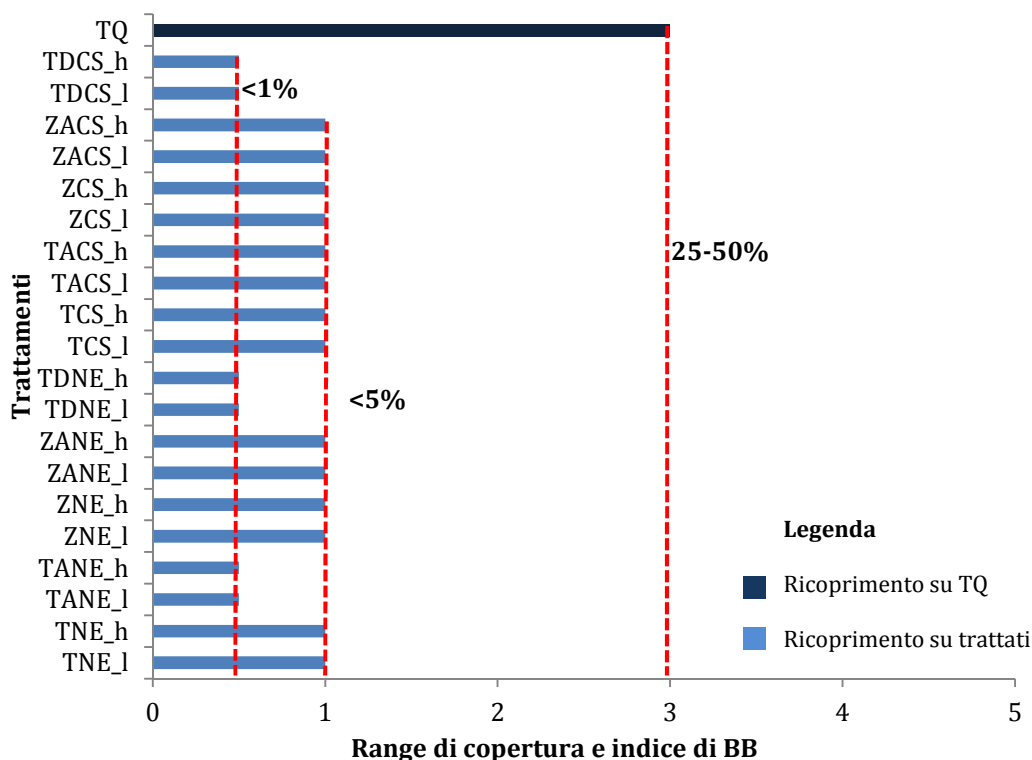


Figura 35 - Range di copertura per singolo campione analizzato e relativo Indice secondo il metodo di Braun Blanquet (1932; 1964), dopo 8 mesi di permanenza in ambiente marino.

Circa la colonizzazione, sono stati individuati in modo sporadico piccoli esemplari di Serpulidi e talli di Alghe sulle lastre sottoposte a trattamento (Figura 36a; b); mentre sulla lastra tal quale una fitta estensione di Balani, Briozoi, Serpulidi, Alghe incrostanti e filamentose (Figura 36c).

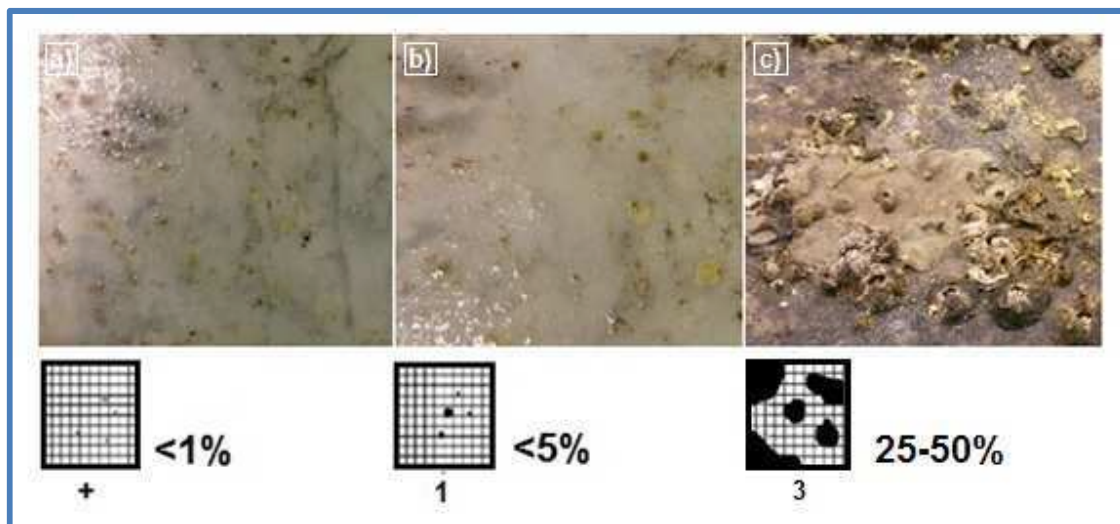


Figura 36 - Immagini rappresentative allo stereo-microscopio dopo 8 mesi di permanenza in ambiente marino e range di copertura superficiale secondo lo schema figurato proposto da Braun Blanquet (1932; 1964): a) Campione sottoposto a trattamento con TANE_I; b) Campione sottoposto a trattamento con ZANE_I; c) Campione tal quale, TQ.

Le successive indagini hanno interessato anche in questo caso osservazioni al SEM che, nel caso delle lastre trattate, confermano le evidenze dedotte dopo l'osservazione allo stereo-microscopio, mentre per quel che riguarda la lastra tal quale, si osservano le prime marcate forme di alterazione. Il campione TQ, difatti, presenta oltre che una fitta colonizzazione epilitica ad azione incrostante anche un primo attacco endolitico (Figura 37a, b). L'azione endolitica si manifesta solo su

alcune aree e si contraddistingue per la presenza di micro-cavità dalle dimensioni di poche decine di micron. All'interno di queste cavità non sono state

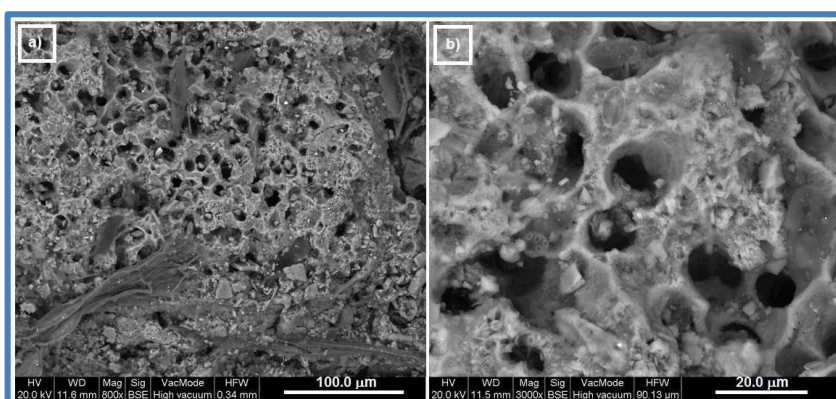


Figura 10 - Immagini rappresentative al SEM sulla lastra TQ: a) Tracce di alghe incrostanti e fenomeni di bioerosione di organismi endolitici; b) Dettaglio di bioerosione prodotto da rizoidi algali.

individuate tracce organiche e/o inorganiche tali da poter definirne i *taxa*; tuttavia, da confronto con dati di letteratura tali forme di *pitting* sono attribuibili a rizoidi algali.

7.4.4.3. Evidenze sperimentali su provini immersi per 12 mesi

La terza serie di lastre è stata prelevata dopo 12 mesi di permanenza in ambiente marino.

Come per i precedenti prelievi si riporta in tabella 14 la sintesi delle indagini svolte con stereo-microscopio, successivamente semplificate nel grafico a barre di figura 38.

N. lastra	Sigla formulato	Biomassa superficiale			Range di copertura %	Indice
		<i>biofilm</i>	<i>zoobenthos</i>	<i>fitobenthos</i>		
1	TNE_l	x	xx	x	<5	1
	TNE_h	x	xx	x	<5	1
2	TANE_l	x	x	x	<5	1
	TANE_h	x	x	x	<5	1
3	ZNE_l	xx	xxx	x	<25	2
	ZNE_h	xx	xxx	xx	<25	2
4	ZANE_l	xx	xx	xx	<25	2
	ZANE_h	xx	x	xx	<25	2
5	TDNE_l	x	x	x	<5	1
	TDNE_h	x	x	x	<5	1
6	TCS_l	xx	xx	x	<5	1
	TCS_h	x	xx	xx	<5	1
7	TACS_l	xx	x	x	<5	1
	TACS_h	xx	x	x	<5	1
8	ZCS_l	xx	xx	x	<25	2
	ZCS_h	xx	xx	x	<25	2
9	ZACS_l	xx	x	xx	<25	2
	ZACS_h	xx	x	xx	<25	2
10	TDCS_l	x	x	x	<5	1
	TDCS_h	x	x	x	<5	1
11	TQ	xxxx	xxxx	xxxx	50-75	4

Tabella 14 - Tabella di sintesi delle osservazioni sotto stereo-microscopio relative alle lastre immerse in ambiente marino e permaste per un periodo di 12 mesi. Si riporta nella I^a colonna il numero di lastre prelevate e nella II^a il tipo di trattamento eseguito; si ricorda che per ogni lastra è stato effettuato il medesimo trattamento impiegando due diverse concentrazioni di prodotto (si veda tabella 8.). Nella 3^a colonna si riportano le stime semi-quantitative circa la colonizzazione biologica identificata, mentre nella IV^a e V^a colonna ritroviamo i *range* di copertura e l'indice di Braun Blanquet (1932; 1964) (si veda capitolo VI).

Note: / . assente; x. scarsa; xx. media; xxx. discreta; xxxx. abbondante; xxxxx. molto abbondante

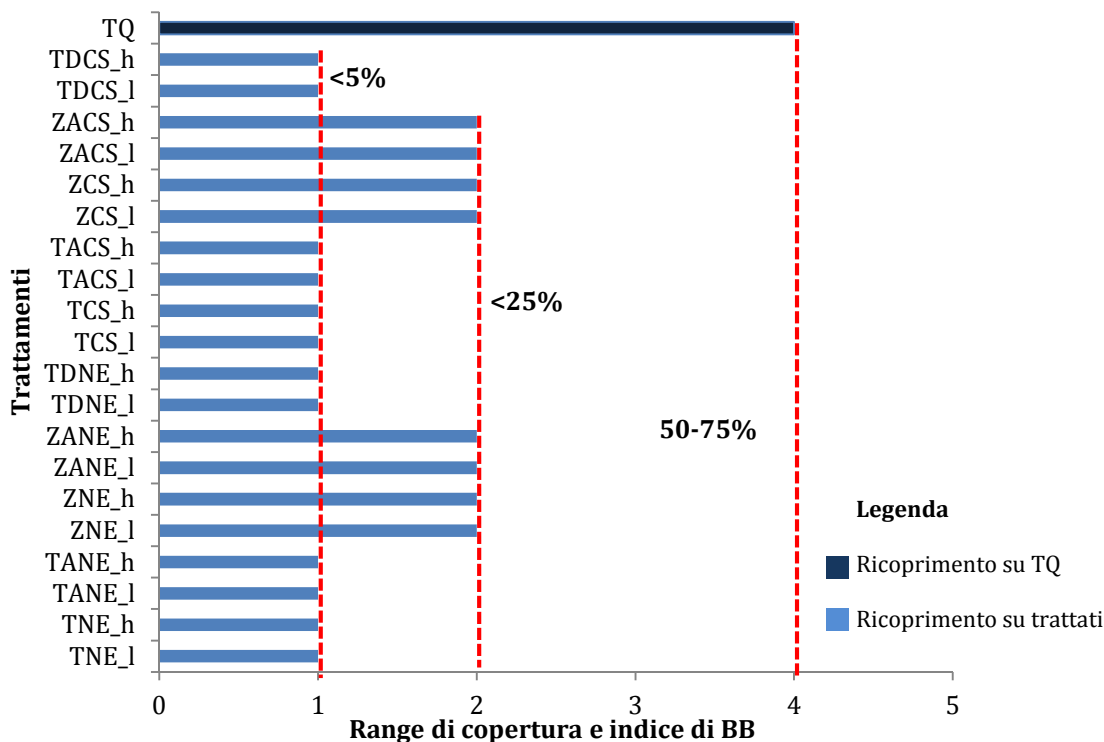


Figura 38 - Range di copertura per singolo campione analizzato e relativo Indice secondo il metodo di Braun Blanquet (1932; 1964), dopo 12 mesi di permanenza in ambiente marino.

Quel che appare evidente è che le lastre che prima mostravano un livello di colonizzazione <1% subiscono un leggero incremento, giungendo a livelli di copertura <5%; tra queste si annoverano tutte le lastre trattate con *coatings* a base di TiO_2 (TNE, TCS), e TiO_2+Ag (TDCS, TDNE, TANE) (Figure 38, 39a).

Diversamente le lastre trattate con principi attivi quali ZnO e ZnO+Ag (ZNE, ZCS, ZACS, ZANE) raggiungono una colonizzazione <25% rispetto la precedente 5% (Figure 38, 39b).

Per quanto riguarda i 2 *binders* e le 2 grammature utilizzate, anche in questa fase di studio non si osservano sostanziali diversità circa la crescita biologica.

In merito alla lastra tal quale (TQ) si osserva uno sviluppo progressivo di biomassa fino ad arrivare ad un tasso del 50-75% per unità di campione sottoposto ad osservazione (Figure 39, 39c).

Riguardo alla colonizzazione, sulle lastre sottoposte a trattamento sono stati individuati Serpulidi e talli algali, oltre che un sottilissimo strato di *biofilm* (Figura 39a, b); sulla lastra tal quale invece è presente una fitta estensione di Balani e di Alghe incrostanti (Figura 39c).

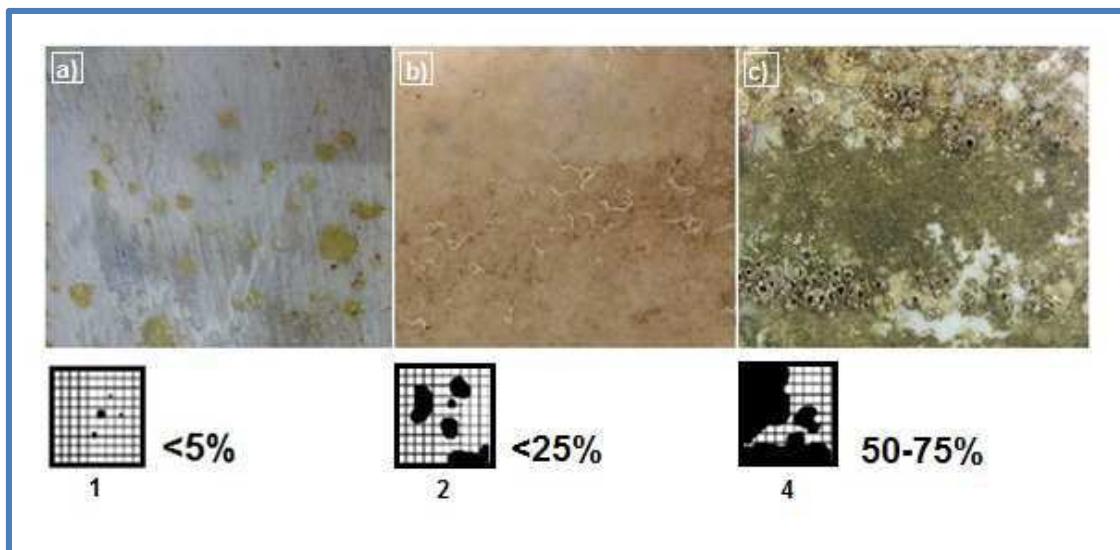


Figura 39 - Immagini rappresentative allo stereo-microscopio dopo 12 mesi di permanenza in ambiente marino e range di copertura superficiale secondo lo schema figurato proposto da Braun Blanquet (1932; 1964): a) Campione sottoposto a trattamento con TACS_h; b) Campione sottoposto a trattamento con ZACS_h; c) Campione tal quale, TQ.

Le osservazioni al SEM confermano in parte i risultati dello stereo-microscopio. In particolar modo, nei campioni sottoposti a trattamento protettivo si osserva la presenza di un sottile e sporadico strato di *biofilm*, di qualche tallo algale e *benthos* animale.

Diversamente, sulla lastra priva di trattamento la colonizzazione appare molto abbondante (Figura 40a, b). La superficie di campione sottoposta ad osservazione si presenta completamente rivestita da talli di Rodoficee (Alghe rosse) con aspetto compatto e appiattito e da componenti scheletriche di Briozoi e Balani di natura carbonatica; quest'ultimi distribuiti in colonie di un gran numero di esemplari.

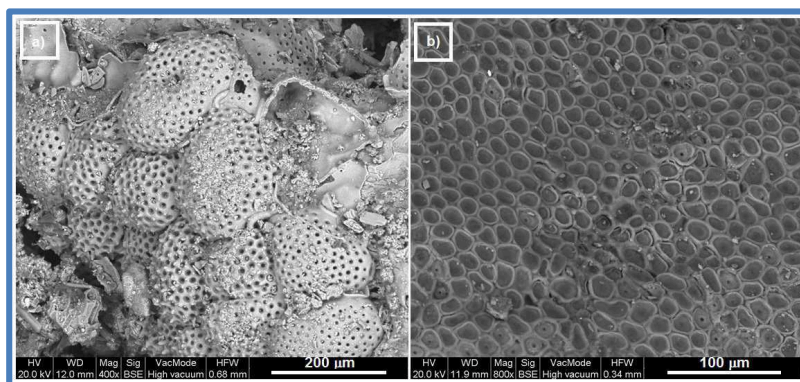


Figura 11 - Immagini rappresentative al SEM sulla lastra TQ: a) Componenti scheletriche di Briozoi; b) Talli di Rodoficee incrostanti.

Anche in questo caso sono state identificate tracce di bioerosione operate da organismi endolitici del *fitobenthos* marino.

7.4.4.4 Evidenze sperimentali su provini immersi per 16 mesi

Dopo 16 mesi di permanenza in ambiente subacqueo è stata prelevata la quarta serie di lastre.

Dalle indagini condotte con stereo-microscopio e da confronto con il precedente prelievo non si evincono rimarchevoli differenze circa la crescita biologica, sia sulle lastre trattate che su quella non soggetta a trattamento. Tutte le osservazioni sono semplificate in una tabella (Tabella 15) e in un grafico dimostrativo (Figura 41).

N. lastra	Sigla formulato	Biomassa superficiale			Range di copertura %	Indice
		<i>biofilm</i>	<i>zoobenthos</i>	<i>fitobenthos</i>		
1	TNE_l	xx	xx	x	<5	1
	TNE_h	x	xx	xx	<5	1
2	TANE_l	x	xx	x	<5	1
	TANE_h	x	xx	x	<5	1
3	ZNE_l	xx	xxx	xx	<25	2
	ZNE_h	xxx	xxx	xx	<25	2
4	ZANE_l	xxx	xx	xx	<25	2
	ZANE_h	xx	xx	xx	<25	2
5	TDNE_l	xx	x	x	<5	1
	TDNE_h	x	xx	x	<5	1
6	TCS_l	xx	xx	x	<5	1
	TCS_h	xx	xx	xx	<5	1
7	TACS_l	xx	x	xx	<5	1
	TACS_h	xx	x	xx	<5	1
8	ZCS_l	xx	xxx	x	<25	2
	ZCS_h	xx	xxx	x	<25	2
9	ZACS_l	xx	xx	xx	<25	2
	ZACS_h	xxx	x	xx	<25	2
10	TDCS_l	x	x	xx	<5	1
	TDCS_h	x	x	xx	<5	1
11	TQ	xxxx	xxxxx	xxxx	50-75	4

Tabella 15 - Tabella di sintesi delle osservazioni sotto stereo-microscopio relative alle lastre immerse in ambiente marino e permaste per un periodo di 16 mesi. Si riporta nella I^a colonna il numero di lastre prelevate e nella II^a il tipo di trattamento eseguito; si ricorda che per ogni lastra è stato effettuato il medesimo trattamento impiegando due diverse concentrazioni di prodotto (si veda tabella 8). Nella 3^a colonna si riportano le stime semi-quantitative circa la colonizzazione biologica identificata, mentre nella IV^a e V^a colonna ritroviamo i *range* di copertura e l'indice di Braun Blanquet (1932; 1964) (si veda capitolo VI).

Note: / . assente; x. scarsa; xx. media; xxx. discreta; xxxx. abbondante; xxxxx. molto abbondante.

L'irrisoria variazione in termini di crescita biologica che si evince in questa fase di monitoraggio (Figure 42, 43), sia nei campioni sottoposti a trattamento che sulla lastra tal quale, non hanno consentito di valutare ulteriori differenze tra i prodotti antivegetativi sperimentati, per cui allo stato attuale della ricerca, riguardante 16 mesi di permanenza in mare, è stato solo possibile confermare i risultati desunti dalle precedenti indagini (ossia quelle a 12 mesi).

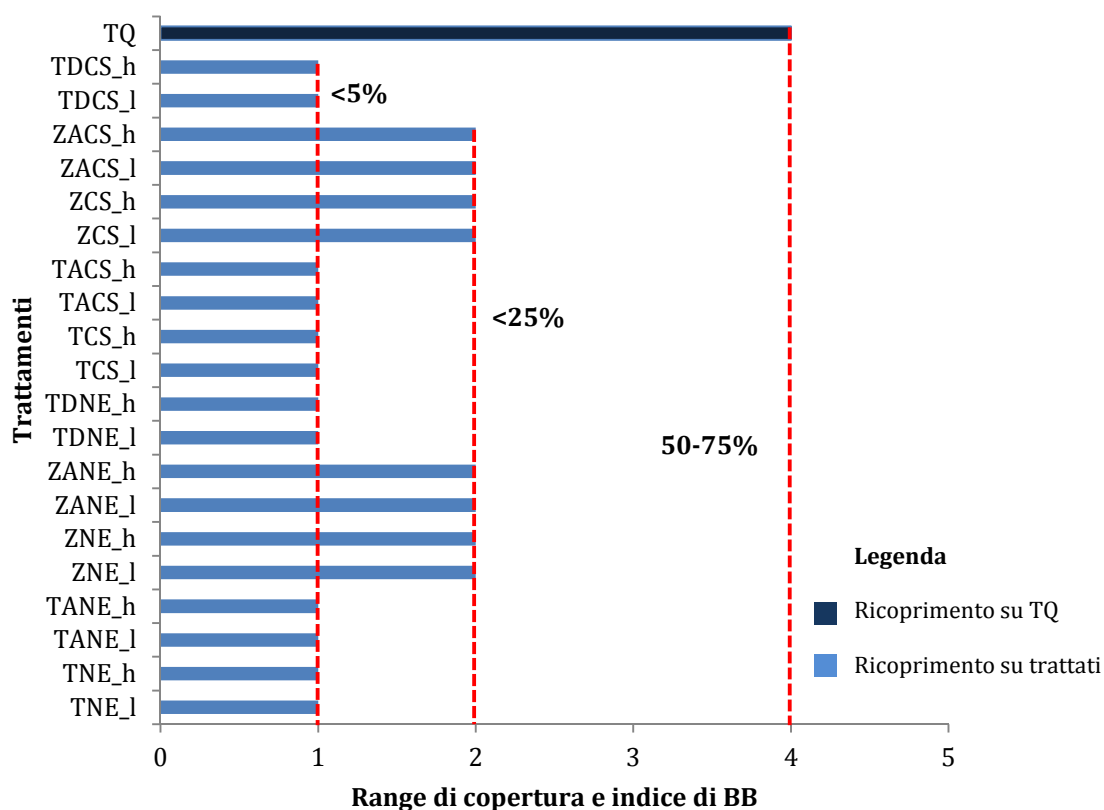


Figura 41 - Range di copertura per singolo campione analizzato e relativo Indice secondo il metodo di Braun Blanquet (1932; 1964), dopo 16 mesi di permanenza in ambiente marino.

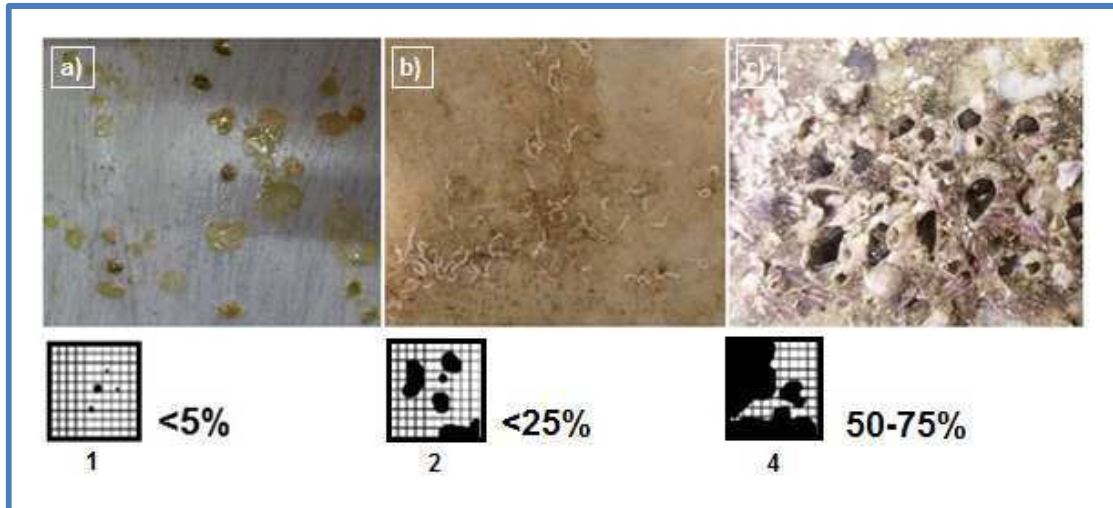


Figura 42 - Immagini rappresentative allo stereo-microscopio dopo 16 mesi di permanenza in ambiente marino e *range* di copertura superficiale secondo lo schema figurato proposto da Braun Blanquet (1932; 1964): a) Campione sottoposto a trattamento con TACS_h; b) Campione sottoposto a trattamento con ZACS_h; c) Campione tal quale, TQ.

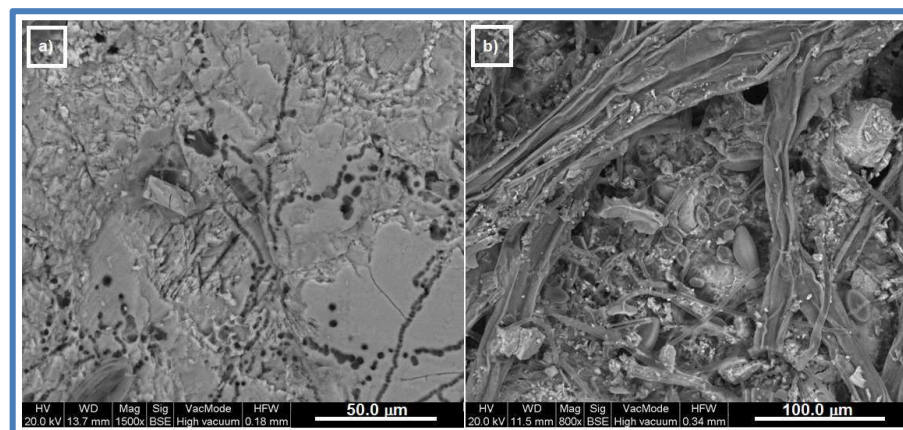


Figura 43 - Immagini rappresentative al SEM sulla lastra TQ: a) Fenomeni di bioerosione di organismi endolitici; b) Tracce di Alghe incrostanti e frustuli di Diatomee.

7.4.4. 5. Evidenze sperimentali su provini immersi per 20 mesi

Le indagini sperimentali condotte dopo 20 mesi di permanenza in mare si sono rivelate le più significative, ossia quelle che mostrano le effettive differenze tra i *coatings* testati.

L'efficacia antivegetativa degli stessi si chiarisce ancora meglio attraverso i dati riportati in tabella 16 e il diagramma di figura 44.

N. lastra	Sigla formulato	Biomassa superficiale			Range di copertura %	Indice
		<i>biofilm</i>	<i>zoobenthos</i>	<i>fitobenthos</i>		
1	TNE_l	xxx	xx	x	<25	2
	TNE_h	xxx	xx	xx	<25	2
2	TANE_l	xx	xx	x	<5	1
	TANE_h	xx	xx	x	<5	1
3	ZNE_l	xxx	xxx	xx	<25	2
	ZNE_h	xxx	xxx	xx	<25	2
4	ZANE_l	xxx	xx	xx	<25	2
	ZANE_h	xx	xx	xxx	<25	2
5	TDNE_l	xx	x	xx	<5	1
	TDNE_h	xx	xx	x	<5	1
6	TCS_l	xxx	xx	x	<25	2
	TCS_h	xxx	xx	xx	<25	2
7	TACS_l	xx	x	xx	<5	1
	TACS_h	xx	x	xx	<5	1
8	ZCS_l	xxx	xxx	xx	<25	2
	ZCS_h	xx	xxx	x	<25	2
9	ZACS_l	xx	xx	xx	<25	2
	ZACS_h	xxx	xx	xx	<25	2
10	TDCS_l	xx	x	xx	<5	1
	TDCS_h	xx	x	xx	<5	1
11	TQ	xxxxx	xxxxx	xxxx	50-75	4

Tabella 16 - Tabella di sintesi delle osservazioni sotto stereo-microscopio relative alle lastre immerse in ambiente marino e permaste per un periodo di 20 mesi. Si riporta nella I^a colonna il numero di lastre prelevate e nella II^a il tipo di trattamento eseguito; si ricorda che per ogni lastra è stato effettuato il medesimo trattamento impiegando due diverse concentrazioni di prodotto (si veda tabella 8). Nella 3^a colonna si riportano le stime semi-quantitative circa la colonizzazione biologica identificata, mentre nella IV^a e V^a colonna ritroviamo i *range* di copertura e l'indice di Braun Blanquet (1932; 1964) (si veda capitolo VI).

Note: / . assente; x. scarsa; xx. media; xxx. discreta; xxxx. abbondante; xxxxx. molto abbondante.

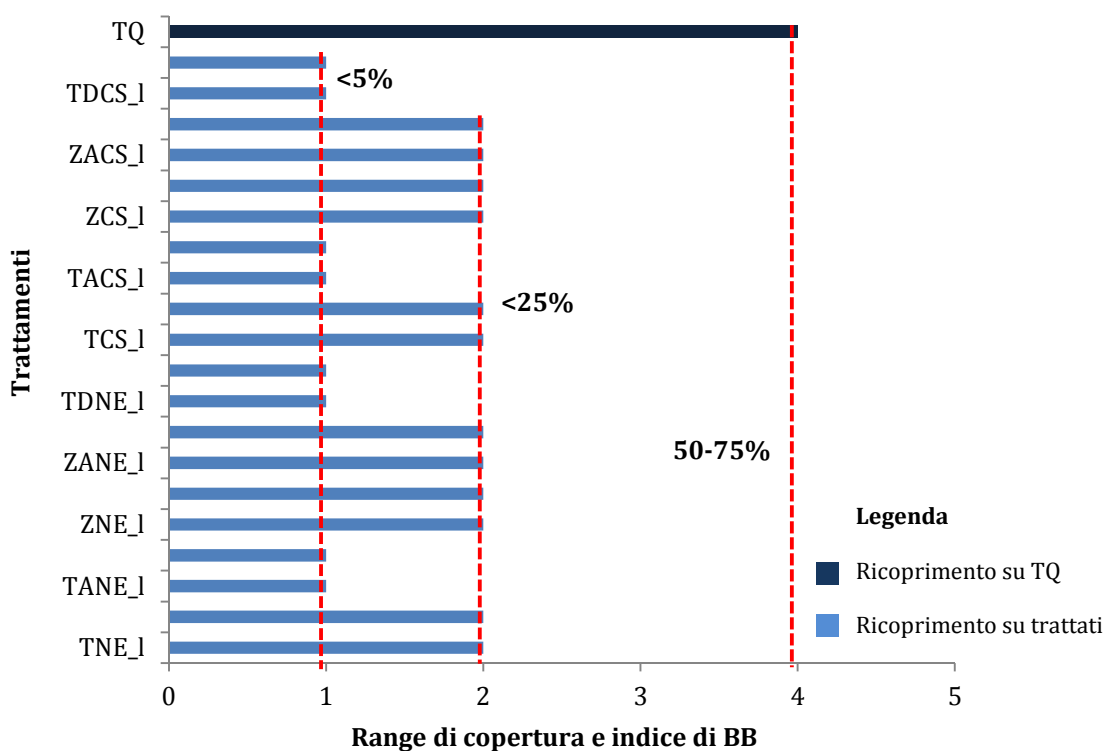


Figura 44 - Range di copertura per singolo campione analizzato e relativo Indice secondo il metodo di Braun Blanquet (1932; 1964), dopo 20 mesi di permanenza in ambiente marino.

Il grafico a barre mostra come i prodotti in cui è presente TiO_2+Ag come principio *antifouling*, nello specifico quelli con acronimo TDCS, TACS, TDNE e TANE, denotano le migliori prestazioni in ambiente marino. Difatti, le lastre sottoposte a suddetti trattamenti mostrano un livello di ricoprimento superficiale operato dalla biomassa che non supera mai il 5%, nonostante il lungo tempo di permanenza in ambiente subacqueo (Figure 44, 45a).

Diversamente, i *coatings* a base di solo TiO_2 , con sigla TCS e TNE subiscono una lieve perdita di efficacia rispetto al precedente prelievo, raggiungendo un tasso di colonizzazione <25%.

Anche per i restanti prodotti, ovvero quelli a base di ZnO e $\text{ZnO}+\text{Ag}$ il ricoprimento delle superfici è <25%; in quest'ultimo caso, tuttavia, le differenze in termini di crescita biologica rispetto al precedente monitoraggio non sono sostanziali (Figure 44, 45b). A livello di *binders* non vi è alcuna sostanziale differenza in termini di crescita biologica, mentre per quanto concerne le grammature utilizzate si evince un'azione lievemente maggiore nei prodotti maggiormente caricati.

In ultimo, per quanto riguarda la lastra tal quale, essa esibisce uno sviluppo della biomassa tra 50-75% (Figure 44, 45c).

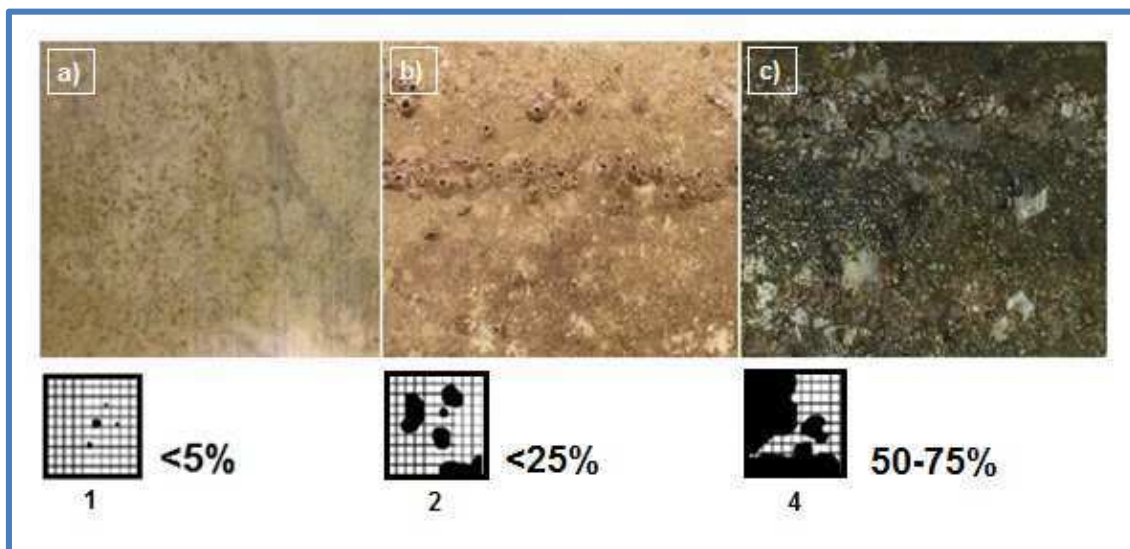


Figura 45 - Immagini rappresentative allo stereo-microscopio dopo 20 mesi di permanenza in ambiente marino e *range* di copertura superficiale secondo lo schema figurato proposto da Braun Blanquet (1932; 1964): a) Campione sottoposto a trattamento con TDCS_h; b) Campione sottoposto a trattamento con ZACS_h; c) Campione tal quale, TQ.

I successivi studi hanno interessato uno studio morfologico di dettaglio mediante SEM-EDS. In particolar modo si è indagato più a fondo sia sulle forme di alterazione osservate allo stereo-microscopio, che sull'eventuale presenza di forme endolitiche.

Per quanto concerne le lastre trattate non sono state individuate tracce attribuibili ad organismi perforanti; su di esse è presente un sottile strato di alterazione superficiale dovuto alle componenti scheletriche di *fitobenthos* e *zoobenthos* marino, soprattutto Balani, Serpulidi e Alghe verdi. Quest'ultimi tuttavia colonizzano porzioni di lastra limitate.

Per quanto riguarda la lastra tal quale, invece, si rileva uno stato di degrado piuttosto avanzato. In aggiunta alle precedenti osservazioni, sono state identificate ulteriori cavità, di dimensioni millimetriche, attribuibili a Spugne perforanti (Figura 46b), quest'ultime identificate grazie anche al riconoscimento di spicole (Figura 46a) di natura silicea (Figura 47) e impronte concave.

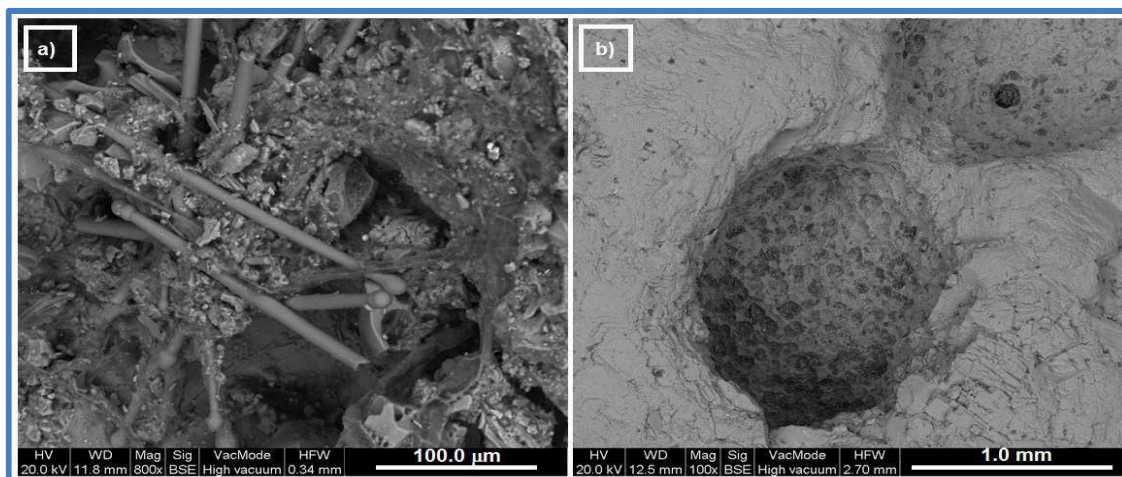


Figura 46 - Immagini rappresentative al SEM-EDS sulla lastra TQ: a) Spicole di Spugne perforanti di tipo *tylostyle*; b) Fenomeni di bioerosione prodotti da Spugne perforanti

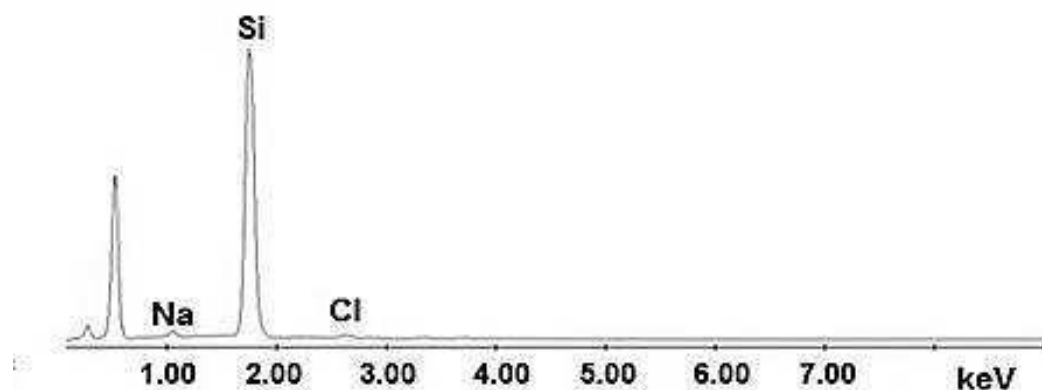


Figura 47 - Composizione chimica delle spicole rilevate sul campione TQ e analizzate mediante EDS.

7.4.4.6. Evidenze sperimentali su provini immersi per 24 mesi

Dopo 2 anni di permanenza in mare è stato effettuato il sesto e ultimo prelievo. I dati desunti dalle indagini sono semplificati in tabella 17 e nel grafico di figura 48. In particolar modo, quel che si evince, facendo un confronto con i risultati del precedente monitoraggio è una conferma delle constatazioni asserite al quinto prelievo (20 mesi).

N. lastra	Sigla formulato	Biomassa superficiale			Range di copertura %	Indice
		biofilm	zoobenthos	fitobenthos		
1	TNE_l	xxx	xx	x	<25	2
	TNE_h	xxx	xx	xx	<25	2
2	TANE_l	xx	xx	x	<5	1
	TANE_h	xx	xx	x	<5	1
3	ZNE_l	xxxx	xxxx	xxx	25-50	3
	ZNE_h	xxxx	xxxx	xxx	25-50	3
4	ZANE_l	xxx	xxx	xxx	<25	2
	ZANE_h	xxx	xx	xxx	<25	2
5	TDNE_l	xx	x	xx	<5	1
	TDNE_h	xx	xx	x	<5	1
6	TCS_l	xxx	xx	x	<25	2
	TCS_h	xxx	xx	xx	<25	2
7	TACS_l	xx	x	xx	<5	1
	TACS_h	xx	x	xx	<5	1
8	ZCS_l	xxx	xxxx	xxxx	25-50	3
	ZCS_h	xxx	xxx	xxxx	25-50	3
9	ZACS_l	xxxx	xxx	xx	<25	2
	ZACS_h	xxx	xxx	xxx	<25	2
10	TDCS_l	xx	x	xx	<5	1
	TDCS_h	xx	x	xx	<5	1
11	TQ	xxxxx	xxxxx	xxxxx	>75	5

Tabella 17 - Tabella di sintesi delle osservazioni sotto stereo-microscopio relative alle lastre immerse in ambiente marino e permaste per un periodo di 24 mesi. Si riporta nella I^a colonna il numero di lastre prelevate e nella II^a il tipo di trattamento eseguito; si ricorda che per ogni lastra è stato effettuato il medesimo trattamento impiegando due diverse concentrazioni di prodotto (si veda tabella 8). Nella 3^a colonna si riportano le stime semi-quantitative circa la colonizzazione biologica identificata, mentre nella IV^a e V^a colonna ritroviamo i *range* di copertura e l'indice di Braun Blanquet (1932; 1964) (Si veda capitolo VI).

Note: / . assente; x. scarsa; xx. media; xxx. discreta; xxxx. abbondante; xxxxx. molto abbondante

Si evince, difatti, un forte potere *antifouling* nei *coatings* formulati con TiO₂+Ag come principio attivo, nello specifico quelli che riportano l'acronimo TDCS, TACS, TDNE e TANE. Nelle lastre soggette a tali trattamenti, il tasso di copertura biologica rimane costante rispetto al precedente monitoraggio (<5%) (Figure 48, 49a).

La medesima situazione si presenta nei restanti prodotti in cui la crescita di biomassa sulle lastre rimane piuttosto costante (<25%) ad esclusione di quei formulati contenenti come agente antivegetativo solo ZnO (ZCS, ZNE) in cui si ha una perdita di efficacia del principio attivo. Le lastre soggette a quest'ultimi trattamenti raggiungono un livello di colonizzazione compreso tra 25-50% (Figura 48).

Per quanto concerne la lastra di controllo si raggiunge un livello quasi massimo di colonizzazione della superficie, >75%, che secondo la scala di Braun Blanquet (1932; 1964) corrisponde al range di copertura più elevato (Figure 48, 49c).

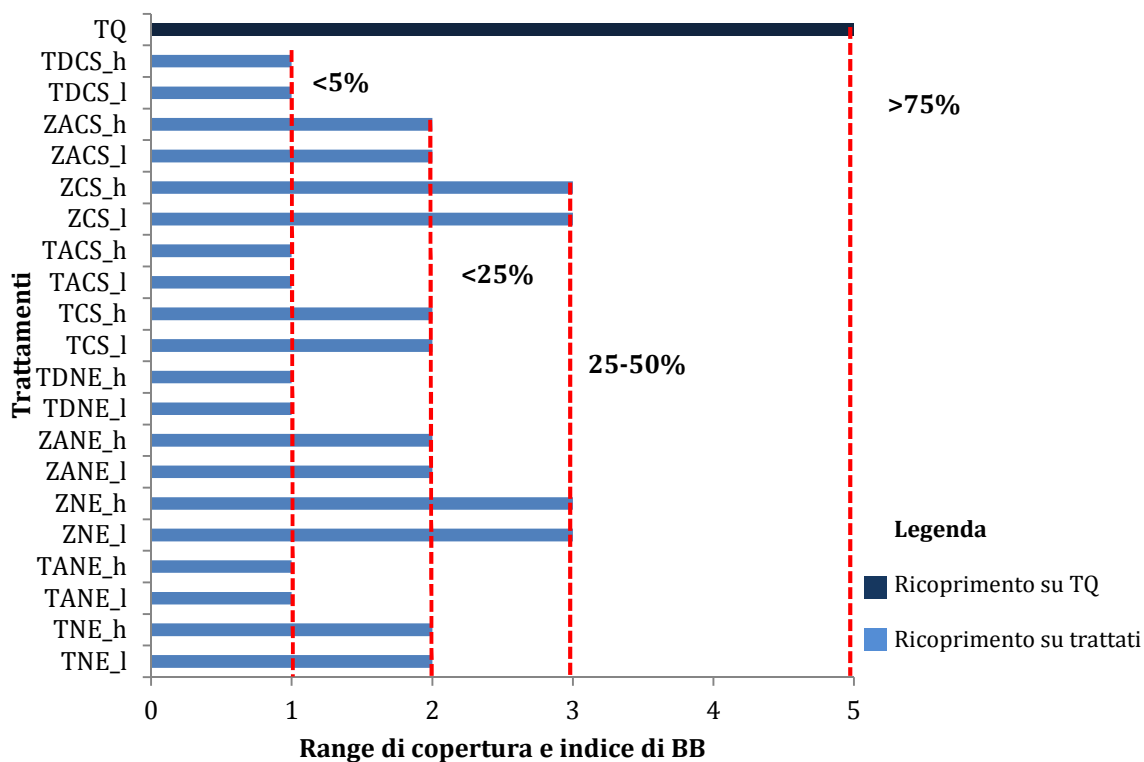


Figura 48 - Range di copertura per singolo campione analizzato e relativo Indice secondo il metodo di Braun Blanquet (1932; 1964), dopo 24 mesi di permanenza in ambiente marino.

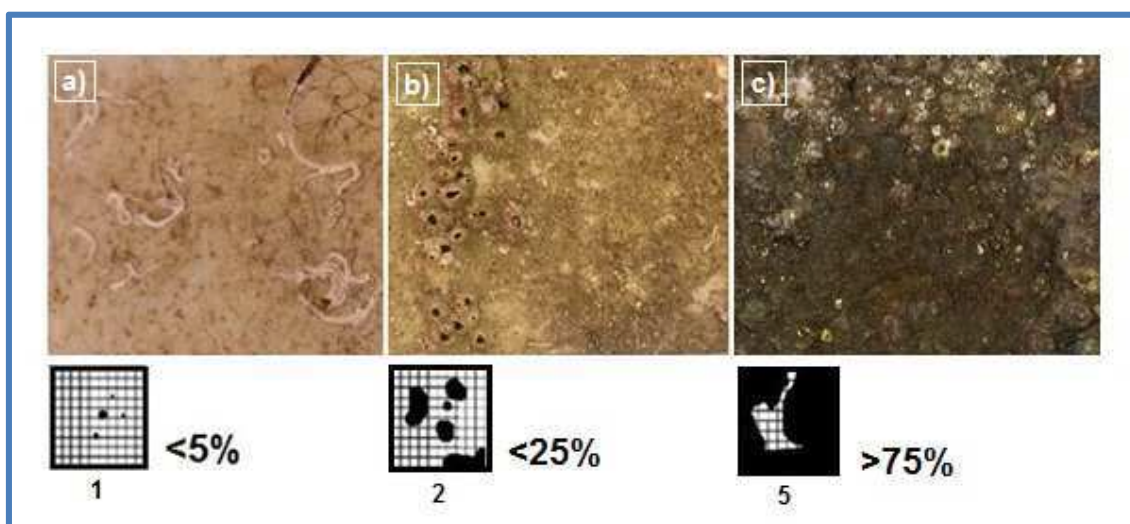


Figura 49 - Immagini rappresentative allo stereo-microscopio dopo 24 mesi di permanenza in ambiente marino e range di copertura superficiale secondo lo schema figurato proposto da Braun Blanquet (1932;1964): a) Campione sottoposto a trattamento con TDCS_h; b) Campione sottoposto a trattamento con ZACS_h; c) Campione tal quale, TQ.

Le indagini al SEM confermano, per tutte le lastre, le osservazioni fatte allo stereomicroscopio e sintetizzate in tabella 17.

In aggiunta, sulla lastra non trattata si rileva un avanzamento dello stato di degrado contraddistinto da un danno di tipo fisico-meccanico e da una considerevole perdita di materiale lapideo (Figura 50a, b).

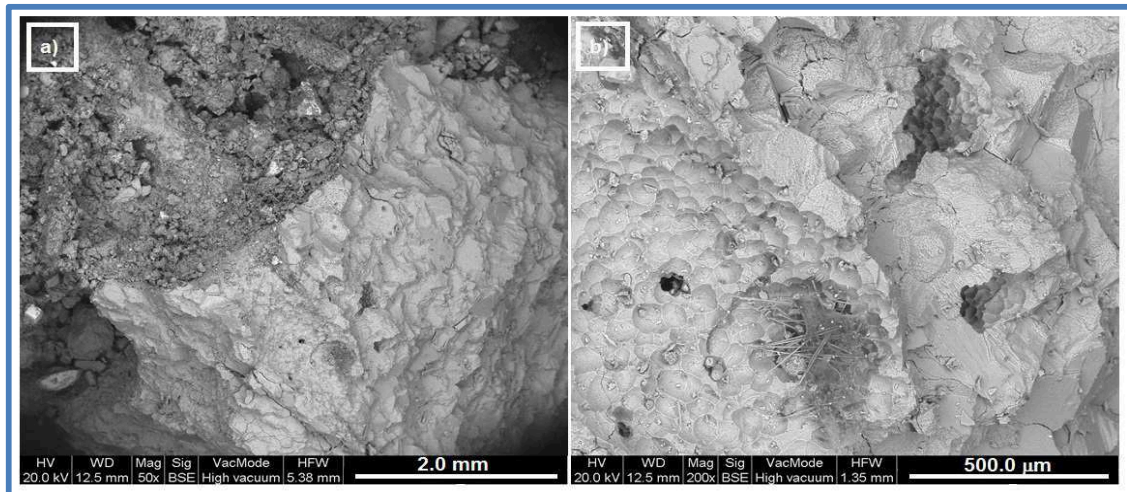


Figura 50 - Immagini rappresentative al SEM-EDS sulla lastra TQ: a) Alterazione superficiale ad opera di organismi ad azione incrostante; b) Fenomeni di bioerosione con perdita di materiale lapideo prodotti da Spugne perforanti.

L'analisi EDS ha inoltre consentito di indagare sulla presenza del protettivo dopo i 2 anni di permanenza in mare. La stessa è stata condotta, come in precedenza, su porzioni stratigrafiche dei campioni e se ne riporta un'immagine dimostrativa in figura 51.

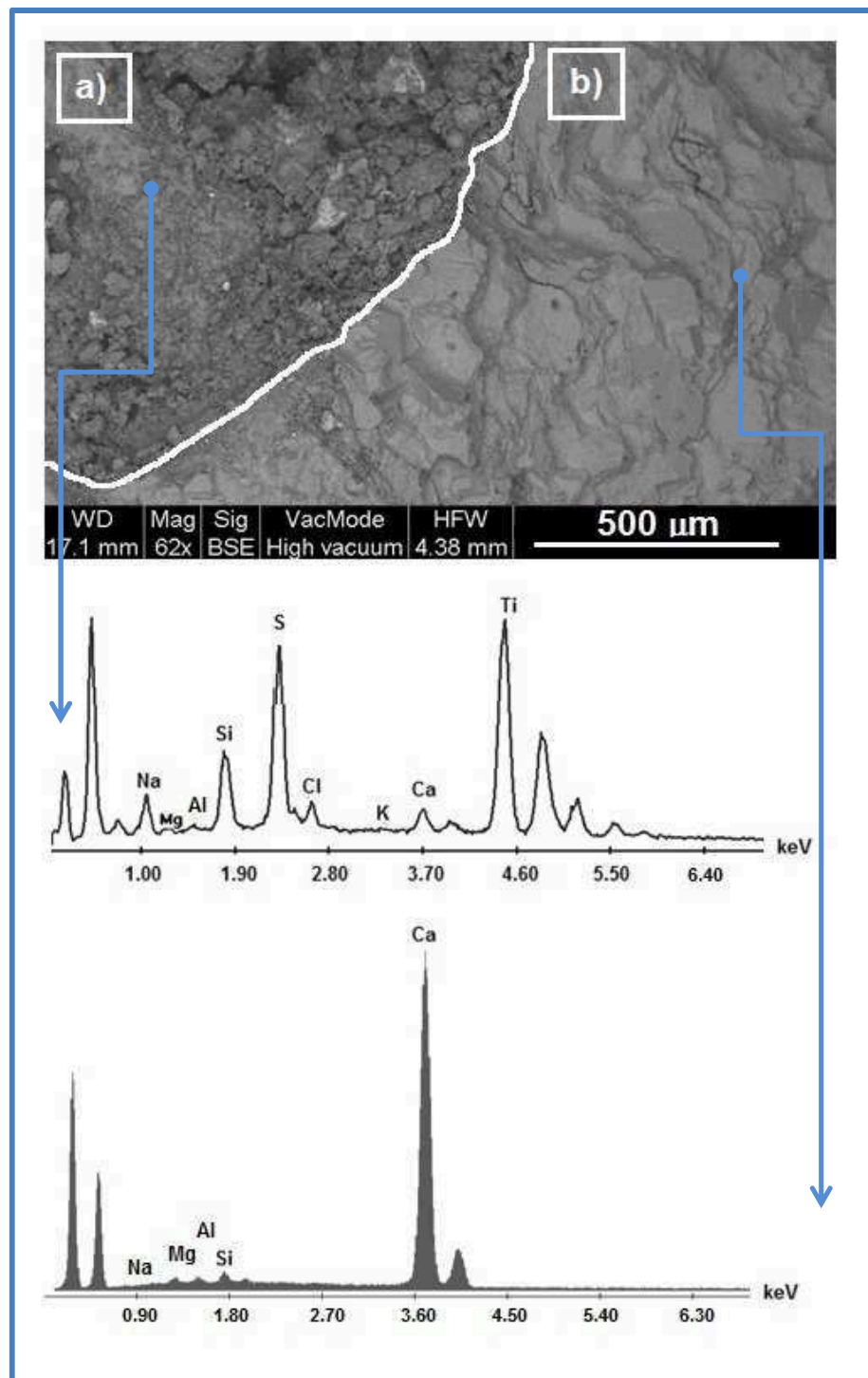


Figura 51 – Immagine SEM e relativi spettri EDS: a) Area superficiale di una lastra di marmo trattata con TNE (TiO_2 in SiO_2); b) Substrato della medesima lastra di marmo.

7.5. Considerazioni conclusive

Dopo un monitoraggio di 24 mesi i risultati raggiunti sono i seguenti:

- ♦ Sulle lastre sottoposte a trattamento protettivo la colonizzazione biologica è presente soprattutto sotto forma di *biofilm*; le forme vegetali e animali sono meno abbondanti e denotano solo un'azione incrostante che si manifesta sotto forma di depositi superficiali. Il livello di colonizzazione quantificato sulle superfici di ogni singola lastra, secondo il metodo di Braun Blanquet, (1932; 1964) varia in linea di massima tra il 5-25% per tutti i prodotti testati; solo le lastre trattate con prodotti contenenti ZnO, come principio antivegetativo, mostrano un livello di copertura biologica tra il 25-50%.
In ogni caso anche per il prodotto che subisce maggiormente l'attacco biologico e nel caso specifico quelli a base di ZnO, i risultati conseguiti sono più che accettabili soprattutto dal momento che su nessuna lastra sono stati identificati organismi endolitici ad azione perforante.
- ♦ Le lastre non trattate, diversamente, già dalla prima fase di monitoraggio mostrano un'abbondante colonizzazione che nell'ultima fase di studio è >75%. Su queste, tra l'altro, oltre ad una fitta colonizzazione epilitica si riscontrano forme endolitiche che arrecano danni di tipo fisico-meccanico con perdite di materiale lapideo.
- ♦ Per quanto riguarda i 2 *binder* utilizzati non si evincono grandi differenze a livello di colonizzazione. Tuttavia, per le applicazioni su «beni amovibili» l'unico metodo applicabile prevede l'utilizzo dei prodotti *a cera*; mentre per eventuali «beni mobili» si consiglia il metodo *a pennello* data la più facile applicabilità.
- ♦ Per quanto riguarda le due concentrazioni in cui i prodotti sono stati testati, anche in tal caso le differenze in termini di crescita biologica non sono notevoli; si nota una maggiore efficienza, seppur molto lieve, nei prodotti impiegati a grammatura maggiore.

Nei grafici di figure 52 e 53 si riportano in sintesi i risultati conseguiti; si evince che i prodotti dalle migliori prestazioni sono per ambedue i *binders* impiegati quelli contenenti TiO₂+Ag, ovverosia i *coatings* TDNE, TDCS, TANE e TACS.

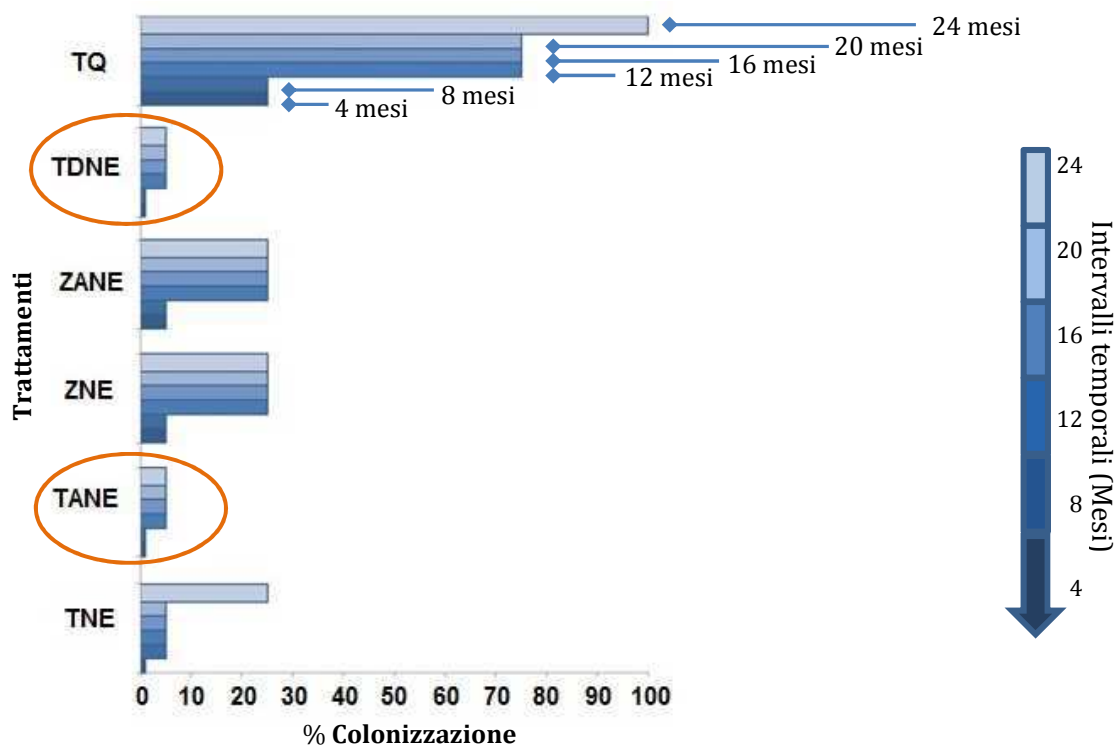


Figura 52 - Sintesi della variazione della colonizzazione biologica per singolo prodotto in NanoEstel, in intervalli temporali stabiliti per un periodo complessivo di 2 anni di monitoraggio.

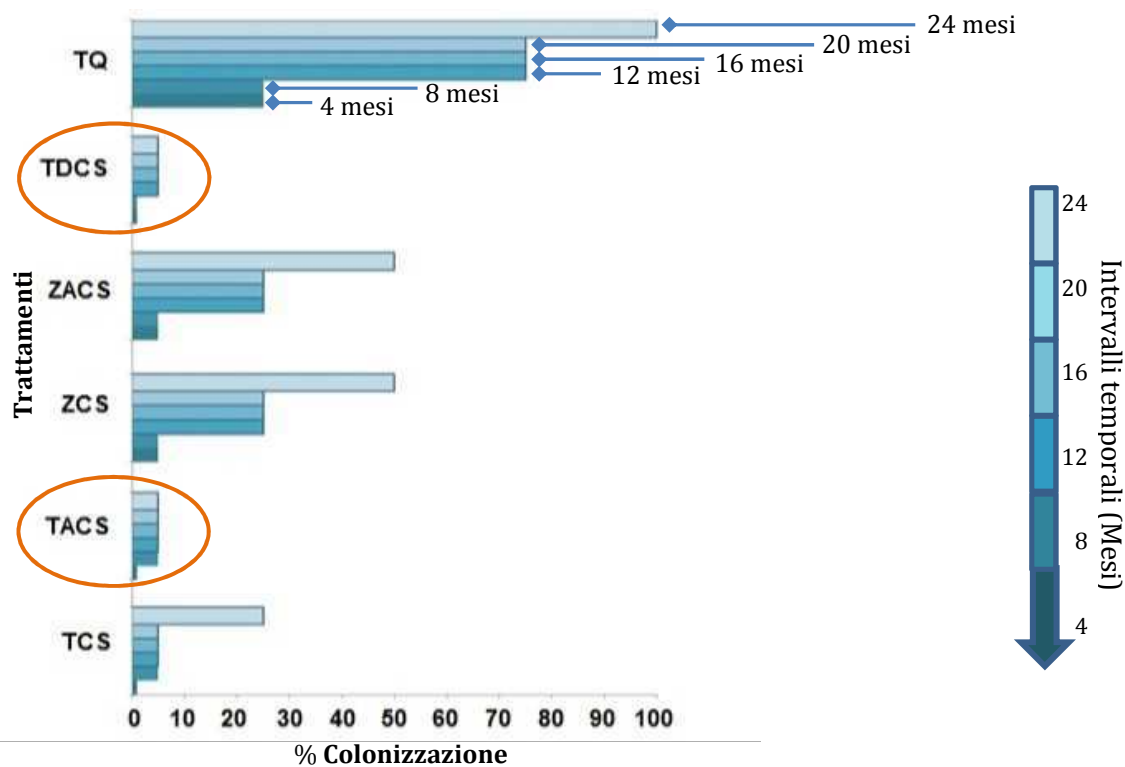


Figura 53 - Sintesi della variazione della colonizzazione biologica per singolo prodotto in Cera Wacker W23, in intervalli temporali stabiliti per un periodo complessivo di 2 anni di monitoraggio.

Conclusioni

I risultati conseguiti nell'ambito di questa ricerca hanno confermato la rilevanza di un approccio archeometrico negli studi inerenti la conservazione di materiali lapidei naturali provenienti da ambiente marino.

Si è rivelato essenziale, inoltre, scindere la ricerca in due fasi per lo studio dei materiali investigati.

La prima fase, infatti, ha interessato un approccio analitico di tipo minero-petrografico e geochimico applicato allo studio di 50 reperti archeologici in marmo bianco recuperati nel Parco Archeologico Sommerso di Baia (Napoli, Italia) e finalizzato a stabilirne la provenienza geografica. Le sorgenti d'origine sono state evinte sulla base di molteplici dati ottenuti dalla combinazione di più metodologie analitiche che, da sole, non sarebbero state sufficienti ad indicare una provenienza univoca. In dettaglio, si è dimostrato che 45 frammenti archeologici di lastre di rivestimento pavimentale provengano dalle pregiate aree estrattive di Carrara per quanto riguarda l'Italia; Afyon (Docimium), Aphrodisis e Proconnesos (Marmara) in Turchia; Paros, Pentelicon e Thasos-D in Grecia. Per 5 campioni non è stato possibile conseguire un dato attendibile; probabilmente la poca rappresentatività dei campioni e/o l'eventuale presenza di porzioni alterate sono stati i fattori che hanno potuto incidere negativamente sulle indagini. La provenienza dei frammenti archeologici da ben 7 distretti di cava sfruttati in antichità nell'area del Mediterraneo, attesta l'importanza che il sito ha avuto in epoca romana.

La seconda fase di studio, invece, ha interessato un approccio diagnostico volto a definire lo stato di conservazione dei medesimi frammenti archeologici e successivamente la sperimentazione di nuovi metodi per la conservazione *in situ* di

strutture e manufatti sommersi, testando l'azione antivegetativa e protettiva di materiali nanostrutturati.

In particolare, i dati conseguiti nella seconda fase della ricerca, riguardanti la caratterizzazione delle forme di alterazione e/o degrado che si sviluppano in ambiente marino su manufatti di natura carbonatica, dimostrano che le forme di degrado sono subordinate principalmente ad attività biologica e che il danno di maggior entità, ossia il fenomeno della bioerosione, è ascrivibile in primo luogo all'azione di organismi endolitici.

In ultimo, per quanto riguarda le indagini relative alla sperimentazione dei *coatings* ad azione *antifouling*, condotte sui provini lapidei in marmo, si è evinto che i *coatings* contenenti come principio attivo biossido di titanio (TiO₂) e argento (Ag) mostrano le migliori prestazioni antivegetative in ambiente subacqueo (*coatings* TDNE, TDCS, TANE e TACS), non rilevando grandi differenze né a livello di *binders* utilizzato né a livello di concentrazione di prodotto testato.

Dai risultati si mostra chiaramente che per favorire la fruizione e la salvaguardia di un «bene sommerso» occorre in primo luogo caratterizzarlo e secondariamente definirne lo stato di conservazione, individuandone forme di alterazione e/o degrado; solo dopo si potrà ipotizzare un adeguato intervento conservativo con mezzi e metodi diversificati che variano in funzione delle forti e variabili interazioni che sussistono tra ambiente e materiale e tra materiale e prodotto protettivo.

I dati mostrano il conseguimento di un traguardo notevole, rivelandosi efficaci nel dare risposte scientificamente attendibili nello studio di reperti archeologici di provenienza marina, favorendone la fruizione e scoprendo al pubblico una nuova forma di «museo archeologico» da visitare in ambiente sommerso.

Bibliografia

- AL-BASHAIREH K., 2003. *Determination of provenance of marble and Caliche used in ancient Gadara (Umm-Qais)*. N. Jordan. Unpublished Ms.c thesis, Department of Earth and Environmental Sciences, Yarmouk University, Irbid, Jordan.
- AL-NADDAF M., AL-BASHAIREH K. & AL-WAKED F., 2009. *Characterization and provenance of marble chancel screens, Northern Jorda*. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 10, (2), pp. 75-83.
- ALESSIO M., BELLA F., IMPROTA S., BELLUOMINI G., CORTESI C. & TURI B., 1971. *University of Rome Carbon-14 Dates IX*. *Radiocarbon*, 13 (2), pp. 395-411.
- ALOISE P., RICCA M., LA RUSSA M.F., RUFFOLO S.A., BELFIORE C.M., PADELETTI G. & CRISCI G.M., 2013. *Diagnostic analysis of stone materials from under water excavations: the case study of the Roman archaeological site of Baia (Naples, Italy)*. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 114, pp. 655-662.
- ALVAREZ PEREZ A. & PENSABENE P., 1998. *Marmi antichi 2: cave e tecnica di lavorazione, provenienza e distribuzione*. Ed. L'Erma di Bretschneider, Roma.
- AMORUSO A., CRESCENTINI L. & BERRINO G., 2008. *Simultaneous inversion of deformation and gravity changes in a horizontally layered half-space: evidences for magma intrusion during the 1982–1984 unrest at Campi Flegrei caldera (Italy)*. *Earth and Planetary Science Letters* 272 (1), pp. 181-188.

- ANTONELLI F., LAZZARINI L., CANCELLIERE S. & DESSANDIER D., 2009. *Volubilis (Meknes, Marocco): Archaeometric study of the white and coloured marbles imported in the Roman age*. Journal of Cultural Heritage.
- ANTONELLI F., COLUMBU S., LAZZARINI M. & MIRIELLO D., 2013. *Petrographic characterization and provenance determination of the white marbles used in the Roman sculptures of Forum Sempronii (Fossebrone, Marche, Italy)*. Materials Science & Processing.
- ARDIZZONE G., 2010. *Introduzione alle biocenosi bentoniche*. Dispensa del corso di Laurea Magistrale In Scienze Del Mare - LA SAPIENZA - UNIVERSITÀ DI ROMA.
- ASGARI N., 1990. *Objets de marbre finis, semi-finis et inachevés du Proconnèse, in Pierre éternelle du Nil au Rhin. Carrières et fabrication*. Ed. M. Waelkens, pp. 106–126, Crédit Communal, Brussels.
- ATTANASIO D., ARMIENTO G., BRILLI M., EMANUELE M.C., PLATANIA R. & TURI B., 2000. *Multimethod marble provenance determinations: the Carrara marbles as a case study for the combined use of isotopic, electron spin resonance and petrographic data*. Archaeometry, 42, pp. 257-272.
- ATTANASIO D., CONTI L., PLATANIA R. & TURI B., 2002. *Multimethod provenance determinations. Isotopic, ESR and petrographic discrimination of fine-grained white marbles*, in ASMOSIA VI, pp. 141-147.
- ATTANASIO D., PLATANIA R. & ROCCHI P., 2004. *The Fantiscritti provenance of the David's marble*. New data supporting an old hypothesis, in David, pp. 130-132.
- ATTANASIO D., 2003. *Ancient White Marbles: Analysis and Identification by Paramagnetic Resonance Spectroscopy*. L'Erma di Bretschneider, Rome.
- ATTANASIO D., PLATANIA R. & ROCCHI P., 2005. *The marble of the David of Michelangelo: a multi-method analysis of provenance*. Journal of Archaeological Science, 32, pp. 1369-1377.
- ATTANASIO D., BRILLI M. & OGLE N., 2006. *The isotopic signature of classical marbles*. Ed. L'Erma di Bretschneider, Roma.

- ATTANASIO D., BRUNO M., PROCHASKA W. & YAVUZ A.B., 2013. *A multi-method database of the black and white Marbles of Göktepe (Aphrodisias), including Isotopic, EPR, trace and petrographic data*. *Archaeometry*, doi: 10.1111/arcm.12076.
- AUGUSTYNSKI J., 1993. *The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂*. *Electrochimica Acta*, 38 (1), pp. 43-46.
- BAGLIONI P., 2006. *Tecnologie del futuro per i tesori del passato. Le nano scienze e la Conservazione dei Beni Culturali*. Dipartimento di chimica e CSGI, Università di Firenze, Sesto Fiorentino.
- BARBERI F., INNOCENTI F., LIRER L., MUNNO R., PESCATORE T. & SANTACROCE R., 1978. *The Campanian Ignimbrite: a major prehistoric eruption in the Neapolitan area (Italy)*. *Bulletin of Volcanology*, 43, pp. 107-120.
- BARBERI F., CASSANO E., LA TORRE P. & SBRANA A., 1991. *Structural evolution of Campi Flegrei Caldera in light of volcanological and geophysical data*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 48 (1-2), pp. 33-49.
- BELLUCCI R., TOZZI A. & RADICATI., 2000. *Le tecniche d'indagine colorimetriche: un'applicazione e una prospettiva di ricerca*. *Colorimetria e Beni Culturali, Atti dei convegni di Firenze 1999 e Venezia 2000*.
- BELLUCCI F., MILIA A., ROLANDI G. & TORRENTE M.M., 2006. *Structural control on the Upper Pleistocene ignimbrite eruptions in the Neapolitan area (Italy): Planar volcano tectonic faults versus caldera faults*. In: De Vivo B., (Ed.), *Vesuvius and volcanism of the Campanian Plain: Amsterdam, Elsevier, Developments in Volcanology*, 9, pp. 163-180.
- BENINI A., 2004. *Storia, Archeologia e Tutela dei Beni Archeologici Sommersi: l'esempio dei Campi Flegrei*. Casa Editrice Edipuglia.
- BOEING N., 2006. *L'invasione delle nanotecnologie. Cosa sono e come funzionano i nuovi microrobot invisibili che colonizzeranno il mondo*, Editore Orme.

- BONAMICI M., 1989. *Il marmo lunense in epoca preromana*. In: Il marmo nella civiltà romana: la produzione e il commercio. A cura di Dolci E., Carrara, Internazionale Marmi e Macchine Carrara, pp. 84-113.
- BRAUN-BLANQUET J., 1932. *Plant sociology* (Transl. G. D. Fuller and H. S. Conrad). McGraw-Hill, New York, pp. 539.
- BRAUN-BLANQUET J., 1964. *Pflanzensoziologie: Grundzüge der Vegetationskunde*. Springer-Verlag, Wien, pp. 865.
- BRILLI M., CAVAZZINI G. & TURI B., 2005. *New data of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in classical marble: an initial database for marble provenance determination*. Journal of Archaeological Science, 32, pp. 1543-1551.
- CANEVA G., NUGARI M.P. & SALVADORI O., 2005. *La Biologia Vegetale per i Beni Culturali, Biodeterioramento e Conservazione*, Cardini Editore.
- CANEVA G. & CESCHIN S., 2009. *Ecology of biodeterioration*. In: Caneva G., Nugari M.P., Salvadori O. (Eds.), Plant Biology for Cultural Heritage. Biodeterioration and Conservation. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, pp. 35-58.
- CAPEDRI S. & VENTURELLI G., 2004. *Accessory minerals as tracers in the provenancing of archaeological marbles, used in combination with isotopic and petrographic data*. Archaeometry, 46, pp. 517-536.
- CAPEDRI S., VENTURELLI G. & PHOTIADES A., 2004. *Accessory minerals and $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of marbles from the Mediterranean area*. Journal of Cultural Heritage, 5, pp. 27-47.
- CARBONI G., 2002. *Esperimenti su fenomeni di superficie e colloidali*. Fun Science Gallery.
- CAO Y., TAN H., SHI T., TANG T. & J. LI., 2008. *Preparation of Ag-doped TiO_2 nanoparticles for photocatalytic degradation of acetamiprid in water*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 83 (4), pp. 546-552.
- CASTRO C. A., JURADO A., SISSA D. & GIRALDO S.A., 2011. *Performance of Ag- TiO_2 Photocatalysts towards the Photocatalytic Disinfection of Water under Interior-Lighting and Solar-Simulated Light Irradiations*. International Journal of Photoenergy, pp. 1-10.

- CIVETTA L., 1996. *Vesuvius and Phlegrean Fields: their activity and the problem of volcanic surveillance*. In: The Safe City, Nazzaro A., Rapolla A., (eds), pp. 39-60.
- CIVETTA L., ORSI G., PAPPALARDO L., FISHER R.V., HEIKEN G. & ORT M., 1997. *Geochemical zoning, mingling, eruptive dynamics and depositional processes – the Campanian Ignimbrite, Campi Flegrei Caldera, Italy*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 75, pp. 183-219.
- COLEMAN M. & WALKER S., 1979. *Stable isotope identification of Greek and Turkish marbles*. Archaeometry, 21 (1), pp. 107-112.
- COMMISSIONE EUROPEA, 2004. *La nanotecnologia, innovazione per il mondo di domani*.
- CONFORTO L., FELICI M., MONNA D., SERVA L. & TADDEUCCI A., 1975. *A preliminary evaluation of chemical data trace element from classical marble quarries in the Mediterranean*. Archaeometry, 17(2), pp. 201-213.
- CORICELLI M., 2004. *Catalizzatori nanocristallini accoppiati: nuovi sistemi per la fotocatalisi ambientale*, Tesi di Laurea Sperimentale.
- CRISCUOLO A. & LISI S., 1998. *Geology and structures of marble formation*. In: Il marmo di Carrara: aspetti geologici, merceologici e minerari. Eurominerals and the Society of Mining Professors, Carrara, pp. 12-16.
- CRAIG H. & CRAIG V., 1972. *Greek marbles: determination of provenance by isotopic analysis*. Science, 176, pp. 401-403.
- CRISPIM C.A. & GAYLARDE C.C., 2005. *Cyanobacteria and biodeterioration of Cultural Heritage: a review*. Microbial Ecology, 49, pp. 1-9.
- D'ANTONIO M., CIVETTA L., ORSI G., PAPPALARDO L., PIOCHI M., CARANDENTE A., DE VITA S., DI VITO M.A. & ISAIA R., 1999. *The present state of the magmatic system of the Campi Flegrei caldera based on a reconstruction of its behavior in the past 12 ka*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 91, pp. 247-268.
- D'ARGENIO A., PESCATORE T. & SENATORE M.R., 2004. *Sea-level change and volcano-tectonic interplay. The Gulf of Pozzuoli (Campi Flegrei, Eastern*

- Tyrrhenian Sea) during the last 39 ka.* Journal of Volcanology and Geothermal Research, 133, pp. 105-121.
- D'ORIANO C., POGGIANTI E., BERTAGNINI A., CIONI R., LANDI P., POLACCI M. & ROSI M., 2005. *Changes in eruptive style during the A.D. 1538 Monte Nuovo eruption (Phlegrean Fields, Italy): the role of syn-eruptive crystallization.* Bulletin of Volcanology, 67, pp. 601-62.
- DAVIDDE B., 2002. *Underwater archaeological parks: a new perspective and a challenge for conservation – the Italian panorama.* The International Journal on Nautical Archaeology, 31 (1), pp. 83-88.
- DAVIDDE B., RICCI S., POGGI D. & BARTOLINI M., 2009. *Marine bioerosion of stone artefacts preserved in the museo archeologico dei Campi Flegrei in the castle of Baia (Naples).* Archaeologia Maritima Mediterranea, 7, pp. 75-115
- DAVIS A., WILLIAMSON P., 1995. *Marine biofouling: a sticky problem.* NERC News.
- DEAN N.E., 1988. *Geochemistry and archaeological geology of the Carrara marble, Carrara, Italy.* In: *Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade*, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, (N. Herz, M. Waelkens Eds.), Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 153, pp. 315-323.
- DE CARO T., 2002. *Marmi usati nell'antichità classica e riutilizzati in epoca barocca: caratteri geochimici ed isotopici.* Geologica Romana, 35, pp. 219-230.
- DELLO IACONO D., ZOLLO A., VASSALLO M., VANORIO T. & JUDENHERC S., 2009. *Seismic images and rock properties of the very shallow structure of Campi Flegrei caldera (southern Italy).* Bulletin of Volcanology, 71, pp. 275-284.
- DE NATALE G., TROISE C., PINGUE F., MASTROLORENZO G., PAPPALARDO L., BATTAGLIA M. & BOSCHI E., 2006. *The Campi Flegrei Caldera: unrest mechanisms and hazards.* In: Troise C., De Natale G. & Kilburn C.R.J., (Eds.), *Mechanisms of Activity and Unrest at Large Calderas.* Geological Society, London, Special Publications, pp. 269, 25-45.

- DE PIPPO T., DI CARA A., GUIDA M., PESCATORE T. & RENSA P., 1984. *Contributi allo studio del Golfo di Pozzuoli: lineamenti di geomorfologia*. Società Geologica Italiana, 27, pp. 151-159.
- de VITA S., ORSI G., CIVETTA L., CARANDENTE A., D'ANTONIO M., DEINO A., DI CESARE T., DI VITO M.A., FISHER R.V., ISAIA R., MAROTTA E., NECCO A., ORT M., PAPPALARDO L., PIOCHI M. & SOUTHON J., 1999. *The Agnano–Monte Spina eruption (4100 years BP) in the restless Campi Flegrei caldera (Italy)*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 91, pp. 269-301.
- DEINO A.L., COURTIS G.H. & ROSI M., 1992. *$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of Campanian Ignimbrite, Campanian Region, Italy*. International Geological Congress. Kyoto, Japan, 3, pp. 633, abstract.
- DEINO A.L., COURTIS G.H., SOUTHON G.H., TERRASI F., CAMPAJOLA L. & ORSI G., 1994. *^{14}C and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of Campanian Ignimbrite, Phlegraean Fields, Italy*. Eighth International Conference on Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology (ICOG-8). US Geological Survey Circular, Abstracts, 1107, p. 77.
- DEL GAUDIO C., AQUINO I., RICCO C. & SERIO C., 2009. *Monitoraggio geodetico dell'area vulcanica napoletana: risultati della livellazione geometrica di precisione eseguita ai Campi Flegrei a settembre 2008*. Quaderni di Geofisica, 66, pp. 16.
- DI FRAIA G., LOMBARDO N. & SCOGNAMIGLIO E., 1985. *Contributi alla topografia di Baia sommersa*, in Puteoli 9-10, pp. 211-229.
- DI FRAIA G., 1993. *Nuove evidenze topografiche e monumentali di Baia sommersa*, Archaeologia Subacquea. Studi, ricerche, documenti, 1, pp. 21-48.
- DI GIROLAMO P., 1970. *Differenziazione gravitativa e curve isochimiche nella Ignimbrite Campana*, Rendiconti Della Società Italiana Di Mineralogia e Petrologia, vol. XXVI, Pavia.
- DI GIROLAMO P., GHIARA M.R., LIRER R., MUNNO R., ROLANDI G. & STANZIONE D., 1984. *Vulcanologia e petrologia dei Campi Flegrei*. Bollettino della Società Geologica Italiana, 103, pp. 349-413.

- DI RENZO V., ARIENZO I., CIVETTA M., D'ANTONIO L., TONARINI S., DI VITO M.A. & ORSI G., 2011. *The magmatic feeding system of the Campi Flegrei caldera: Architecture and temporal evolution*. *Chemical Geology*, 281, pp. 227-241.
- DI VITO M.A., LIRER L., MASTROLORENZO G. & ROLANDI G., 1987. *The Monte Nuovo eruption Campi Flegrei, Italy*. *Bulletin of Volcanology*, 49, pp. 608-615.
- DI VITO M.A., ISAIA R., ORSI G., SOUTHON J., DE VITA S., D'ANTONIO M., PAPPALARDO L. & PIOCHI M., 1999. *Volcanism and deformation since 12,000 years at the Campi Flegrei caldera (Italy)*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 91, pp. 221-246.
- DOLCI E., (1989). *Il marmo nella civiltà Romana. La produzione e il commercio*. Atti del Seminario. Carrara.
- DREXLER E., 1981. *Ingegneria molecolare: un approccio allo sviluppo delle capacità necessarie per la manipolazione molecolare*. Proceedings of the National Academy of Science, USA.
- EGGINS S.M., WOODHEAD J.D., KINSLEY L.P.J., MORTIMER G.E., SYLVESTER P., MCCULLOCH M.T., HERGT J.M. & HANDLER M.R., 1997. *A simple method for the precise determination of ≥ 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation*. *Chemical Geology*, 134 (4), pp. 311-326.
- EN ISO 846, 1997. *Evaluation of the action of microorganisms*. German Version.
- FANT J.C., 1985. *Four unfinished sarcophagus lids at Docimium and the Roman Imperial quarry system in Phrygia*. *American Journal of Archaeology*, 89, pp. 655-662.
- FEDELE L., INSINGA D.D., CALVERT A.T., MORRA V., PERROTTA A. & SCARPATI C., 2011. *$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of tuff vents in the Campi Flegrei caldera (southern Italy): toward a new chronostratigraphic reconstruction of the Holocene volcanic activity*. *Bulletin of Volcanology* 73 (9), pp. 1323-1336.
- FEYNMANN R.P., 1960. *There's plenty of room at the bottom*. *Caltech's Engineering and Science Magazine*.

- FISCHER M., 2003. *Marble from Pentelikon, Paros, Thassos and Proconnesus in ancient Israel: An attempt at chronological distinctions*. ASMOSIA 2003, VII International Conference, Thassos, Greece, September, pp. 15-20.
- FLORIO G., FEDI M., CELLA F. & RAPOLLA A., 1999. *The Campanian Plain and Phlegrean Fields: structural setting from potential field data*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 91, pp. 361-379.
- FUJISHIMA A. & HONDA K., 1972. *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature, 238, pp. 37-38.
- GALASSO D., 2009. *L'area vulcanica dei campi flegrei*, Editore Ist. Poligrafico dello Stato, Collana Itinerari di Architettura.
- GARCIA-PILCHER F., 2006. *Plausible mechanisms for the boring on carbonates by microbial phototrophs*. Sedimentary Geology, 185, pp. 205-213.
- GERMANN K., GRUBEN G., KNOLL H., VALIS V. & WINKLER F. J., 1988. *Provenance characteristics of Cycladic (Paros and Naxos) marbles. A multivariate geological approach*. In: Classical marble: geochemistry, technology, trade (eds. N. Herz and M. Waelkens), NATO ASI Ser E, Kluwer, Dordrecht, 153, pp. 251-62.
- GIACCHERO M., 1974. *Edictum Diocletiani et Collegarum de pretiis rerum venalium*. Istituto di storia antica e scienze ausiliarie, Genova.
- GIANFROTTA P.A., 1996. *Harbor structures of the Augustan Age in Italy*. In: Raban A., Holum K.G. (Eds.), *Caesarea Maritima: a Retrospective after Two Millennia*. Brill Academic Publishers, Leiden, pp. 65-76.
- GIANFROTTA P.A., 1999. *Il contributo della ricerca subacquea agli studi di topografia antica in Italia*, in *La forma della città e del territorio*, Atti dell'incontro di studio (S. Maria Capua Vetere 1998), Roma, pp. 75-90.
- GOLUBIC S., BRENT G. & Le Campion-Alsumard T., 1970. *Scanning electron microscopy of endolithic algae and fungi using multipurpose casting-embedding technique*. Lethaia, 3, pp. 203-209.
- GOLUBIC S., PERBIUS R.D. & LUKAS K.L., 1975. *Boring microorganisms and microborings in carbonate substrates*. In *The study of Trace Fossils*, Frey R.W. (Ed.). Springer-Verlag, New York, pp. 229-259.

- GOLUBIC S., KNOLL A.H. & RAN W., 1980. *Morphometry of Late Ordovician microbial borings*. Bulletin of American Association of Petroleum Geologists, 64, p. 713.
- GOLUBIC S., FRIEDMANN I. & SCHNEIDER J., 1981. *The lithobiontic ecological niche, with special reference to microorganisms*. Journal of Sedimentary Petrology, 51, 475-478.
- GOLUBIC S., CAMPBELL S.E., DROBNE K., CAMERON B., BALSAMAN W.L., CIMMERMAN F. & DUBOIS L., 1984. *Microbial endoliths: a benthic overprint in the sedimentary record, and a paleobathymetric cross-reference with foraminifera*. Journal of Paleontology, 58, pp. 351-361.
- GOLUBIC S. & SCHNEIDER J., 2003. *Microbial endoliths as internal biofilms*. In: Krumbein W.E., Paterson D.M., Zavarzin G.A. (Eds.), *Fossil and Recent Biofilms. A Natural History of Life on Earth*, Kluwer Academic Publishers, pp. 249-263.
- GOLUBIC S., RADTKE G., LE CAMPION- ALSUMARD T., 2005. *Endolithic fungi in marine ecosystem*. Trends in Microbiology, 13, (5), pp. 229-235.
- GOMEZ-VILLABA L.S., LOPERZ-ARCE P., FORT GONZALES R., ALVAREZ DE BUERGO M., 2010. *La asportazioni de la nano scienza a la conservacion de bienes del patrimonio cultural*. Patrimonio cultural de Espana, 4, pp. 43-56.
- GORGONI C., LAZZARINI L., PALLANTE P. & TURI B., 1998. *An updated and detailed mineropetrographic and C-O stable isotopic reference database for the main Mediterranean marbles used in antiquity*. ASMOSIA conference, Boston.
- GORGONI C., LAZZARINI L., PALLANTE P. & TURI B., 2002. *An updated and detailed mineropetrographic and C-O stable isotopic reference database for the main Mediterranean marbles used in antiquity*. In "Fifth International Conference of the Association for the Study of Marble and Other Stones in Antiquity", ed., J.J. Herrmann, N. Herz & R. Newman, London, pp. 1-25.
- GOTTSMANN J., RYMER H. & BERRINO G., 2006. *Unrest at the Campi Flegrei caldera (Italy): a critical evaluation of source parameters from geodetic data*

- inversion*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 150 (1), pp. 132-145.
- GUNTER R.T., 1931. *The Submerged Greek and Roman Foreshore near Naples*. Oxford, Parker & Son, Rome, Loescher.
- HAECKEL E., 1866. *Generelle Morphologie der Organismen*. Allgemeine Grundziige der organischen Formen-Wissenschaft, mechanisch begründet durch die von Charles Darwin reformirte Descendenz-Theorie. Vol. II. Berlin, Georg Reimer.
- HASLE G.R. & SYVERTSEN E.E., 1997. *Marine Diatoms*. In Tomas, C.R. (ed.), *Identifying marine phytoplankton*. Academic Press a division of Harcourt Brace and Company, San Diego, USA, 2, pp. 5-385.
- HERZ N. & PRITCHETT W.K., 1953. *Marble in Attic Epigraphy*. American Journal of Archaeology, 57, pp. 71-83.
- HERZ N., 1955. *Petrofabrics and Classical Archaeology*. American Journal of Science, 253, pp. 299-305.
- HERZ N. & DEAN N.E., 1986. *Stable isotopes and archaeological geology: the Carrara marble, northern Italy*. Applied Geochemistry, 1, pp. 139-151.
- HERZ N., 1987. *Carbon and oxygen isotopic ratios: a database for Classical Greek and Roman marble*. Archaeometry, 29, pp. 35-43.
- HERZ N., 1992. *Provenance determination of Neolithic to classical Mediterranean marbles by stable isotopes*. Archaeometry, 34, pp. 185-194.
- HUECK H.J., 1965. *The biodeterioration of materials as part of hylobiology*. Material und Organismen, 1(1), pp. 5-34.
- KEATSA D.W., KNIGHTB M.A. & PUESCHELC C.M., 1997. *Antifouling effects of epithallial shedding in three crustose coralline algae (Rhodophyta, Corallinales) on a coral reef*. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 213, pp. 281-293
- KEEVIL C.W. & WALKER J., 1992. *Nomarski DIC Microscopy and image analysis of biofilms*. Binary, 4, pp. 93-95.

- ISAAC M.J. & MOYSE J., 1990. *Crustacea I: Entomostraca*. In: The Marine Fauna of the British Isles and North-West Europe (eds. Hayward and Ryland, 1990). Clarendon Press, Oxford.
- Kempe D.R.C. & Harvey A.P., 1983. *The Petrology of Archaeological Artefacts*. Harvey ed Oxford, p. 374.
- INSINGA D.D., CALVERT A.T., LANPHERE M.A., MORRA V., PERROTTA A., SACCHI M., SCARPATI C. & FEDELE L., 2006. *Chapter 6 the Late-Holocene evolution of the Miseno area (south-western Campi Flegrei) as inferred by stratigraphy, petrochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology*. *Developments in Volcanology*, 9 (C), pp. 97-124.
- LA RUSSA M.F., RUFFOLO S.A., ROVELLA N., BELFIORE C.M., PALERMO A.M., GUZZI M.T., CRISCI G.M., 2012. *Multifunctional TiO_2 coatings for Cultural Heritage*. *Progress in Organic Coating*, 74, pp. 186-191.
- LA RUSSA M.F., RUFFOLO S.A., RICCI S., DAVIDDE B., BARCA D., RICCA M., ROVELLA N., CAPRISTO V., 2013. *A Multidisciplinary approach for the study of underwater artefacts: the case of Tritone Barbato marble statue (Grotta Azzurra, Island of Capri, Naples)*. *Periodico di Mineralogia*. Vol. 82.
- LAMBOGLIA N., 1961. *Atti, III Congresso Internazionale di Archeologia Sottomarina*, Barcellona.
- LAZZARINI L., MOSCHINI G. & STIEVANO B.M., 1980. *A contribution to the identification of Italian, Greek and Anatolian marbles through a petrographical study and the evaluation of Ca/Sr ratio*. *Archaeometry*, 22 (2), pp. 173-83.
- LAZZARINI L. & ANTONELLI F., 2003. *Petrographic and isotopic characterization of the marble of Tinos (Greece)*. *Archaeometry*, 45, pp. 541-552.
- LAZZARINI L., 2004. *Pietre e marmi antichi. Natura, caratterizzazione, origine, storia d'uso, diffusione, collezionismo*. CEDAM, Padova.
- LAZZARINI L. & TURI B., 2004. *Studio archeometrico dei marmi usati nella scultura e architettura di età arcaica a Cirene*. *Rendiconti Fis. Accademia dei Lincei*, 9 (1), pp. 189-204.

- LAPUENTE M.P., TURI B. & BLANC P., 2000. *Marbles from Roman Hispania: stable isotope and cathodoluminescence characterization*. Applied Geochemistry, 15, pp. 1469-1493.
- LEPSIUS G.R., 1890. *Griechische Marmorstudien*. Akad, Der Wissenschaften, Berlin.
- LIPPIELLO L., 2005. *Lo sviluppo a livello mondiale delle nanotecnologie*. Tesi di Laurea Sperimentale, Roma.
- LI J.G. & ISHIGAKI T., 2004. *Brookite → rutile phase transformation of TiO₂ studied with monodispersed particles*. Acta Materialia, 52, pp. 5143-5150.
- LIRER L., MASTROLORENZO G. & ROLANDI G., 1987. *Un evento pliniano nell'attività recente dei Campi Flegrei*. Bollettino della Società Geologica Italiana, 106, pp. 461-473.
- LOMBARDO N., 1993. *Le terme di Punta Epitaffo a Baia*. Archeologia Subacquea. Studi, ricerche, documenti, 1, 55 ss.
- LOSOVSKAYA G.V. & ZOLOTAREV V.N., 2003. *The Polychaete Polydora limicola in Benthic Communities of the Black Sea*. Russian Journal of Marine Biology, 29 (4), pp. 248-250.
- LUNI M., FABBRICOTTI E., LAZZARINI L. & TURI B., 2003. *Le statue greche in marmo di età arcaica a Cirene*. Rendiconti Accademia dei Lincei, s. 9, v. 14, fasc. 3, pp. 403-459.
- MANFRA L., MASI U. & TURI B., 1975. Carbon and oxygen isotope ratios of marbles from some ancient quarries of western Anatolia and their archaeological significance. *Archaeometry*, 17, pp. 215-221.
- MATARAZZO L., 2001. *Immersione nell'area archeologica della città sommersa di Baia*, Napoli.
- MAIURI A., 1961. *L'esplorazione archeologica sottomarina di Baia*, Bordighera.
- MATTHEWS K.J., LEESE M.N., HUGHES M.J., HERZ N. & BOWMAN S.G.E., 1995. *Establishing the provenance of marble using statistical combinations of stable isotope and neutron activation analysis data*. In: Y. Maniatis, N. Herz, Y. Basiakos (Eds.), *The Study of Marble and Other Stones Used in the Antiquity*, Archetype Publ., London, pp. 181-186.

- MCNAMARA C.J. & MITCHELL R., 2005. *Microbial deterioration of historic stone*. *Frontiers in Ecology and Environment*, 3, pp. 445-451.
- MELFOS V., 2004. *Mineralogical and stable isotopic study of ancient white marble quarries*. In Larissa, Thessaly, Greece, *Bulletin of the Geological Society of Greece*, XXXVI/3, pp. 1164-1172.
- MELLO E., MONNA D. & ODDONE M., 1988. *Discriminating sources of Mediterranean Marbles; a Pattern Recognition approach*. *Archaeometry*.
- MELONI S., ODDONE M., GENOVA N., CRESPI V.C., MELLO E., TANDA G., ARIAS C., BUONAMICI M. & BERZERO A., 1993. *Provenance studies of ancient etruscan marble monuments and sardinian pottery by neutron activation analysis and data reduction*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 168 (2), pp. 273-286.
- MELONI S., ODDONE M. & ZEZZA U., 1995. *Rare-earth element patterns of white marble samples from ancient quarries in Carrara (Italy)*. In Maniatis et al., pp. 181-186.
- MINIERO P., 2001. *Baia: dallo scavo subacqueo, al Museo, al parco archeologico sottomarino...e le prospettive di tutela*. In P.A. Gianfrotta – F. Maniscalco (a cura di), *Forma Maris (Pozzuoli 1998)*, Napoli, pp. 29-35.
- MIRIELLO D., MALAGODI M., RUFFOLO S.A., LA RUSSA M.F., CRISCI G.M., PEZZINO A., GALLUCCIO R., BARCA D. & MARASCO E., 2009. *Diagnostics, deterioration and provenance of stone materials from the Jefferson Page tomb (Non-Catholic Cemetery of Rome, Italy)*. *Environmental Earth Science*, 60, pp. 829-836.
- MOENS L., ROOS P., DE RUDDER J., DE PAEPE P., VAN HENDE J. & WAELEKENS M., 1988. *A multi-method approach to the identification of white marbles used in antique artifacts*. In: *Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade*, N. Herz and M. Waelkens eds. Netherlands, pp. 243-250.
- MOENS L., ROOS P., DE RUDDER J., HOSTE J., DE PAEPE P., VAN HENDE J., MARE`CHAL R. & WAELEKENS, M., 1989. *Chemical and petrographical identification of white marbles from the Mediterranean area: Comparison*

- between Carrara and Marmara marbles*. In: Proc. of the 25th Int. Symposium of Archaeometry, Y. Maniatis ed., Amsterdam, pp. 613-624.
- MOENS L., ROOS P., DE RUDDER J., DE PAEPE P., VAN HENDE J., WAELKENS M., 1990. *Scientific provenance determination of ancient white marble sculptures, using petrographic, chemical and isotopic data*. In: Art Historical and Scientific Perspectives on Ancient Sculpture, The J. Paul. ed. Getty Museum, Malibu, pp. 111-125.
- MOENS L., DE PAEPE P. & WAELKENS M., 1992. *Ancient stones: quarrying, trade and provenance: interdisciplinary studies on stones and stone technology in Europe and Near East from the prehistoric to the early Christian period*. In: Acta Archaeologica Lovaniensia Monographiae 4, Leuven University Press, Leuven, p. 296.
- MONNA D. & PENSABENE P., 1977. *Marmi dell'Asia Minore*. Consiglio Nazionale delle Ricerche. London.
- MOLLI G., 2010. *Switching deformation mode during natural faulting in Carrara marbles*. Geophysical Research Abstracts, Vol. 12, EGU2010, pp. 3941-3943.
- MORBIDELLI L., 2003 - *Le rocce e i loro costituenti*. Ed. Bardi.
- MORHANGE C., BOURCIER M., LABOREL J., GIALLANELLA C., GOIRAN J. P., CRIMACO L. & VECCHI L., 1999. *New data on historical relative sea level movements in Pozzuoli, Phlaegrean Fields, southern Italy*. Physics and Chemistry of the Earth (A), 24, 4, pp. 349-354.
- NAKATA K. & FUJISHIMA K., 2012. *TiO₂ photocatalysis: design and applications*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 13, pp. 169-189.
- NORMAL 3/80, 1980. *Materiali lapidei, campionamento*. CNR-ICR, Cosmas grafica, Roma.
- NORMAL 19/85, 1985. *Microflora autotrofa ed eterotrofa: tecniche di indagine visiva*. CNR-ICR, Roma.
- NORMAL 33/89, 1989. *Misura dell'angolo di contatto*. CNR-ICR, Roma.
- NORMAL 43/93, 1933. *Misure colorimetriche di superfici opache*. CNR-ICR, Roma.

- NORMAL 20/85, 1996. *Interventi Conservativi: Progettazione Esecuzione e Valutazione Preventiva, Scelta dei metodi conservativi*. CNR-ICR, Roma.
- OLEARI C., 1998. *Misurare il Colore. Spettrofotometria, Fotometria, e Colorimetria, Fisiologia e Percezione*. Hoepli Editore, Milano, pp. 219-233.
- ORAZIO Q. F., *Epistole*, I, I, 83.
- ORSI G., D'ANTONIO M., DE VITA S. & GALLO G., 1992. *The Neapolitan Yellow Tuff a large-magnitude trachytic phreatoplinian eruption: eruptive dynamics, magma withdrawal and caldera collapse*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 53, pp. 275-287.
- ORSI G., CIVETTA L., D'ANTONIO M., DI GIROLAMO P. & PIOCHI M., 1995. *Step-filling and development of a three-layer magma chamber: the Neapolitan Yellow Tuff case history*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 67, pp. 291-312.
- ORSI G., DE VITA S., DI VITO M., 1996. *The restless, resurgent Campi Flegrei nested caldera (Italy): constraints on its evolution and configuration*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 74, pp. 179-214.
- ORSI G., CIVETTA L., DEL GAUDIO C., DE VITA S., DI VITO M.A., ISAIA R., PETRAZZUOLI S.M., RICCIARDI G.P. & RICCO C., 1999. *Short-term ground deformations and seismicity in the resurgent Campi Flegrei caldera (Italy): an example of active block-resurgence in a densely populated area*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 91, pp. 415-451.
- ORSI G., PETRAZZUOLI S.M. & WOHLTZ K., 1999. *Mechanical and thermo-fluid behaviour during unrest at the Campi Flegrei caldera (Italy)*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 91 (2-4), pp. 453-470.
- ORTEGA-CALVO J.J., ARIÑO X., HERNANDEZ-MARINE M. & SAIZ-JIMENEZ C., 1995. *Factors affecting the weathering and colonization of monuments by phototrophic microorganisms*. The Science of the Total Environment, 167, 329-341.
- OVENSTONE J. & YANAGISAWA K., 1999. *Effect of Hydrothermal Treatment of Amorphous Titania on the Phase Change from Anatase to Rutile during Calcination*. Chemistry of Materials, 11, pp. 2770-2774.

- ÖZGÜR Ü., ALIVOV Y.I., LIU C., TEKE A., RESHCHIKOV M. A., DOĞAN S., AVRUTIN V., CHO S.-J. & MORKOÇ H., 2005. *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics, 98, dx.doi.org/10.1063/1.1992666.
- PAOLETTI V., SECOMANDI M., PIROMALLO M., GIORDANO F., FEDI M. & RAMPOLLA A., 2005. *Magnetic survey at the submerged archaeological site of Baia, Naples, Southern Italy*. Archaeological Prospection, 12, pp. 51-59.
- PAPPALARDO L., CIVETTA L., D'ANTONIO M., DEINO A., DI VITO M.A., ORSI G., CARANDENTE A., DE VITA S., ISAIA R. & PIOCHI M., 1999. *Chemical and Sr-isotopic evolution of the Phlegrean magmatic system before the Campanian Ignimbrite and the Neapolitan Yellow Tuff eruptions*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 91, pp. 141-166.
- PARASCANDOLA A., 1946. *Il Monte Nuovo e il Lago Lucrino*. Bollettino Società Naturalisti Napoli, 55, pp. 151-312.
- PASSARO S., BARRA M., SAGGIOMO R., DI GIACOMO S., LEOTTA A., UHLEN H. & MAZZOLA S., 2013. *A Multi-resolution morpho-bathymetric survey results at the Pozzuoli e Baia underwater archaeological site (Naples, Italy)*. Journal of Archaeological Science, 40, pp. 1268-1278.
- PENSABENE P., 2002. *Le principali cave di marmo bianco*. In: I marmi colorati della Roma Imperiale (eds. M. De Nuccio and L. Ungaro), Marsilio, Venezia, pp. 203-221.
- PERONI M., BISSOLOTTI G., PASINETTI E., BRINA A., PREDI D., 2008. *Photocatalytic oxidation with TiO₂: realisation and application of a new semi-full scale pilot plant*. IA Ingegneria Ambientale, vol. XXXVII n°1-2.
- PERUGINI D., POLI G., MORONI B. & TURI B., 2004. *A Novel Approach Integrating Image Analysis, Fractal Geometry and Stable Isotope Geochemistry for Provenance Determination of Marbles*. In: A. Chatzipetros and S. Pavlides (eds), Proceedings of the 5th International Symposium on Eastern Mediterranean Geology, Thessaloniki, Greece, pp. 776-779.
- PETRIAGGI R. & MANCINELLI R., 2004. *An Experimental Conservation Treatment on the Mosaic Floor and Perimeter Walls of Room n. 1 of the So-Called «Villa*

- con ingresso a protiro» in the Underwater Archaeological Park of Baia (Naples). Archaeologia Maritima Mediterranea, 1, pp. 109-26.*
- PETRIAGGI R., 2005. *Nuove Esperienze di restauro conservativo nel Parco Sommerso di Baia. Archeologia Maritima Mediterranea. An International Journal of Underwater Archaeology.*
- PETRIAGGI R., DAVIDDE B., 2007. *Restaurare sott'acqua: cinque anni di sperimentazione del NIAS-ICR. Bollettino ICR, Nuova serie, 14.*
- PINNA D. & SALVADORI O., 2000. *Endolithic lichens and conservation: an underestimate question. In: Fassina V. (Ed.), Proceedings of the Ninth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, pp. 513-519.*
- PIOCHI M., MASTROLORENZO G. & PAPPALARDO L., 2005. *Magma ascent and eruptive processes from textural and compositional features of Monte Nuovo pyroclastic products, Campi Flegrei, Italy. Bulletin of Volcanology, 67, pp. 663-678.*
- PIRES V., SILVA Z.S.G., SIMAO J.A.R., GALHANO C., AMARAL P.M., 2010. *Bianco di Asiago limestone pavement-degradation and alteration study. Construction and building materials, 24, pp. 686-694.*
- POHL W. & SCHNEIDER J., 2002. *Impact of endolithic biofilms on carbonate rock surfaces. In: Siegesmund, S., Weiss, T., Vollbrecht, A. (Eds.), Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Geological Society, London, pp. 177-194.*
- POLIKRETI K. & MANIATIS Y., 2002. *A new methodology for the provenance of marbles based on EPR spectroscopy. Archaeometry, 44, pp. 1-21.*
- RACE G., 1983. *L'impero sommerso. Editrice Il Punto di Partenza, Bacoli (NA).*
- REDDY K.M., MANORAMA S.V. & REDDY A.R., 2002. *Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. Materials Chemistry and Physics, 78, pp. 239-245.*
- RELINI G., 2003. *Il Biofouling. Biologia Marittima Mediterranea, 10, pp. 285-326.*

- RELINI G., 1977. *Le metodologie per lo studio del fouling nell'indagine di alcuni ecosistemi marini*. Bollettino Zoologia, Atti del XLIV Convegno dell'Unione Zoologica Italiana, 44, pp. 97-112.
- RENFREW C. & SPRINGER PEACEY J., 1968. *Aegean Marble: A Petrological Study*. The Annual of the British School at Athens, 63, pp. 45-66.
- RICCA M., LA RUSSA M.F., RUFFOLO S.A., DAVIDDE B., BARCA D. & CRISCI G.M., 2014. *Mosaic marble tesserae from the underwater archaeological site of Baia (Naples, Italy): determination of the provenance*. European Journal of Mineralogy, 26, pp. 323-331.
- RICCI S., 2004. *La colonizzazione biologica di strutture archeologiche sommerse: I casi di Torre Astura e Baia*. Archaeologia Maritima Mediterranea, An International Journal on Underwater Archaeology, 1, pp. 127-135.
- RICCI S., DAVIDDE B., BARTOLINI M. & PRIORI G.F., 2009. *Bioerosion of lapideous artefacts found in the archaeological site of Baia (Naples)*. Archaeologia Maritima Mediterranea, An International Journal on Underwater Archaeology.
- RICCI S., PIETRINI A.M., BARTOLINI M. & SACCO PERASSO C., 2013. *Role of the microboring marine organisms in the deterioration of archaeological submerged lapideous artifacts (Baia, Naples, Italy)*. International Biodeterioration & Biodegradation, 82, pp. 199-206.
- RICCO C., AQUINO I., BORGSTROM S.E. & DEL GAUDIO C., 2007. *A study of tilt change recorded from July to October 2006 at Phlegraean Fields (Naples, Italy)*. Annals of Geophysics 50 (5), pp. 661-674.
- RINALDI A.P., TODESCO M. & BONAFEDE M., 2010. *Hydrothermal instability and ground displacement at the Campi Flegrei caldera*. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 178 (3-4), pp. 155-161.
- ROOS P., MOENS L., DE PAEPE P. & WAEKENS M., 1988. *Chemical and Petrographical Characterization of Greek Marbles from Pentelikon, Naxos, Paros and Thasos*. In: Herz N. & Waelkens (ed.), Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade (Nato ASI series). Dordrecht/London/Boston.

- ROSI M. & SBRANA A., 1987. *Phlegrean Fields*. C.N.R., Quaderni de La Ricerca Scientifica, pp. 133-144.
- RUFFOLO S.A., LA RUSSA M.F., MALAGODI M., OLIVIERO ROSSI C., PALERMO A.M. & CRISCI G.M., 2010. *ZnO and ZnTiO₃ nanopowders for antimicrobial stone coating*. Applied Physics A, 100, pp. 829-834.
- RUFFOLO S.A., MACCHIA A., LA RUSSA M.F., MAZZA L., URZÌ C., DE LEO F., BARBERIO M. & CRISCI G.M., 2013. *Marine Antifouling for Underwater Archaeological Sites: TiO₂ and Ag-Doped TiO₂*. International Journal of Photoenergy, doi.org/10.1155/2013/251647.
- SACCHI M., ALESSIO G., AQUINO I., ESPOSITO E., MOLISSO F., NAPPI R., PORFIDO S. & VIOLANTE C., 2009. *Risultati preliminari della campagna oceanografica CAFE_07 – Leg 3 nei Golfi di Napoli e Pozzuoli, Mar Tirreno Orientale*. Quaderni di Geofisica, 64, pp. 3-26.
- SACCHIA M., PEPE F., CORRADINO M., INSINGA D.D., MOLISSO F. & LUBRITTO C., 2014. *The Neapolitan Yellow Tuff caldera offshore the Campi Flegrei: Stratal architecture and kinematic reconstruction during the last 15 ky*. Marine Geology, DOI: 10.1016/j.margeo.2014.04.012.
- SCANDONE R., BELLUCCI F., LIRER L. & ROLANDI G., 1991. *The structure of the Campanian Plain and the activity of Neapolitan Volcanoes (Italy)*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 48, pp. 1-31.
- SCARPATI C., COLE P. & PERROTTA A., 1993. *The Neapolitan Yellow Tuff - a large volume multiphase eruption from Campi Flegrei, Southern Italy*. Bulletin of Volcanology, 55, pp. 343-356.
- SCARPATI C., PERROTTA A., LEPORE S. & CALVERT A., 2013. *Eruptive history of Neapolitan volcanoes: constraints from ⁴⁰Ar-³⁹Ar dating*. Geological Magazine, 150, pp. 412-425.
- SCHIAPARELLI S., GUIDETTI P. & CATANEO V.R., 2003. *Can mineralogical features affect the distribution of sessile gastropods? The Vermetidae case in the Mediterranean Sea*. Journal of Marine Biology Association, UK, 83, pp. 1267-1268.

- SCHUBERT U. & HÜSING N., 2001. *Synthesis of inorganic materials*, Ed. J. Wiley & Sons, New York.
- SCOGNAMIGLIO E., 1993. *Il rilievo di Baia sommersa: note tecniche e osservazioni*, Archeologia Subacquea, 1, pp. 65-70.
- SCOGNAMIGLIO E., 1997. *Aggiornamenti per la topografia di Baia sommersa*. Archeologia Subacquea. Studi, ricerche, documenti, 2, pp. 35-46.
- SCOGNAMIGLIO E., 2002. *Nuovi dati su Baia sommersa*. Archeologia Subacquea. Studi, ricerche, documenti, 3, pp. 47-55.
- SCOGNAMIGLIO E., 2007. *Baia sommersa. Alcune considerazioni sulla carta del Lamboglia (1959-1960)*. Archaeologia Maritima Mediterranea, An International Journal on Underwater Archaeology.
- SEN S., MAHANTY S., ROY S., HEINTZ O., BOURGEOIS S. & CHAUMONT D., 2005. *Investigation on sol-gel synthesized Ag-doped TiO₂ cermet thin films*. Thin Solid Films 474, pp. 245-249.
- SHINDE S.S., BHOSALE C.H. & RAJPURE K.Y., 2014. *Photodegradation of organic pollutants using N-titanium oxide catalyst*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 141, pp. 186-191.
- SPÖTL C. & VENNEMANN T.W., 2003. *Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals*. Rapid Communications Mass Spectrometry, 17, pp. 1004-1006.
- TAELMAN D., ELBURG M., SMET I., DE PAEPE P., VANHAECKE F. & VERMEULEN F., 2013. *White, veined marble from Roman Ammaia (Portugal): provenance and use*. Archaeometry, 55, (3), pp. 370-390.
- TYCOT P.H., 2004. *Scientific methods and applications to archaeological provenance studies*. In: M. Martini, M. Milazzo & M. Piacentini (eds) Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi" Course CLIV, IOS Press, Amsterdam, pp. 407-432.
- TOMASELLI L., LAMENTI G., BOSCO M. & TIANO P., 2000. *Biodiversity of photosynthetic micro-organisms dwelling on stone monuments*. International Biodeterioration and Biodegradation, 46, pp. 251-258.

- TRIBOLLET A. & GOLUBIC S., 2005. *Cross-shelf differences in the pattern and pace of bioerosion of experimental carbonate substrates exposed for 3 years on the northern Great Barrier Reef, Australia*. *Coral Reefs*, 24, pp. 422-434.
- UNI 10859, 2000. Beni Culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità, Milano.
- UNI 10922, 2001. Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Allestimento di sezioni sottili e sezioni lucide di materiali lapidei colonizzati da biodeteriogeni (Cultural heritage, natural and artificial stones : preparation of thin and polished sections of stone colonized by biodeteriogens), Milano.
- UNI 10923, 2001. Beni Culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Allestimento di preparati biologici per l'osservazione al microscopio ottico (Cultural heritage, natural and artificial stones: preparation of biological specimens for the observation by light microscopy), Milano.
- URZÌ C. & DE LEO F., 2008. *Biodeterioration of Cultural Heritage in Italy: State of Art*.
- VILES H.A., 1995. *Ecological perspectives on rock surface weathering: towards a conceptual model*. *Geomorphology*, 13, pp. 21-35.
- VILES H.A., CAMUFFO D., FITZ S., FITZNER B., LINDQUIST O., LIVINGSTONE R.A., MARAVELAKI P.N.V., SABBIONI C. & WARSCHEID T., 1997. *Group report: what is the state of our knowledge of the mechanisms of deterioration and how good are our estimates of rates of deterioration*. In: Baer, N.S., Snethlage, R. (Eds.), *Saving Our Architectural Heritage: The Conservation of Historic Stone Structures*. Dahlem Workshop Report. Wiley, pp. 95-112.
- ZHANG H. & BANFIELD J.F., 2000. *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: insights from TiO₂*. *Journal of physical chemistry. B*, 104, pp. 3481-3487.
- ZHOU J., ZHANG Y., ZHAO X.S. & RAY A.K., 2006. *Photodegradation of Benzoic Acid over Metal-Doped TiO₂*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, pp. 3503-3511.

- WINGENDER J., NEU T. & FLEMMING H.C., 1999. *What are bacterial extracellular polymer substances*. In: Wingender J., Neu T., Flemming, H.C. (eds), *Bacterial extracellular polymer substances*. Springer, Heidelberg, Berlin, pp. 1-19.
- WÄELKENS M., 1982. *Carrières de marbre en Phrygie (Turquie)*. BMAH, 53, pp. 33-55.
- WÄELKENS M., 1988. *Marmi e sarcophagi frigi*. In: *Annali di Pisa*, 16, 3, ser. III, pp. 661-678.
- WALKER J.J. & PACE N.R., 2007. *Endolithic microbial ecosystems*. *Annual Review of Microbiology*, 61, pp. 331-347.
- WARSCHEID TH. & BRAAMS J., 2000. *Biodeterioration of stone: a review*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 46, pp. 343-368.
- WEISS L. E., 1954. *Fabric analysis of some Greek marbles and its applications to archeology*. *American Journal of Science*, 252 (11), pp. 641-662.
- WOHLETZ K., ORSI G. & DE VITA S., 1995. *Eruptive mechanisms of the Neapolitan Yellow Tuff interpreted from stratigraphic, chemical and granulometric data*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 67, pp. 263-290.
- YAMANAKA N., KAWANO R., KUBO W., KITAMURA T., WADA Y., WATANABE M. & YANAGIDA S., 2005. *Ionic liquid crystal as a hole transport layer of dye-sensitized solar cells*. *Chemical Communications*, pp. 740-742.

baisommersa.it
blogtecnologie.altervista.org
csbari.it
saltafossi.it
wikimedia.org
www.calypsosub.it
www.e-drexler.com
www.sullacrestadellonda.it

Appendici



C.T.S. S.R.L.
VIA PIAVE, 20/22 - 36077 **ALTAVILLA VICENTINA (VICENZA)**
TEL. +39 0444 349088 (4 linee r.a.) - FAX +39 0444 349039
www.ctseurope.com - E-mail: cts.italia@ctseurope.com - P. IVA IT02443840240

FILIALI:
VIA G. FANTOLI, 26 - 00149 **ROMA** - TEL. 06 55301779 (2 linee r.a.) - FAX 06 5592891
VIA L. GORDIGIANI, 54 int. A1-A2 - 50127 **FIRENZE** - TEL. 055 3245014 (2 linee r.a.) - FAX 055 3245078
VIA B. CROCE, 129 - 80026 **CASORIA (NA)** - TEL. 081 5846604 (2 linee r.a.) - FAX 081 5844805
VIA POPOLI, 15 - 06039 S. MARIA IN VALLE - **TREVI (PG)** - TEL. 0742 381027 - FAX 0742 386413
VIA A. F. STELLA, 5 - 20125 **MILANO** - TEL. 02 67493225 (2 linee r.a.) - FAX 02 67493233
VIA A. GRAMSCI, 3/A - 95030 **GRAVINA DI CATANIA (CT)** - TEL. 095 7441565 - FAX 095 7442954



N a n o E S T E L

PRODOTTO CONSOLIDANTE E FISSATIVO PER PIETRE NATURALI, MATTONI,
TERRACOTTA, MALTE E INTONACI.

CARATTERISTICHE

Nano ESTEL è una dispersione acquosa colloidale di silice di dimensioni nanometriche, attorno ai 10-20 nm. Queste dimensioni sono inferiori a quelle delle microemulsioni acriliche (40-50 nm), e a quelle della nanocalce (200 nm).

Si presenta come un liquido molto fluido, anche se ha un residuo secco del 30%, ed essendo stabilizzato con Idrossido di Sodio (NaOH < 0,5%) presenta un pH alcalino (pH = 9,8-10,4).

A seguito dell'evaporazione dell'acqua, le particelle si legano tra sé formando un gel di silice, analogamente a quanto avviene per il silicato d'etile, e determinando così l'effetto consolidante.

VANTAGGI

Rispetto al silicato d'etile **ESTEL 1000**, la dispersione di silice può essere applicata in ambienti umidi, e presenta un tempo di presa ridotto (3-4 giorni)

Essendo una dispersione acquosa, **Nano ESTEL non è infiammabile e non presenta simboli di tossicità**, con conseguente riduzione dei fattori di rischio in laboratorio e su cantiere, e riduzione dei costi di trasporto e stoccaggio.

A differenza dei silicati alcalini non provoca formazione di sottoprodotti secondari dannosi (con i silicati di sodio e potassio si formano rispettivamente soda e potassa, che carbonatano all'aria formando sali solubili).

Data la natura del gel di silice formatosi, la riduzione di permeabilità al vapor d'acqua è minima.

L'azione consolidante dovuta alla formazione della silice permette l'impiego di **Nano ESTEL** anche come legante di inerti per la realizzazione di malte per piccole stuccature, o con pigmenti, ottenendo una superficie opaca e chimicamente stabile.

LIMITI

La capacità di penetrazione è ridotta rispetto al silicato d'etile, ed il livello del potere consolidante è ancora oggetto di studio. Anche la resistenza nel tempo delle malte così ottenute è da valutare.

IMPIEGO

Nano ESTEL è un prodotto concentrato, al 30% di residuo secco, da diluire con 1-2 parti di acqua demineralizzata, portando così la percentuale di materia attiva al 10-15%. Si consiglia di effettuare dei test di prova per determinare l'esatto rapporto di diluizione, che può essere diverso da quanto indicato, in base al supporto ed all'effetto che si vuole ottenere.

La superficie da trattare deve essere pulita e risanata da eventuali sali efflorescibili presenti.

La temperatura atmosferica e delle superfici trattate deve essere compresa tra 5°C e 35°C. Al di sotto dei 5°C la reazione non avviene.

Il prodotto può essere applicato anche in presenza di elevati valori di umidità, o anche su superfici umide (anche se questo rende difficoltosa la penetrazione).



C.T.S. S.R.L.

VIA PIAVE, 20/22 - 36077 **ALTAVILLA VICENTINA (VICENZA)**
TEL. +39 0444 349088 (4 linee r.a.) - FAX +39 0444 349039
www.ctseurope.com - E-mail: cts.italia@ctseurope.com - P. IVA IT02443840240

FILIALI:

VIA G. FANTOLI, 26 - 00149 **ROMA** - TEL. 06 55301779 (2 linee r.a.) - FAX 06 5592891
VIA L. GORDIGIANI, 54 int. A1-A2 - 50127 **FIRENZE** - TEL. 055 3245014 (2 linee r.a.) - FAX 055 3245078
VIA B. CROCE, 129 - 80026 **CASORIA (NA)** - TEL. 081 5846604 (2 linee r.a.) - FAX 081 5844805
VIA POPOLI, 15 - 06039 S. MARIA IN VALLE - **TREVI (PG)** - TEL. 0742 381027 - FAX 0742 386415
VIA A. F. STELLA, 5 - 20125 **MILANO** - TEL. 02 67493225 (2 linee r.a.) - FAX 02 67493233
VIA A. GRAMSCI, 3/A - 95030 **GRAVINA DI CATANIA (CT)** - TEL. 095 7441565 - FAX 095 7442954

SINCERT



Nano ESTEL può essere applicato per immersione, mediante pennello o anche a spruzzo con irroratori a bassa pressione, ed infine iniettato tramite siringhe nelle fessurazioni.

La sua reazione si completa dopo circa **tre-quattro giorni** con temperatura ambiente di 20°C ca.

Per velocizzare la presa si applica prima alcool etilico o Solvanol, poi **Nano ESTEL** diluito in acqua demineralizzata.

A causa della eterogeneità dei materiali esistenti, è indispensabile eseguire dei test preliminari su un campione del materiale che si vuol trattare in modo da poter verificare:

- il grado dell'effetto consolidante che si ottiene;
- la quantità di materiale da impiegare;
- l'assenza di variazioni cromatiche sul materiale lapideo trattato.

AVVERTENZE

La gelificazione di **Nano ESTEL** si può ottenere con uno dei seguenti sistemi

- Facendo evaporare l'acqua (metodo normale)
- Cambiando il pH (per esempio mescolato con calce si cementa improvvisamente)
- Miscelandolo con solventi idrosolubili (alcool, acetone)
- Aggiungendo un sale (metodo sconsigliato per il settore restauro)

E' quindi necessario valutare l'influenza di questi parametri prima di procedere all'applicazione.

Nel caso di sovradosaggio è possibile asportarne l'eccesso, prima dell'indurimento, con tamponi imbevuti in acqua demineralizzata.

Dato il pH alcalino l'effetto su alcune tipologie di pellicole pittoriche può essere negativo: verificare con cura prima dell'applicazione.

DATI FISICI

Principi attivi	Biossido di silicio di dimensioni nanometriche
Contenuto principi attivi (%)	30
Viscosità dinamica (mPas a 20°C)	6-8
Densità (g/cm ³ a 20°C)	1,1-1,3
Tensione di vapore (hPa a 25°C)	32
Dimensione delle particelle (nm)	<20
Superficie specifica (m ² /g)	260
pH	9,5-10,4

CONFEZIONI

Nano ESTEL è disponibile in confezioni da 1 - 5 - 25 kg.

STOCCAGGIO

Mesi 12 in recipienti originali ermeticamente chiusi. Conservare tra i 5 ed i 40°C.

Le informazioni contenute in questa scheda si basano sulle nostre conoscenze e prove di laboratorio alla data dell'ultima versione. L'utilizzatore deve assicurarsi della idoneità del prodotto in relazione allo specifico uso tramite prove preliminari, ed è tenuto ad osservare le leggi e le disposizioni vigenti in materia di igiene e sicurezza.

C.T.S. S.r.l. garantisce la qualità costante del prodotto ma non risponde di eventuali danni causati da un uso non corretto del materiale. Prodotto destinato esclusivamente **ad uso professionale**.



WACKER® W 23 SILICONE WAX

Silicone Waxes

WACKER® W 23 SILICONE WAX is a white, waxy polymethylsiloxane that is resistant to hydrolysis and exhibits a very high affinity to various substrates.

Typical general characteristics

Property	Inspection Method	Value
Density at 50 °C		0.85 g/cm ³
Melting point		39 - 45 °C
Viscosity, dynamic at 50 °C		300 mPa.s

The figures are intended as a guide and should not be used in preparing specifications.

APPLICATIONS

> Car Care

> Surface Care / Impregnation

Links

> Technical Data Sheet

> Material Safety Data Sheet (MSDS)

All the information provided is in accordance with the present state of our knowledge. Nonetheless, we disclaim any warranty or liability whatsoever and reserve the right, at any time, to effect technical alterations. The information provided, as well as the product's fitness for an intended application, should be checked by the buyer in preliminary trials. Contractual terms and conditions always take precedence.

This disclaimer of warranty and liability also applies – particularly in foreign countries – with respect to third parties' rights.

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:

Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase - nanopowder, <100 nm particle size (BET), 99.5% trace metals basis

Product Number:

634662

CAS Number:

13463-67-7

MDL:

MFCD00011269

Formula:

O₂Ti

Formula Weight:

79.87 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	White
Appearance (Form)	Powder
X-Ray Diffraction	Conforms to Structure
Particle Size	Conforms
< 100 nm	
Purity	Meets Requirements
99.5% Based on Trace Metals Analysis	
Trace Metal Analysis	≤ 5500.0 ppm

Specification: PRD.1.ZQ5.10000026087

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com**Product Specification**

Product Name:

Zinc oxide, dispersion nanoparticles, 20

Product Number:

721077

ZnO

TEST	Specification
Appearance (Color)	Off-White to Tan
Appearance (Form) Dispersion	Conforms to Requirements
ICP Major Analysis Confirms Zinc Component	Confirmed
Loading, Disperison at 600 Degrees Celsius	45.0- 55.0 % wt
Size Particle Size D90 (DLS)	≤100 nm
pH	6.0- 8.0
Density	1.60- 1.80 g/ml

Remarks:

Specification Date : 12/29/2010

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Specification Sheet

SIGMA-ALDRICH

Product Name	Silver, dispersion, nanoparticles, <100 nm particle size (TEM), 10 wt. % in ethylene glycol
Product Number	658804
Product Brand	ALDRICH
Molecular Weight	107.87

TEST**Appearance (Color)****SPECIFICATION**

Conforms

Gray to Brown

Appearance (Form)

Conforms

Liquid Dispersion

Infrared spectrum

Conforms to Structure

X-Ray Diffraction

Conforms to Structure

Specific Gravity

1.0 - 1.3

Viscosity

cps

Residue on Ignition

7.00 - 13.00 % wt

Average Particle Size

≤100 nm