



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.

Dipartimento di Geoscienze

Direttore Prof. Cristina Stefani

TESI DI LAUREA MAGISTRALE
IN
GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**DATAZIONE AL RADIOCARBONIO DI MALTE STORICHE:
MESSA A PUNTO DI UN PROTOCOLLO
DI PURIFICAZIONE DEL LEGANTE**

**RADIOCARBON DATING OF HISTORICAL MORTARS:
OPTIMIZATION OF THE BINDER PURIFICATION PROTOCOL**

Relatore: Prof. Gilberto Artioli
Correlatori: Dott.ssa Anna Addis
Dott. Michele Secco

Laureanda: Anna Pistilli

ANNO ACCADEMICO 2015/2016

Indice

Introduzione	7
0.1. Il metodo di datazione al radiocarbonio	9
0.2. Tecniche di datazione degli edifici in alzata: datazione relativa e assoluta	13
0.3. Pretrattamenti del campione di malte archeologiche	16
0.3.1. Metodo delle dissoluzioni sequenziali	16
0.3.2. Procedura Cryo2SoniC.....	19
0.3.3. Metodo dei “lump puri”	20
1. Caso studio di Torba: contesto archeologico e inquadramento geologico	23
1.1. Contesto archeologico.....	23
1.2. Inquadramento geologico	27
2. Il campionamento delle malte.....	31
3. Metodologie analitiche	35
3.1. Analisi macroscopica	36
3.2. Microscopia ottica in luce trasmessa su sezione sottile (OM-TL).....	37
3.3. Microscopia ottica in catodoluminescenza (OM-CL).....	40
3.4. Diffrazione ai raggi X delle polveri (XRPD).....	42
3.5. Microscopio elettronico a scansione con spettrometro a dispersione di energia (SEM-EDS).....	48
3.6. Spettrometria di massa isotopica (IR-MS).....	52
3.7. Spettrometria di massa con acceleratore (AMS)	56
3.8. Preparazione dei campioni.....	60
3.8.1. Preparazione delle sezioni sottili per analisi in microscopia ottica (OM-TL) ed elettronica (SEM-EDS)	60
3.8.2. Macinazione per le analisi diffrattometriche (XRPD)	60
4. Risultati della caratterizzazione delle malte	63
4.1. Analisi macroscopica	63
4.2. Analisi petrografica.....	64
4.3. Analisi in catodoluminescenza	67
4.3.1. Analisi in catodoluminescenza delle malte in sezione sottile	67
4.3.2. Analisi in catodoluminescenza dei calcinaroli	70

4.4. Diffrazione a raggi X da polveri	71
4.4.1. Diffrazione a raggi X delle sabbie.....	71
4.4.2. Diffrazione a raggi X delle malte	72
4.4.3. Diffrazione a raggi X dei calcinaroli.....	77
4.5. Analisi in Microscopia elettronica a scansione con microanalisi EDS.....	79
4.6. Analisi degli isotopi stabili del legante e dei calcinaroli	85
5. Protocollo di purificazione del legante e datazioni.....	89
5.1. Procedura di separazione del legante.....	89
5.2 Caratterizzazione dei separati gravimetrici.....	95
5.2.1. Diffrazione a raggi X delle polveri.....	97
5.2.2. Analisi in catodoluminescenza	103
5.2.3. Analisi degli isotopi stabili	106
5.2.4. Analisi del pH dell'eluato.....	109
5.3. Datazione	111
5.3.1. Scelta dei campioni da datare	111
5.3.2. Risultati	118
6. Discussione dei risultati.....	123
Conclusioni.....	127
Appendice.....	131
Bibliografia.....	137

Introduzione

Lo studio condotto in questa tesi di laurea magistrale riguarda la messa a punto di una nuova procedura di preparazione delle malte per la loro datazione assoluta al ^{14}C .

Il protocollo sviluppato si basa sul metodo di separazione fisico-meccanico del legante, *Cryo2SoniC* (Marzaioli F. *et al.* 2013), il cui fine ultimo è separare il legante della malta dall'aggregato e depurarlo da eventuali contaminanti presenti, i quali possono portare all'ottenimento di datazioni diverse da quelle della messa in opera della malta.

La procedura di separazione del legante, che precede la datazione della malta, è affiancata da numerose analisi di caratterizzazione e di controllo del materiale che avvengono preliminarmente. Esse sono volte a verificare l'idoneità del campione per la sua datazione evidenziando l'eventuale presenza di contaminanti e verificare la qualità del procedimento di isolamento del legante.

La procedura è stata eseguita su un totale di 15 campioni di malta provenienti dal sito archeologico di Torba situato in provincia di Varese.

0.1. Il metodo di datazione al radiocarbonio

Il metodo di datazione al ^{14}C si basa sul decadimento dell'isotopo radioattivo del carbonio ed è stato sviluppato negli anni '40 da un team dell'Università di Chicago diretto dal chimico Willard F. Libby, il quale nel 1960 vinse il Premio Nobel per tale scoperta. Questa tecnica permette di datare in modo assoluto qualsiasi materiale di origine organica (carboni, ossa, legno, carta, stoffa, pollini, etc.), attribuendo un'età alla morte dell'individuo fino a un massimo di 60.000 anni. Come vedremo, attraverso questo metodo, è possibile risalire all'epoca di messa in opera della malta, materiale inorganico che per indurire assorbe l'anidride carbonica dell'atmosfera.

Il carbonio è un elemento contenuto in tutte le sostanze organiche ed esiste in natura in tre forme isotopiche, che quindi differiscono tra loro per il numero di massa (la somma dei protoni e dei neutroni): carbonio-12 (^{12}C) e carbonio-13 (^{13}C), isotopi non radioattivi con un nucleo formato da 6 protoni e, rispettivamente, da 6 e 7 neutroni, e carbonio-14 (^{14}C) l'isotopo radioattivo.

L'isotopo del carbonio più abbondante è il ^{12}C (99%), mentre solo l'1% degli atomi di carbonio è costituito dal ^{13}C e solamente poco più di un atomo ogni mille miliardi è formato dal ^{14}C .

Il carbonio-14 è l'isotopo radioattivo del carbonio il cui nucleo è composto da 6 protoni e 8 neutroni. Nel corso del tempo il ^{14}C decade secondo la modalità beta, ovvero un neutrone si trasforma in un protone ed un elettrone, quest'ultimo viene espulso dal nucleo sotto forma di radiazione beta. La disintegrazione del ^{14}C porta alla formazione di ^{14}N , isotopo stabile, e quindi non radioattivo, dell'azoto.

Il ^{14}C viene assimilato dagli organismi viventi che si nutrono di sostanze organiche, per questo il rapporto tra il ^{14}C e gli altri due isotopi del carbonio si mantiene costante e uguale a quello dell'atmosfera. Se l'organismo non scambia materia con l'esterno, la disintegrazione dei nuclei di ^{14}C non è più affiancata dall'assorbimento di nuovi radioisotopi. Questo porta a un impoverimento del radiocarbonio secondo una velocità che diminuisce con la concentrazione del radiocarbonio nella sorgente radioattiva. Il decadimento segue una curva negativa di tipo esponenziale, il cui tempo di dimezzamento è 5730 anni, ciò significa che dopo circa 6000 anni l'organismo contiene

la metà del contenuto originale dell'isotopo ^{14}C (Ringbom Å. 2011; Ruddiman W.F. 2013).

La frazione di ^{14}C presente in ogni organismo vivente dipende anche dal frazionamento isotopico. Secondo questo fenomeno, la velocità di reazione degli isotopi durante le trasformazioni biochimiche fa variare la frazione di ^{14}C nei prodotti di reazione, nei quali la concentrazione degli isotopi più “veloci” a reagire tende a crescere a discapito di quelli più “lenti”. La frazione di ^{14}C presente nel campione da datare, perciò, non è determinata solo dal tempo trascorso dopo la morte (decadimento radioattivo) ma anche dall'entità del frazionamento isotopico. Per correggere tale errore è opportuno quantificare il frazionamento isotopico misurando la frazione tra i due isotopi stabili ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) nel campione da datare e confrontarla con il valore atteso. Il $\delta^{13}\text{C}$ è la variazione (espressa in “per mille”) della frazione $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ del campione in esame rispetto a quella di uno standard internazionale (VPDB, *Vienna Pee Dee Belemnite*). Il ^{13}C funziona, in questo caso, come uno “standard interno” per valutare l'entità del frazionamento isotopico, che è poi esteso al ^{14}C (Lazzati M. 2014).

La teoria di Libby (Libby W. F., 1952) si basa sui seguenti presupposti, che ora sappiamo essere veri solo in prima approssimazione:

La frazione di ^{14}C nell'atmosfera è costante ed è rimasta inalterata nel tempo;

La frazione di ^{14}C nelle riserve acquatiche è uguale a quella dell'atmosfera;

La frazione di ^{14}C negli esseri viventi è la stessa di quella atmosferica a causa delle reazioni metaboliche (respirazione, fotosintesi).

Libby dedusse che la frazione di ^{14}C di qualsiasi essere vivente del passato doveva essere identica a quella di un essere vivente attuale (“standard moderno”). Sapendo, inoltre, che il ^{14}C di un organismo diminuisce secondo un tempo di dimezzamento dopo la sua morte, Libby concluse affermando che il confronto tra la frazione di ^{14}C del campione da datare e quella dello “standard moderno” avrebbe indicato il tempo trascorso dalla morte dell'essere vivente da cui il campione derivava.

La teoria venne affinata introducendo la correzione dell'errore indotto dal frazionamento isotopico, mediante il $\delta^{13}\text{C}$; la datazione così ottenuta venne denominata

età radiocarbonica o “datazione radiocarbonica convenzionale”, cioè corretta ^{13}C ma non calibrata.

Stuiver e Polach (1977) proposero una relazione (0.1) per il calcolo del tempo trascorso espresso in anni (*Before Present*), che mette in relazione la radioattività specifica del ^{14}C con la frazione di ^{14}C presente sia nel campione che nello “standard moderno”. Per radioattività specifica s’intende l’attività di una sorgente radioattiva nell’unità di materia, cioè il numero di neutroni disintegrati per decadimento radioattivo nell’unità di tempo. La radioattività specifica è proporzionale al numero di nuclei radioattivi presenti, perciò la probabilità che questo fenomeno avvenga diminuisce nel tempo. L’equazione di Stuiver e Polach è la seguente:

$$t_{(\text{anni})} = k \times \ln \frac{A_{ns}}{A_{nc}} = k \times \ln \frac{R_{ns}}{R_{nc}} \quad (0.1)$$

in cui:

$t_{(\text{anni})}$ = tempo trascorso espresso in anni, contato a ritroso a partire dal 1950;

A_{ns} = radioattività specifica normalizzata dello “standard moderno”;

A_{nc} = radioattività specifica normalizzata del campione da datare;

R_{ns} = rapporto $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ normalizzato dello “standard moderno”;

R_{nc} = rapporto $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ normalizzato del campione da datare;

k = costante ricavata dal tempo di dimezzamento di Libby di 5568 anni.

Il termine normalizzato indica tali valori sono corretti rispetto al frazionamento isotopico mediante il $\delta^{13}\text{C}$.

La relazione (0.1) introduce due principi per la datazione di un reperto: 1) misurando la radioattività residua come nel metodo radiometrico convenzionale (usato dallo stesso Libby), 2) determinando la concentrazione isotopica (rapporto $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) utilizzata attualmente nel metodo di datazione con la spettrometria di massa con acceleratore.

La datazione radiometrica convenzionale consiste nella misura della radiazione beta emessa dal ^{14}C rimasto nel campione durante il tempo dell’analisi; ma solo pochi atomi di ^{14}C decadono in un tempo apprezzabile e non tutti i decadimenti vengono contati dallo strumento. Questo comporta a una scarsa sensibilità del metodo, quindi, per ottenere dei risultati statisticamente accettabili è necessario effettuare le misure per un lungo tempo di analisi e su un numero elevato di atomi, ovvero su una grande quantità di campione.

Nel 1977, R. A. Müller del Lawrence Berkeley National Laboratory teorizzò il funzionamento degli Spettrometri di Massa con Acceleratore (AMS) e pubblicò un articolo su *Science* in cui descrisse come gli acceleratori potessero essere usati per la rilevazione di isotopi (^3H , ^{14}C , ^{10}Be) e la datazione con i radioisotopi. Inoltre Müller presentò il suo primo successo di datazione utilizzando il trizio, isotopo dell'idrogeno (Müller A.R. 1977).

I sistemi AMS permettono sia di misurare il ^{13}C per “normalizzare” le misure in funzione dell'efficienza del conteggio, sia di contare le particelle di carbonio con massa 14 fornendo il rapporto $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ necessario al calcolo dell'età radiocarbonica. L'analisi viene in automatico ripetuta su uno “standard moderno” e su un “bianco”.

Data l'altissima sensibilità, il metodo dell'AMS è oggi preferito dagli archeologi per la ridotta quantità di campione solitamente disponibile per le datazioni nonostante sia un metodo molto costoso. Gli AMS richiedono da 20 a 500 mg per campioni come legno e carbone, invece dei 10 g, o più, richiesti dai metodi convenzionali. Infine è necessario tenere presente che le misurazioni AMS raggiungono di norma un'alta precisione di misura tra il 0,5% e il 2% (Tuniz C. *et al.* 1998; Lazzati M. 2014).

0.2. Tecniche di datazione degli edifici in alzato: datazione relativa e assoluta

La stratigrafia archeologica è uno dei metodi più diffusi per la datazione di edifici in alzato, essa permette di ricostruire cronologicamente la sequenza degli eventi che costituiscono la storia del sito.

Si procede, innanzitutto, con l'individuazione di entità omogenee - per composizione, consistenza e colore - che rappresentano un "momento" particolare dell'evoluzione del sito, che prendono il nome di Unità Stratigrafiche. La stratigrafia archeologica fornisce datazioni relative cioè si riferisce all'ordine con il quale si sono verificati gli eventi. Le datazioni assolute si ottengono grazie alla datazione di alcune unità stratigrafiche, ciò viene fatto su "elementi databili" contenuti negli strati; in genere l'unità stratigrafica viene datata con l'elemento più recente, per definire il *terminus post quem* della stessa. Alcuni metodi sui quali si basano le datazioni archeologiche relative sono: la cronotipologia, sistema che tiene in considerazione la forma e la dimensione delle aperture murarie, per esempio porte e finestre, la lavorazione della pietra, lo stile architettonico e decorativo; e la mensiocronologia, basata sullo studio delle dimensioni dei laterizi, soprattutto medievali e post-medievali (Mannoni T. 1984). Un'altra metodologia di datazione delle murature post-classiche, si basa sullo studio delle superfici esterne delle murature o su dei particolari osservabili grazie a un'indagine macroscopica. Le caratteristiche necessarie per la classificazione delle murature sono: il tipo di materiale da costruzione e i litotipi, il grado e il tipo di lavorazione impiegato per la preparazione del materiale, il tipo di posa in opera basato sullo studio dei materiali lapidei e dei laterizi, le dimensioni dei singoli pezzi e la loro misura media, le tecniche di finitura del materiale, il tipo di malta e la sua composizione (Parenti R. 1987).

Nella seconda metà del XX secolo si sono sviluppate delle tecniche di datazione assoluta basate su misure fisiche, indispensabili nello studio archeologico poiché permettono di verificare le datazioni ottenute con criteri tipologici, collocando cronologicamente strati le strutture prive di elementi databili (quali tombe senza corredo, resti animali o vegetali, carboni, cocci ceramici difficilmente classificabili, strutture lignee) e di creare una continuità di dati, anche dove vi siano lacune temporali

dei dati storici. Uno di questi metodi fisici è appunto la datazione al radiocarbonio, sperimentata dagli anni '60 su materiali inorganici costituiti da calce aerea, come malte e intonaci (Hale J. *et al.* 2004).

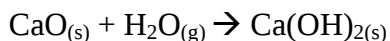
Le malte sono sempre state un materiale molto diffuso nell'edilizia storica e sono state utilizzate con diversi impieghi, per esempio come materiale di allettamento tra gli elementi dei setti murari e per la realizzazione di affreschi e decorazioni. La motivazione di un così ampio uso va ricercata nelle peculiari caratteristiche che questo materiale presenta: una particolare facilità di realizzazione e applicazione e una spiccata economicità. La grande variabilità delle malte dipende comunque dalla specifica funzione, dal periodo storico e dal luogo in cui erano realizzate, fattori che influiscono sul tipo di materie prime utilizzate e quindi sulla resa finale dell'opera (Pecchioni E. *et al.* 2008).

La materia prima utilizzata per la produzione della malta è, principalmente, il calcare che viene disgregato e posto in un forno insieme al carbone. Durante il riscaldamento, o calcinazione, viene liberata la CO₂ e prodotta calce viva, secondo la seguente reazione di decomposizione del carbonato:



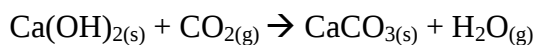
Nel caso in cui il calcare non venga riscaldato a sufficienza, cioè se non viene raggiunta la temperatura di 850-900°C, nel prodotto finale saranno presenti residui della pietra da calce, i cosiddetti relitti di calcinazione.

Dopo la calcinazione, la calce viva viene fatta reagire con l'acqua per ottenere la formazione di portlandite, idrossido di calcio, comunemente detto "calce spenta", con rilascio di calore.



Per raggiungere il completamento della reazione e ottenere l'omogeneizzazione del materiale sono necessari alcuni giorni o settimane, a seconda della quantità di materiale. La calce spenta viene, quindi, mescolata con l'aggregato.

Una volta che la malta viene messa in posa, questa reagisce con la CO₂ atmosferica che contiene ¹⁴C, secondo la seguente reazione:



In questo modo, la maggior parte dell'idrossido di calcio viene convertito in carbonato di calcio (Berger R. 1992).

Le problematiche che possono influenzare la datazione delle malte di calce sono fondamentalmente di quattro tipi:

- 1) Relitti di calcare geologico dovuti a temperature di calcinazione non adeguate, aventi la firma isotopica della pietra da calce (segnale isotopico più vecchio).
- 2) Aggregato carbonatico utilizzato come aggregato, il quale presenta un segnale isotopico geologico che produce, come nel primo caso, un invecchiamento del materiale.
- 3) Formazione di calcite secondaria; se la malta è esposta ad agenti atmosferici il carbonato di calcio può ricristallizzare, dando origine alla cosiddetta calcite secondaria, che, formandosi posteriormente alla messa in opera della malta, presenta un segnale isotopico più giovane.
- 4) Grumi di calce, calcinaroli o *lump*; presenza di grumi di calce che hanno carbonatato in un momento successivo alla messa in opera della malta, producendo un ringiovanimento del segnale isotopico (Hale J. *et al.* 2004).

0.3. Pretrattamenti del campione di malte archeologiche

Negli ultimi vent'anni sono state sviluppate delle procedure di preparazione del campione basate su diverse tecniche d'isolamento della componente carbonatica del legante della malta. Di seguito è riportata una breve panoramica dei metodi.

0.3.1. Metodo delle dissoluzioni sequenziali

Il metodo delle dissoluzioni sequenziali, ideato dal 1989 da J. Heinemeier, A. Lindroos e Å. Ringbom, è basato su una prima separazione meccanica della malta che comprende disgregazione, setacciatura umida (tra 20 e 500 µm) e setacciatura a secco (tra 40 e 75 µm), seguita dalla separazione chimica, in cui il campione, reagendo con una soluzione di acido fosforico concentrato (H_3PO_4 sol. 85%) in un sistema isolato, sviluppa anidride carbonica per dissociazione del carbonato in esso presente. Questa reazione avviene sotto vuoto in specifiche provette che permettono di suddividere il gas prodotto in frazioni che corrispondono a diversi stadi del processo di dissoluzione (Fig. 0.1, Ringbom Å. 2011).

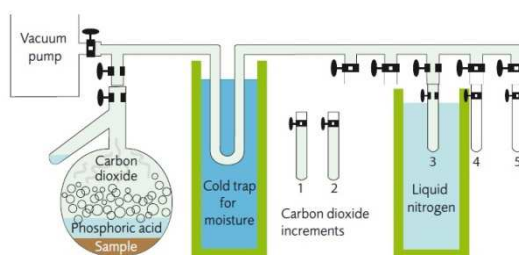


Fig.0.1: Separazione per via chimica di cinque frazioni successive di anidride carbonica. In questo caso le prime due frazioni di gas sono già state isolate, la terza è in un sistema di raffreddamento ad azoto liquido mentre le ultime due non sono state ancora isolate (Ringbom Å., 2011).

La prima frazione di anidride carbonica che viene isolata è quella che, generalmente, rivela la data esatta del campione. Le frazioni successive, invece, sono solitamente affette da errore causato dal contributo di altre fasi carbonatiche, dette contaminanti. In alcuni casi si può osservare che anche le frazioni di CO_2 successive alla prima mostrano una datazione corretta, ciò viene evidenziato dalla presenza di un *plateau* orizzontale nel grafico $\% \text{CO}_2$ vs ^{14}C age (come mostrato in figura 0.2a, Ringbom Å. 2011); in casi in cui il campione sia contaminato, la prima frazione di anidride carbonica rivela l'età

corretta, mentre le successive presentano un errore significativo (Fig. 0.2b, Ringbom Å. 2011).

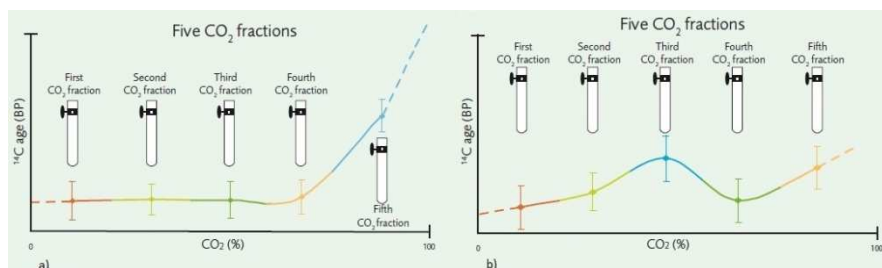


Fig. 0.2: Profilo di datazione di una malta con il metodo delle dissoluzioni sequenziali. L'asse delle x, rappresenta la percentuale di anidride carbonica prodotta dalla reazione della malta con la soluzione acida, chiamato anche fattore di dissoluzione ($0 < F < 1$). L'asse delle y, rappresenta il dato non calibrato della datazione ¹⁴C. a) Esempio di profilo con *plateau* orizzontale, la contaminazione non ha effetto sul risultato fino alla quinta frazione di anidride carbonica. b) Esempio di profilo in cui la prima frazione di anidride carbonica rivela l'età corretta del campione, mentre, quelle dalla seconda in poi sono influenzate dai contaminanti (Ringbom Å., 2011).

La valutazione dei risultati si basa sull'osservazione del profilo di datazione, infatti, la presenza del *plateau* indica la bassa quantità di contaminanti nel campione di malta analizzato. La curva nel diagramma in figura 0.3 (Lindroos A. *et al.* 2007) presenta l'età radiocarbonica in anni BP in funzione dell'anidride carbonica, la sua osservazione permette di definire direttamente qual è, o quali sono, le frazioni di CO₂ con l'età corretta (Ringbom Å. 2011).

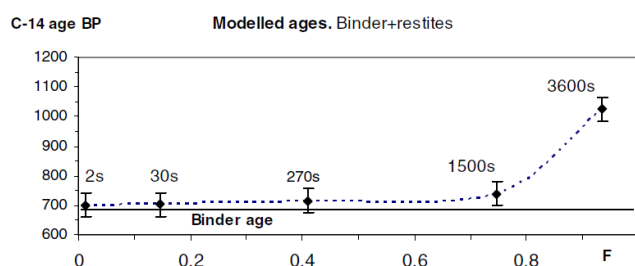


Fig. 0.3: Modello di un profilo della dissoluzione sequenziale. Per ciascuna misura sono indicati il tempo di dissoluzione e la barra d'errore di circa 40 anni (Lindroos A. *et al.* 2007).

Lindroos A. (2014) descrive il pretrattamento da applicare alle malte per la loro datazione al ¹⁴C secondo la procedura delle dissoluzioni sequenziali specificando le tecniche utilizzate per la caratterizzazione dei campioni. Esse comprendono l'analisi PIXE (Particle Induced X-ray Emission) e la diffrazione a raggi X. L'analisi PIXE, eseguita sul campione macinato e montato su un portacampione che viene irradiato da

un raggio di protoni, permette l'identificazione di fasi biogeniche di composizione carbonatica. La diffrazione a raggi X, invece, permette l'identificazione delle fasi cristalline.

I risultati della datazione vengono, poi, confrontati con la datazione al ^{14}C di campioni di legno e carbone e con le analisi dendrocronologiche. Nelle seguenti figure (Figg. 0.4 e 0.5, Ringbom Å. 2011) sono presentati due esempi delle datazioni radiometriche delle chiese di Ålan in Finlandia.

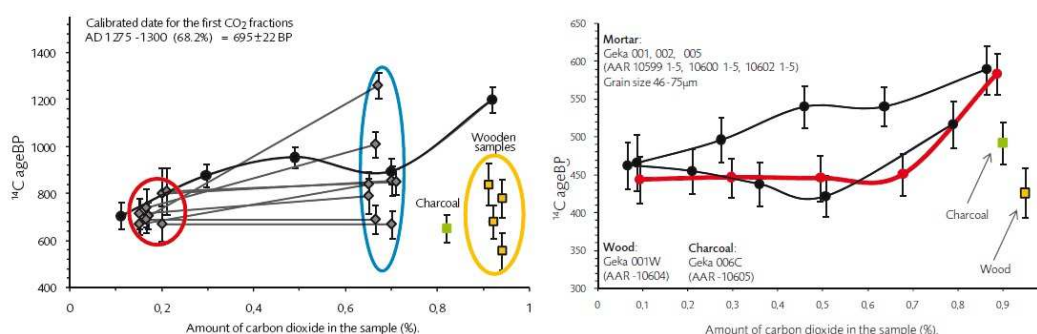


Fig. 0.4: Diagramma che rappresenta i risultati della datazione di otto campioni dalla chiesa di Eckerö, i dati nel cerchio rosso sono i risultati della datazione della prima frazione di anidride carbonica, mentre, nel cerchio blu, sono presenti quelli della seconda frazione di anidride carbonica. L'analisi dendrocronologica e la datazione al ^{14}C di un carboncino sono in accordo con la datazione della prima frazione di anidride carbonica dei campioni di malta

Fig. 0.5: Diagramma che rappresenta i risultati della datazione delle malte provenienti dalla chiesa di Geta; la datazione delle prime frazioni di anidride carbonica è corretta. Il campione più significativo è quello con il profilo rosso (*plateau* orizzontale) poiché privo di contaminanti. I risultati sono in accordo con la datazione di un carboncino e con l'analisi dendrocronologica di un campione di legno (Ringbom Å. 2011).

Lo studio delle chiese di Ålan (Heinemeier J. *et al.* 2010) si è basato su 150 campioni di malta attraverso cui sono stati formulati alcuni criteri di validità per l'interpretazione e la valutazione dei risultati. Nei casi in cui le prime due frazioni di CO_2 seguano un profilo orizzontale o siano uguali in una serie di tre o più campioni dallo stesso edificio, la datazione delle malte non necessita il confronto con altre datazioni (criteri I e II). Mentre, nei casi in cui la prima frazione di CO_2 sia la stessa in due campioni di malta appartenenti allo stesso edificio, o la datazione della prima frazione di CO_2 abbia un'età accettabile, i risultati della datazione della malta devono essere confrontati con altre datazioni (criteri III e IV).

0.3.2. Procedura Cryo2SoniC

La procedura Cryo2SoniC, descritta da Marzaioli *et al.* nel 2013, consiste in un protocollo di pretrattamento dei campioni di malte archeologiche per la datazione al ^{14}C . Il Cryo2SoniC nasce dallo sviluppo di un'altra procedura chiamata CryoSoniC, descritta da Nawrocka *et al.* (2005) e applicata con successo nel lavoro di Marzaioli *et al.* del 2011.

Il trattamento delle malte con la procedura Cryo2SoniC, comprende tre fasi principali da cui essa prende il nome: Cryobreaking, Sonication e Centrifugation:

- 1) fase di Cryobreaking: 30 g di campione vengono avvolti in fogli di carta alluminio e immersi in azoto liquido finché non viene raggiunto l'equilibrio termico. I campioni vengono posti in forno a 80°C, in seguito polverizzati con una lieve martellatura e setacciati con un microsetaccio da 800 μm ;
- 2) Sonicazione: il materiale viene messo in un beaker con 40 ml di acqua deionizzata e sottoposto alla prima sonicatura della durata di 10 minuti. In seguito, la fase liquida della sospensione viene rimossa con una pipetta e posta in alcune provette da 50 ml;
- 3) Centrifugazione: i campioni vengono centrifugati per 8 minuti a 6.000 rpm (giri per minuto) al fine di separare la sospensione dall'acqua.
- 4) Il campione rimasto nel beaker viene diluito con altri 40 ml di acqua deionizzata e viene posto in un bagno ad ultrasuoni per 30 minuti (seconda sonicatura). In seguito, si procede con l'estrazione della sospensione liquida che viene centrifugata.

Le due frazioni isolate vengono denominate rispettivamente *susp_sand* (la prima a 10 minuti nel bagno ad ultrasuoni) e *susp* (la seconda a 30 minuti nel bagno ad ultrasuoni) e vengono lasciate asciugare in stufa a 80°C per una notte.

Lo studio condotto da Nonni S. *et al.* (2013) riguarda l'applicazione della procedura Cryo2SoniC per la purificazione dei leganti delle malte della fortezza di Shayzar (Siria). Le caratteristiche tipologiche delle murature e le fonti scritte relative alla fortificazione di Shayzar indicano la presenza di diverse fasi costruttive: la sua fondazione risale al X secolo d.C. su di un'antica acropoli della città ellenica chiamata Larissa sull'Oronte e

venne poi ampliata nel Medioevo assumendo un importante ruolo militare, infine dal XV secolo d.C. venne progressivamente trasformata in un villaggio. La caratterizzazione minero-petrografica delle malte, eseguita al fine di indagare la presenza di possibili contaminanti, è stata condotta mediante l'analisi al microscopio ottico (OM-TL), la diffrazione a raggi X delle polveri (XRPD) e la microscopia elettronica a scansione (SEM-EDS). Per ciascun campione sono state datate sia la frazione di legante trattata con un solo ciclo di sonicatura (*susp_sand*), sia la frazione trattata con il doppio bagno ad ultrasuoni (*susp*). Il confronto dei risultati delle datazioni delle malte con quelle ottenute sui carboni ed i riferimenti archeologici evidenziano che i campioni *susp_sand* sono maggiormente influenzati dalla presenza di calcite secondaria, che postdata il risultato del ^{14}C . Al contrario, le datazioni dei campioni *susp* sono in accordo con i dati archeologici ed in genere con l'età dei carboni; questo conferma l'efficacia del metodo *Cryo2SoniC* (con doppio ciclo di ultrasuoni) permettendo una separazione efficace del legante.

0.3.3. Metodo dei “lump puri”

Il metodo dei “lump puri” descritto da Pesce A. *et al.* (2009) è basato sulla selezione e la datazione dei calcinaroli o *lump*, cioè grumi di calce spesso presenti nella matrice della malta come relitti di calcinazione dovuti alla cottura incompleta della pietra da calce, o come disomogeneità del legante dovute alla scarsa accuratezza nel mescolamento delle materie prime, quali ad esempio le fasi argillose. Secondo Pesce A. *et al.* (2012), i *lump* non interagiscono con l'aggregato, quindi, dovrebbero essere privi di contaminazioni dovute al calcare geologico. Sempre secondo Pesce, i *lump* hanno una composizione molto simile a quella del legante e sono ben riconoscibili nell'impasto della malta, poiché si presentano bianchi e compatti; inoltre, afferma che si formano in un periodo quasi coevo al legante (Bruni S. *et al.* 1997; da Pesce A. *et al.* 2012). Nella maggior parte dei campioni provenienti da murature antiche, la presenza di umidità può portare alla dissoluzione e riprecipitazione del carbonato, la cosiddetta calcite secondaria che si assume sia il contaminante principale dei *lump* (Pesce A. *et al.* 2012).

La preparazione del campione prevede la selezione manuale dei *lump* allo

stereomicroscopio con l'utilizzo di uno scalpello e di un ago. Nello studio di Pesce A. *et al.* (2012) questo metodo è stato applicato per la datazione di malte provenienti da tre siti archeologici.

Le datazioni ^{14}C ottenute sui *lump* sono state confrontate con altri metodi di datazione relativa, quali la mensiocronologia dei mattoni, la cronotipologia delle porte e degli infissi delle finestre e la datazione storico-artistica. Delle due fasi costruttive analizzate, solo quella più antica ha fornito datazioni affidabili col metodo dei *lump*. Le datazioni al ^{14}C dei *lump* con il metodo delle dissoluzioni sequenziali proposta da Lindroos A. *et al.* (2013) hanno dimostrato che non tutti i *lump* sono di “pura calce” e, quindi, idonei alla datazione. Infatti, su tre campioni di *lump* studiati da Lindroos *et al.* (2013) solo due hanno fornito risultati coerenti con le datazioni attese. Il *lump* con datazione discorde era un residuo di calcinazione contenente la firma isotopica geologica della pietra da calce.

Di seguito è riportato uno schema dei pro e dei contro delle procedure sopra descritte.

Metodo delle dissoluzioni sequenziali

Pro: alta statistica dei dati disponibili in letteratura. La presenza del *plateau* orizzontale nel grafico (Fig. 1.2a) che riporta i risultati della datazione fornisce un feedback immediato sulla purezza del campione.

Contro: l'interpretazione delle datazioni si basa unicamente sulle tempistiche delle reazioni di dissoluzione del carbonato. L'assenza di analisi che permettano un controllo sui campioni datati rende incerta l'interpretazione dei risultati. La procedura risulta inoltre economicamente sfavorevole poiché richiede la datazione di 5 frazioni di CO_2 per ciascun campione.

Metodo Cryo2SoniC

Pro: buoni risultati nella purificazione del legante. Analisi di controllo sui leganti da datare che permettono di verificarne l'effettiva affidabilità prima di effettuare l'analisi al ^{14}C . I costi sono contenuti poiché l'analisi AMS viene effettuata al massimo due volte su ciascun campione.

Contro: procedura di separazione complessa.

Metodo dei “lump puri”

Pro: assenza di una procedura di preparazione e ridotte quantità di calcinarioli richieste. I costi dell'analisi sono contenuti poiché ciascun campione viene datato una sola volta.

Contro: incertezza dei risultati ottenuti finora per la scarsa affidabilità dei lump nei riguardi della datazione al radiocarbonio.

1. Caso studio di Torba:

contesto archeologico e inquadramento geologico

Il sito archeologico di Torba si trova nel comune di Gornate Olona, nell'area orientale della provincia di Varese in Lombardia, e fa parte del complesso archeologico di Castelseprio costituito dai sei edifici di carattere religioso (Fig. 1.1, disegno di Paolo Vedovetto), quattro dei quali fondati in Età Altomedievale: la chiesa di San Giovanni (V-VI secolo) con l'annesso battistero nel settore centrale del castello; la chiesa di Santa Maria *Foris Portas* nell'area inesplorata del "Borgo"; la chiesa di Santa Maria e i due vani della torre nell'appendice fortificata di Torba.

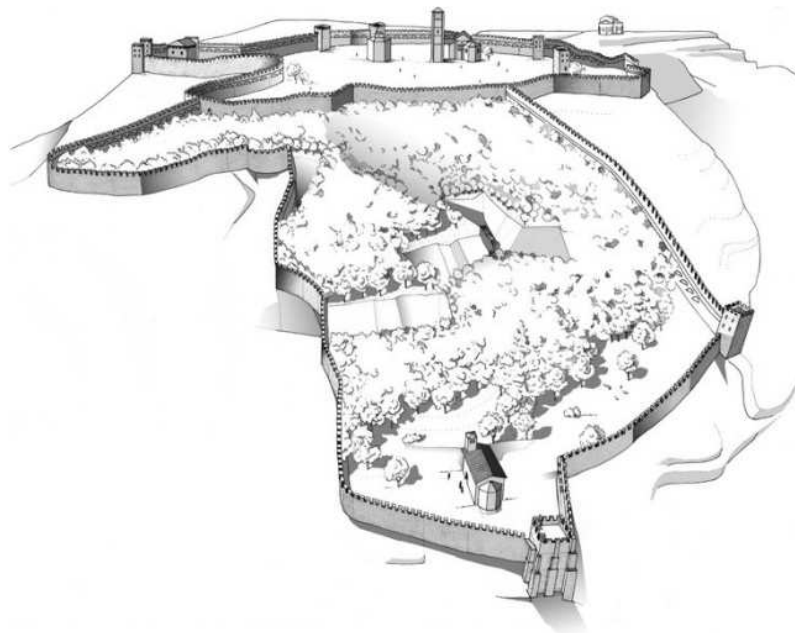


Fig.1.1: Castelseprio visto da est: in primo piano il complesso di Torba con la chiesa di S. Maria, la chiesa di S. Giovanni sulla sommità e, sullo sfondo, la chiesa di S. Maria *Foris Portas* (disegno di Paolo Vedovetto).

1.1. Contesto archeologico

Le indagini multidisciplinari degli ultimi anni sui complessi religiosi di Torba e di Santa Maria *Foris Portas* hanno fornito importanti informazioni sulle trasformazioni del castello nei secoli centrali dell'Altomedioevo, cioè nella sua evoluzione istituzionale da *castrum* (sec. V – VI) a *civitas* in età longobarda (sec. VI – VII) ed infine a contea

probabilmente dall'Età Carolingia (sec. VIII – IX). L'ubicazione dei due complessi religiosi ai vertici opposti dell'insediamento (S. Maria *Foris Portas* all'esterno delle mura e ai margini del borgo; Torba, ai piedi del colle, ma a ridosso della fortificazione) non è probabilmente casuale, si pensa, infatti, che questa disposizione possa dare informazioni sull'evoluzione dell'intero insediamento che da castello tardoantico diventò, nel corso dell'Altomedioevo, un centro giurisdizionale con un ampio territorio dipendente, qualificato con il titolo di *civitas*.

Il complesso di Torba (Fig. 1.2, Brogiolo *et al.* 2013) è costituito da tre tratti di un muro difensivo, dalla torre, dalla sepoltura di un cavallo e da una cintura del VII secolo rinvenuti davanti alla facciata della torre, dalla chiesa di S. Maria, da un cimitero a sud della chiesa, da alcune murature davanti alla facciata della chiesa e infine dall'edificio che era sede del monastero immediatamente a sud della torre.

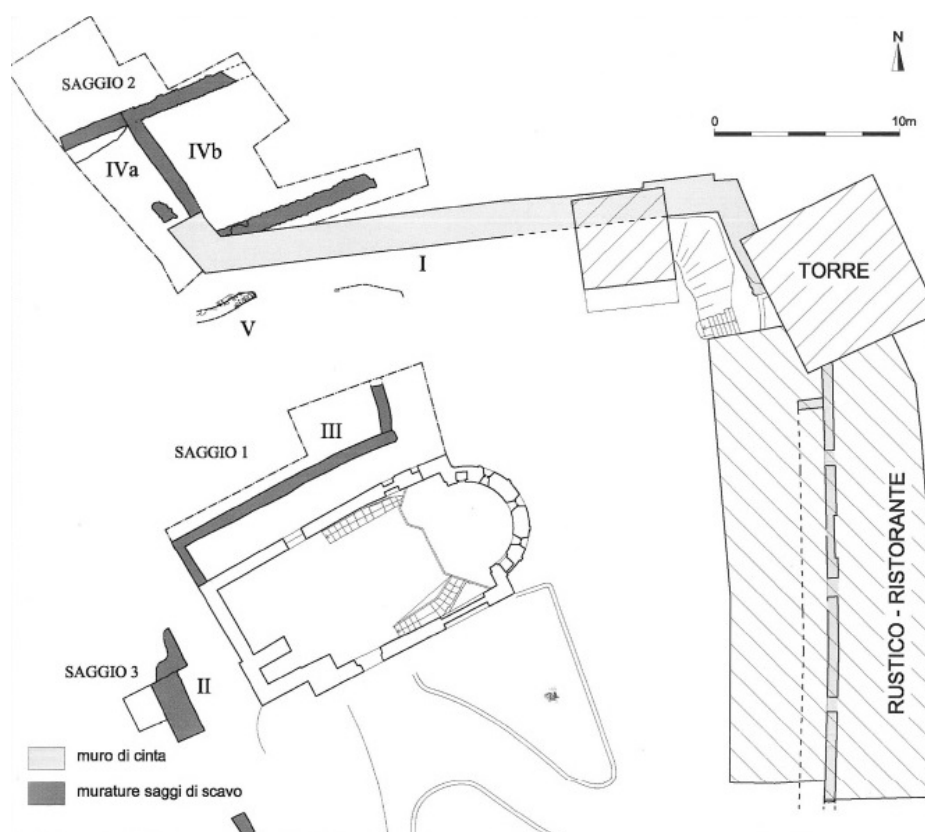


Fig. 1.2. Monastero di Torba, collocazione dei saggi dello scavo 2013-14 (Brogiolo *et al.* 2013)

Le strutture murarie riportate alla luce durante gli scavi del 2013-14, adiacenti alla parete con direzione NE-SW della chiesa di S. Maria (saggio I in Fig. 1.2), risalgono a un periodo molto ampio che va dall'età medievale fino all'epoca contemporanea. Il

muro indicato in grigio scuro era parte di un annesso funerario, tipico delle chiese medievali, in cui venivano sepolti personaggi privilegiati legati alla chiesa, in questo caso sono stati trovati dei corpi femminili, probabilmente le monache che avevano vissuto in quest'area. Nel saggio 2, a cavallo nella mura di cinta, sono state rinvenute delle mura appartenenti a un edificio costituito da due fasi distinte chiamate IVa e IVb. In quest'area parte del muro di cinta (grigio chiaro) è scomparso a causa di dinamiche di versante, il complesso di Torba giace, infatti, su un pendio abbastanza ripido. Come testimonianza della frana si osserva la presenza di parti di mura e di edifici appartenenti a zone a monte, risalenti a diversi periodi storici, i quali sembrano datare l'evento di frana a un periodo posteriore al secolo IX e anteriormente alla realizzazione dell'edificio IV (Fig. 1.2). L'edificio IVa, costruito successivamente all'edificio IVb a valle delle mura, sembra non sia stato occupato a lungo come il precedente, probabilmente proprio per ragioni di instabilità geomorfologica. Il periodo di fruizione dell'edificio IVa viene collegato alle altre unità dell'insediamento monastico, quali la chiesa (fine X sec.), le due cappelle nella torre (con affreschi del IX e X sec.) e il corpo di fabbrica a valle del muro di cinta (Brogiolo *et al.* 2013).

Nella torre sono state riconosciute almeno due fasi costruttive precedenti alla trasformazione in complesso culturale costituito da due cappelle sovrapposte. Della torre è stato datato al ^{14}C un campione di intonaco proveniente dal primo piano restituendo un'età calibrata attorno all' 800 d.C.

Della chiesa sono stati scavati: l'interno fino al livello di calpestio della cripta (scavi diretti da Alessandro Dejana nel 1979 e dal Professor Gian Pietro Brogiolo nel 1981), un tratto dell'area cimiteriale esterna (scavi diretti da Kevin White nel 1983 e Maria Adelaide Binaghi nel 2001) e una fascia larga di circa un metro della facciata verso il monte (De Marchi P. M. 2013).

La chiesa presenta quattro fasi costruttive anteriori alla fine del XII – inizi XIII secolo. Per le due fasi più antiche sono state formulate due differenti ipotesi a seconda dell'interpretazione del rapporto stratigrafico tra il perimetrale di una piccola cappella ad abside semicircolare e la scala di accesso alla cripta di una chiesa ben più ampia. Le due ipotesi sono: a) che la chiesa originaria sia quella più ampia e senza cripta, mentre

la cappella sia posteriore; b) che la chiesa più piccola, con funzione funeraria, sia precedente al monastero.

Attualmente si ritiene che le fondazioni delle due chiese testimonino il successo della civitas sepriense, dove come in altri centri, le gerarchie laiche ed ecclesiastiche utilizzarono gli strumenti della religione sia per affermare la propria posizione nella gerarchia sociale sia per creare consenso e avviare strategie di potere.

Vengono di seguito riassunte le fasi costruttive relative alle strutture presenti nel sito archeologico di Torba:

1. Chiesa di Santa Maria di Torba, comprendente la cripta, quattro fasi costruttive (De Marchi P. M. 2013);
2. La torre, due fasi costruttive coeve alla cripta (De Marchi P. M. 2013);
3. La costruzione dell'edificio IV, a nord della chiesa, si colloca precedente al IX sec. d.C (analisi degli eventi franosi in relazione all'edificio);
4. Le mura della cinta romane sono datate V sec. d.C. (De Marchi P. M. 2013).

1.2. Inquadramento geologico

L'inquadramento geologico delle aree limitrofe al complesso archeologico di Castelseprio, basato sul rilievo geologico e su studi petrografici e geochimici, è stato necessario per determinare le possibili aree di approvvigionamento dei materiali utilizzati per la produzione delle malte presenti nel sito.

L'area di Castelseprio sorge su depositi fluviali e glaciali del Pliocene Superiore poggianti su uno strato in facies marina del Pliocene Inferiore (foglio 31 della Carta Geologica d'Italia presente al seguente indirizzo elettronico: http://193.206.192.231/carta_geologica_italia/nord.htm).

In quest'area geologica sono presenti materiali di origine magmatica della serie dei laghi (porfidi, micascisti e gneiss biotitici), serpentiniti e peridotiti, trasportati dai depositi glaciali che costituiscono i cordoni morenici risalenti al würmiano. Tali litologie sono state ritrovate nella frazione di aggregato dei campioni di malta studiati mediante l'analisi petrografica.

Questi depositi sono caratterizzati da granulometrie variabili, prevalentemente ghiaioso-sabbiose; il grado di argillificazione dei sedimenti è generalmente avanzato come conseguenza della storia geologica dei sedimenti oltre che della composizione mineralogica dei frammenti stessi (Frencia R., 2012). In figura 1.3 viene mostrata una sezione geologica dell'area di Varese, nella quale si può osservare che i depositi su cui giace Castelseprio sono il substrato roccioso di Gonfiolite e, sopra di esso, il deposito detto Ceppo dell'Olon. Il primo è un deposito formato tra Oligocene e Miocene, di origine sedimentaria che costituisce l'ossatura dei maggiori rilievi presenti immediatamente a sud del Lago di Varese, sul quale poggiano i depositi quaternari di copertura. La facies affiorante è quella inferiore, pelitica, mentre in profondità prevalgono conglomerati e arenarie a supporto clastico e grado di cementazione piuttosto variabile, con clasti spesso arrotondati, poligenici, di dimensioni variabili dal centimetro al metro. Il secondo deposito detto Ceppo d'Olon, è un conglomerato poligenico formato nel Pleistocene inferiore, i cui clasti sono costituiti principalmente da calcari di formazioni mesozoiche, selci dalle formazioni giurassiche, arenarie del Cretaceo, conglomerati tipo Verrucano; subordinatamente compaiono anche dioriti, tonaliti, graniti, gneiss, micascisti, filladi e quarziti (Fontana L. 2012).

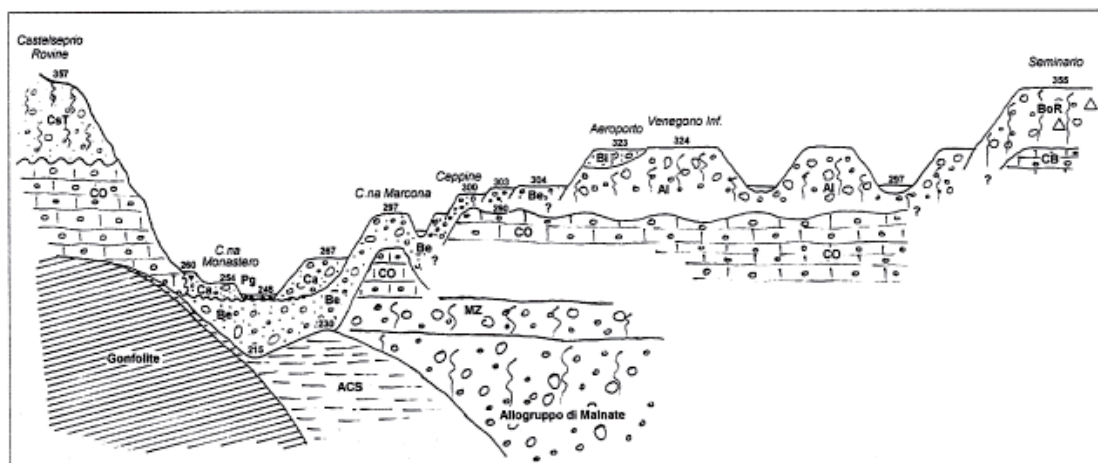


Fig. 1.3: Sezione geologica E-W della Valle Olona all'altezza di Venegono Inferiore. Le quote indicate sono in metri s.l.m.. Le sigle, in ordine alfabetico, indicano. ACS, Argille di Castel di Sotto; AL, Alloformazione di Albizzate; Be, Allogruppo di Besnate indifferenziato; Bi, Allogruppo di Binago; BoR, Formazione di Cascina Ronchi Pella; CO, Cello dell'Olona; CB, Cello della Bevera; Ca, Alloformazione di Cantù; Cst, Formazione di Castronno; MZ, Formazione di Molino Zacchetto. Estratto della Carta dei caratteri litotecnici – Settore Orientale e relativa legenda. "Geologia dei pianalti di Castelseprio e Tradate (Varese)" (Zuccoli L. 2000).

Nei fogli n. 15, 16 e 17 della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100000 (consultabile alla seguente URL: http://193.206.192.231/carta_geologica_italia/nord.htm) si evidenzia la presenza di peridotiti e serpentiniti, queste ultime sono rocce secondarie derivate dall'alterazione in profondità delle peridotiti e di rocce anfiboliche e pirosseniche. Tra i minerali primari si hanno olivina, pirosseni e anfiboli, ma anche biotite, magnetite, cromite, picotite e, in qualche caso, granato (piropo). Tra i minerali secondari il più importante è il serpentino che ha struttura a maglie lamellare o fibrosa, seguito dalla magnetite. Altri minerali secondari, posteriori alla serpentinizzazione sono parte degli anfiboli, talco, cloriti, carbonati, quarzo, calcedonio, opale, brucite, ecc. Alcune serpentiniti alpine contengono banchi di granato grossularia ricchi di minerali ben cristallizzati come diopside, vesuvianite, epidoto, clinocloro, titanite, ecc.

Dall'analisi petrografica in sezione sottile e dall'osservazione in microscopia elettronica a scansione si può individuare la presenza di particelle di aggregato coerenti con la natura minero-petrografica dei materiali geologici disponibili in loco, indicativa dell'approvvigionamento autoctono delle materie prime utilizzate durante la produzione della malta (figure 1.4, 1.5, 1.6, 1.7).

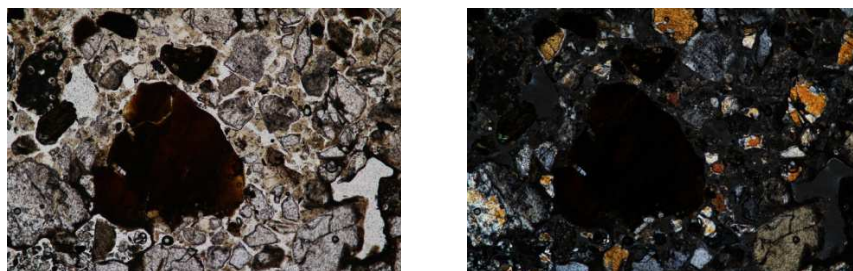


Fig. 1.4: Immagine al microscopio ottico di un aggregato di argillite, campione TOR-5. a) nicol paralleli, b) nicol incrociati. La base dell'immagine corrisponde a 3,4 mm (ingrandimento 50X).

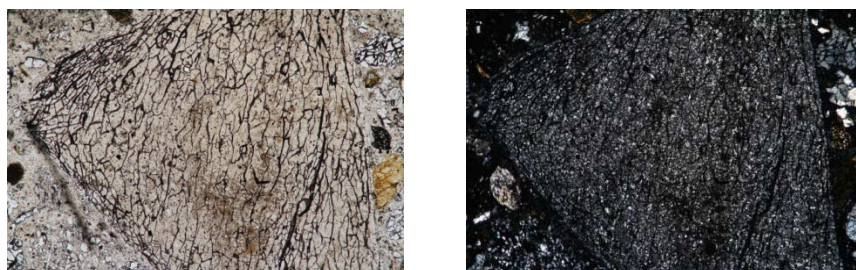


Fig. 1.5: Immagine al microscopio ottico di un aggregato di selce, campione TOR-13. a) nicol paralleli, b) nicol incrociati. La base dell'immagine corrisponde a 3,4 mm (ingrandimento 50X).

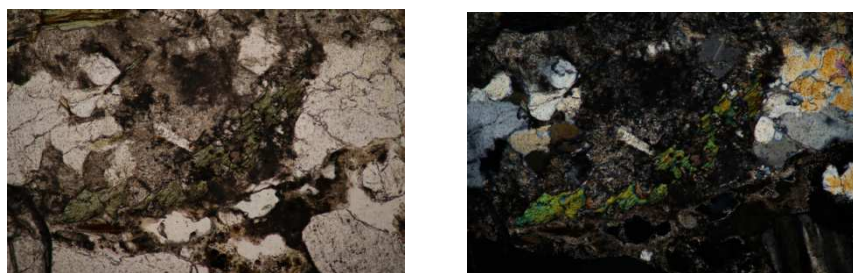


Fig. 1.6: Immagine al microscopio ottico di un aggregato di anfibolite alterata, campione TOR-16. a) nicol paralleli, b) nicol incrociati. La base dell'immagine corrisponde a 3,4 mm (ingrandimento 100X).



Fig. 1.7: Immagine al microscopio ottico di un aggregato di scisto cloritico, campione TOR-12. OM-TL: a) nicol paralleli, b) nicol incrociati. La base dell'immagine corrisponde a 3,4 mm. (ingrandimento 100X). c) foto BSE al SEM.

2. Il campionamento delle malte

Il campionamento effettuato nel sito archeologico di Torba ha principalmente interessato la chiesa di Santa Maria di Torba, dalla quale sono stati prelevati 10 campioni di malta, e le strutture murarie dell'insediamento, quali: l'edificio IV (vedi Fig. 2.1.1) a nord della chiesa (1 campione), la parte di muro a ovest della chiesa (2 campioni), la torre (1 campione), le mura della cinta romana (3 campioni) e le malte relative al saggio 1 (3 campioni). Sono stati, inoltre, prelevati 3 campioni di sabbia dal fiume Olona. In totale sono stati recuperati 23 campioni. Nella pianta del sito archeologico di Torba (Fig. 2.1.1) sono indicati i punti di prelievo.

Il campionamento è stato eseguito nell'estate del 2014 dal Prof. G. Artioli, dalla dott.ssa A. Addis e dal dott. M. Secco del Dipartimento di Geoscienze, e dal Prof. G.P. Brogiolo e dalla Prof.ssa A. Chavarria Arnau del Dipartimento di Beni Culturali dell'Università di Padova.

Il campionamento ha riguardato tutte le fasi costruttive presenti nel sito archeologico. Nella scelta dei punti di campionamento sono stati considerati due aspetti fondamentali: la rappresentatività e l'invasività, cercando di soddisfare la prima limitando al minimo la seconda.

Ogni campione prelevato è stato caratterizzato dalla descrizione del punto di campionamento, della tipologia e dell'aspetto del campione prelevato. Ogni punto è stato inserito nella pianta del sito archeologico (Fig. 2.1.1) e accompagnato dalla documentazione fotografica, quest'ultima ha coinvolto sia l'intero muro (Fig. 2.1.2) sia il punto di campionamento in dettaglio, includendo il nome del campione e un riferimento metrico (Fig. 2.1.3).

I punti di campionamento sono stati scelti evitando le zone di percolamento o di risalita d'acqua, le patine biologiche e i rifacimenti, nei casi in cui non fosse stato possibile soddisfare queste condizioni il campionamento è stato eseguito in una zona più profonda della muratura. In alcuni casi il campionamento è stato eseguito ad altezze diverse dello stesso muro.

La tabella seguente (Tabella 2.1) presenta l'elenco dei campioni prelevati nel sito di Torba con le relative descrizioni dei punti di campionamento.

Sample	Descrizione punto di campionamento (luogo, descrizione)
TOR-1	Chiesa, dentro il campanile
TOR-2	Chiesa, muratura in angolo
TOR-3	Cripta, intonaco parte bassa
TOR-4	Cripta, intonaco parte alta
TOR-5	Cripta, ricostruzione abside
TOR-6	Cripta, ricostruzione abside parte bassa
TOR-7	Cripta, parte alta, zona perimetrale esterna della chiesa
TOR-8 A e B	Malta di terra parte bassa
TOR-9	Contrafforte
TOR-10	Cripta
TOR-11	Malta di terra presa dallo scavo, parte bassa
TOR-12	Edificio IV
TOR-13	Mura romane
TOR-14	Torre
TOR-15	Muro dietro alla chiesa
TOR-16	Muro dietro alla chiesa
TOR-17	Mura romane, lungo la camminata bassa
TOR-18	Intonaco dell'arco/volta del camminamento delle mura romane
TOR-S1	Campione di sabbia del fiume Olona
TOR-S2	Campione di sabbia del fiume Olona
TOR-S3	Campione di sabbia del fiume Olona

Tabella 2.1: Elenco dei campioni prelevati

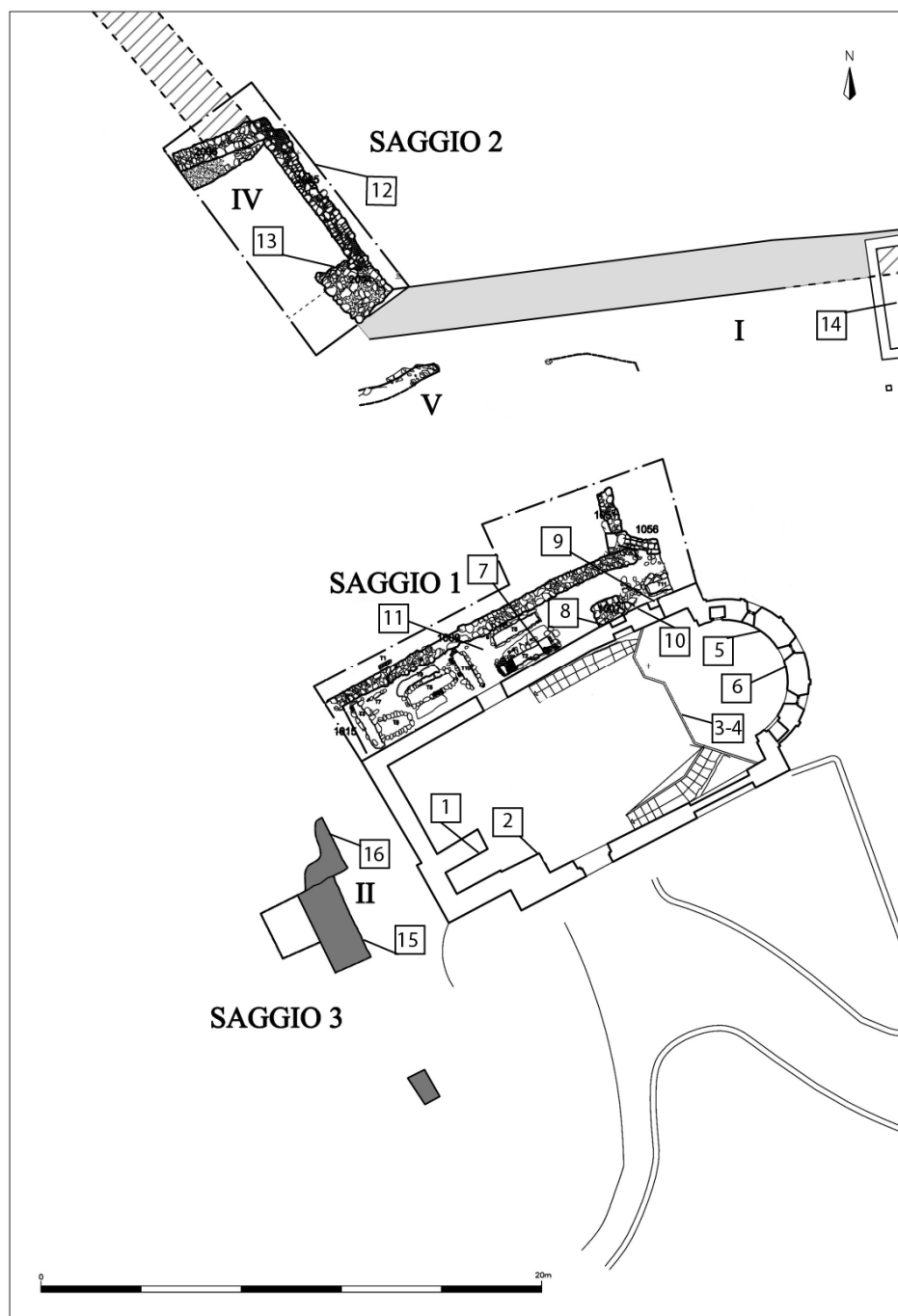


Fig. 2.1.1: Pianta del sito archeologico di Torba. I numeri indicano la localizzazione dei campioni descritti nella tabella 2.1. Gli edifici indicati in pianta sono: la chiesa di S. Maria di Torba (edificio centrale sviluppato in direzione NE-SW), le mura (a SW della chiesa), la parte ovest dell'edificio IV (a NW della chiesa) del quale fa parte anche un muro romano, e a est la Torre.



Fig. 2.1.2: Foto del punto di campionamento del campione TOR-7 (indicato dalla freccia rossa).



Fig. 2.1.3: Foto di dettaglio del punto di prelievo del campione TOR-7.



Fig. 2.1.4: Foto di dettaglio del punto di prelievo del campione TOR-10.



Fig. 2.1.5: Foto di dettaglio del punto di prelievo del campione TOR-1.

3. Metodologie analitiche

Lo studio delle malte, svolto presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova, si è articolato secondo un approccio multi-analitico comprendente analisi tessiturali, petrografiche, mineralogiche e chimico-microstrutturali.

I materiali sono stati, anzitutto, sottoposti a descrizione petrografica macroscopica e microscopica secondo la norma UNI 11176 (2006). Lo studio ha reso possibile non solo la caratterizzazione dell'aggregato, ma anche l'analisi della tessitura della matrice legante, della porosità, della distribuzione granulometrica delle componenti e del rapporto legante/aggregato (Norma UNI EN 11176 2006; Pecchioni E. *et al.* 2008). Le sezioni sottili sono state, poi, studiate al microscopio ottico in catodoluminescenza, grazie al quale sono state identificate le fasi carbonatiche di origine geologica dove presenti. In seguito, si è proceduto all'identificazione qualitativa delle fasi mineralogiche presenti nei campioni, tramite l'analisi in diffrazione ai raggi X da polveri, e al calcolo della loro percentuale in peso attraverso il metodo Rietveld. Infine, i campioni sono stati sottoposti a studio microchimico e microstrutturale in microscopia elettronica a scansione con associato un sistema di analisi chimica in fluorescenza X a dispersione di energia (SEM-EDS). Lo studio in microscopia elettronica è stato volto principalmente alla determinazione degli indici di idraulicità della matrice e dei *lump*.

3.1. Analisi macroscopica

Lo studio dei campioni di malta ha, in primis, riguardato lo studio petrografico macroscopico, che consiste nella determinazione delle caratteristiche strutturali e morfologiche mediante un'attenta osservazione del campione.

Nel caso delle malte, la descrizione petrografica, a livello macroscopico, si basa sui parametri descrittivi previsti dalla norma UNI 11176 del 2006 e consiste nella descrizione sia del campione che dei singoli strati, se presenti.

La descrizione del campione comprende:

- Tipologia (malta di allettamento, intonaco, ecc.);
- Stratigrafia: numero e spessore degli strati partendo dal supporto;
- Adesione, sia al supporto (da determinare in fase di campionamento) che tra i singoli strati, definibile come buona o scarsa;
- Coloriture, rivestimenti protettivi o altro;
- Prodotti di neoformazione (efflorescenza, patina biologica, ecc.).

La descrizione macroscopica dei singoli strati comprende:

- Aspetto dimensionale, definito come: conglomeratico grossolano (oltre 4 mm), conglomeratico fine (tra 2 mm e 4 mm), arenaceo (minore di 2 mm) o siltoso (non rilevabile);
- Colore di massa e dei singoli strati: determinazione della tonalità del colore (*hue*), della saturazione (*chroma*) e del grado di riflessività (*value*) mediante le tavole di Munsell (Munsell A. 1957);
- Coesione, definita come: molto tenace (non si spezza), tenace (si frammenta senza sbriciolarsi), friabile (si sbriciola per pressione delle dita), incoerente.

Lo studio del colore può rivelare informazioni sul contenuto di argille, le quali conferiscono generalmente un colore rosato ai leganti. La mineralogia degli aggregati, è di fondamentale importanza per l'identificazione delle materie prime utilizzate nel processo di fabbricazione della malta, mentre altre caratteristiche, come la classazione, possono dare indicazioni sul grado di avanzamento delle tecnologie, dando informazioni sulle metodologie di preparazione della malta. Inoltre, ai fini della datazione al ^{14}C , è stata posta una particolare attenzione allo studio degli aggregati carbonatici, poiché la loro presenza può influire sulla datazione delle malte.

3.2. Microscopia ottica in luce trasmessa su sezione sottile (OM-TL)

L'analisi petrografica in microscopia ottica si effettua su preparati in sezione sottile, ovvero sezioni di campione dallo spessore di 30 μm incollate su un vetrino.

La descrizione petrografica è stata eseguita secondo la norma UNI 11176 (2006) e comprende la caratterizzazione dell'aggregato, della tessitura della matrice (legante), della porosità, della distribuzione granulometrica e del rapporto legante/aggregato.

L'apparato strumentale

Il microscopio ottico è costituito da due lenti, il polarizzatore e l'analizzatore, che permettono all'osservatore di eseguire due tipi di analisi: quella a nicol paralleli per determinare l'indice di rifrazione, il colore, l'abito cristallino, le fratture e le tracce di sfaldatura dei minerali presenti; quella a nicol incrociati, per l'osservazione dei colori di interferenza, degli angoli di estinzione delle specie mineralogiche birifrangenti, e, sulle sezioni in estinzione perpendicolari all'asse ottico, è possibile determinare le figure di interferenza dall'analisi in conoscopia, inserendo la lente di Bertrand (Peccerillo A. Perugini D. 2005; Zussman J. 1977).

Parametri sperimentali e metodologie d'indagine

L'analisi petrografica in OM-TL applicata allo studio delle malte, consiste nello studio del legante di ciascuno strato presente e dell'aggregato utilizzato per la produzione della malta.

Lo studio del legante riguarda i seguenti punti:

- Struttura (omogenea, con grumi, a plaghe);
- Tessitura (microcristallina o sparitica);
- Composizione mineralogica;
- Presenza di calcinaroli (in percentuale rispetto al legante);
- Rapporto legante/aggregato;
- Presenza di vuoti, definendone: ubicazione, forma (*channel*, *planar voids*, *vesicles*, *vughs*), dimensioni e la quantità espressa in percentuale in volume (Fig. 3.2.1);
- Interazioni con l'aggregato (orli di reazione, etc..).

La descrizione dell'aggregato di ciascuno strato comprende:

- Granulometria (dimensioni minime, massime e medie) e classazione (Fig. 3.2.2);
- Forma, definendo sfericità e arrotondamento (Fig. 3.2.3);
- Distribuzione granulometrica, definendola: unimodale, bimodale seriata o bimodale iatale, e valutando l'orientazione dei grani nella matrice (isotropa o anisotropa);
- *Coarse/fine related distribution*, cioè la distribuzione dell'aggregato in relazione all'aggregato stesso e alla matrice legante, definendola: *close spaced* (se i grani sono a contatto), *single spaced* (se la distanza tra i grani corrisponde al loro diametro medio), *double spaced* (se la distanza tra i grani corrisponde al doppio del loro diametro medio), *open spaced* (se la distanza tra i grani è più del doppio del loro diametro medio);
- Orientazione (nel caso in cui la distribuzione sia anisotropa);
- Presenza di orli di reazione;
- Quantità dell'aggregato presente, in percentuale in volume (Fig. 3.2.1);
- Composizione mineralogica e petrografica, cioè la classificazione delle fasi presenti in ordine di abbondanza decrescente, che viene stimata secondo le seguenti classi: Predominante (>70%), Dominante (50-70%), Frequente (20-50%), Comune (10-20%), Poca (5-10%), Molto poca (2-5%), Rara (0,5-2%), Molto rara (<0,5%).

L'analisi petrografica microscopica è stata eseguita presso il dipartimento di Geoscienze, utilizzando il microscopio ottico a luce trasmessa e riflessa Nikon Eclipse ME600 equipaggiato con macchina fotografica reflex digitale Canon EOS 600D per l'acquisizione delle immagini.

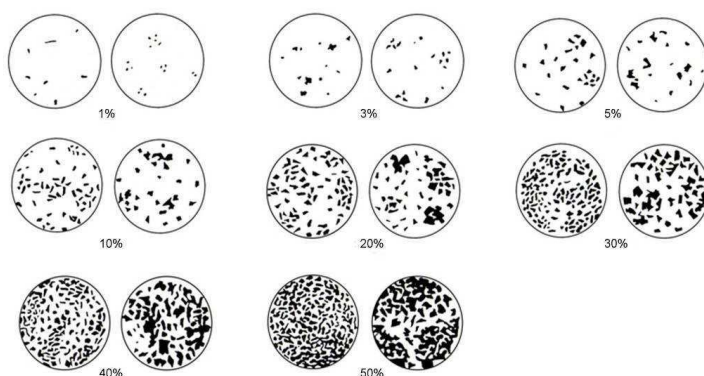


Fig. 3.2.1: Diagramma per la stima della quantità di elementi tessiturali come percentuale dell'area totale osservata, in nero sono riportati gli elementi da quantificare (Müller G. 1964).

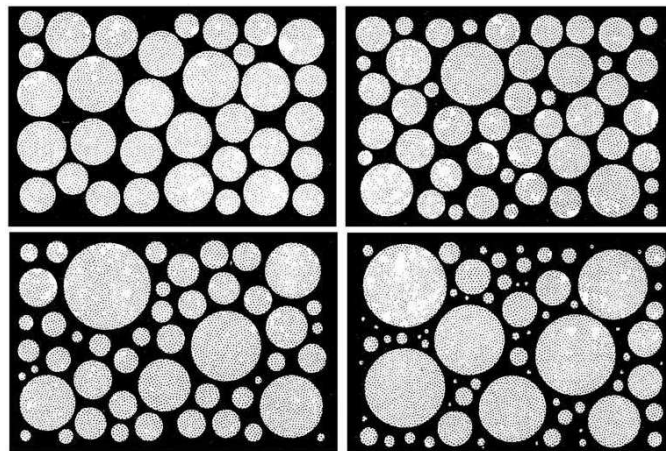


Fig. 3.2.2: Diagramma per la valutazione della classazione: molto ben selezionato, in alto a sinistra; ben selezionato, in alto a destra; moderatamente selezionato, in basso a sinistra; poco selezionato in basso a destra (Norma UNI EN 11176, 2006).

	0,15	0,20	0,30	0,40	0,60	0,85
alta sfericità						
bassa sfericità						
	molto angoloso	angoloso	sub-angoloso	sub-arrotondato	arrotondato	molto arrotondato

Fig. 3.2.3: Diagramma per la valutazione della sfericità e dell'arrotondamento dell'aggregato (Norma UNI EN 11176, 2006).

3.3. Microscopia ottica in catodoluminescenza (OM-CL)

L'osservazione al microscopio ottico in catodoluminescenza è un metodo che permette l'identificazione diretta di alcune fasi mineralogiche che sviluppano luminescenza, fenomeno dovuto alla presenza di alcuni elementi minori o in traccia, detti attivatori, presenti all'interno del reticolo cristallino.

Principi teorici ed apparato strumentale

Il colore e l'intensità della luminescenza dipendono dai principali attivatori: lo ione Mn^{2+} , lo ione Pb^{2+} e le terre rare (REE). Nelle fasi carbonatiche, la luminescenza dipende dal rapporto Mn^{2+}/Fe^{2+} presente nella calcite. Lo ione Mn^{2+} è un attivatore di luminescenza, mentre lo ione Fe^{2+} ha un effetto di attenuazione del fenomeno: un alto rapporto Mn^{2+}/Fe^{2+} produce una maggiore intensità di luminescenza. Questi due ioni, in determinate condizioni, possono sostituire il calcio nel reticolo cristallino della calcite, diventando centri di luminescenza (Gaft M. *et al.* 2005). L'intensità di luminescenza dipende, quindi, dalla speciazione del ferro e del manganese che variano con il pH; in condizioni standard (25°C, 1 atm) e lievemente basiche (pH compreso tra 7 e 9) lo ione Mn^{2+} è stabile nella sua forma ridotta, mentre il ferro si presenta nella sua forma ossidata come idrossido insolubile. In tali condizioni il rapporto Mn^{2+}/Fe^{2+} sarà maggiore e il fenomeno di luminescenza intenso (Lindroos A. *et al.* 2014; Takeno N. 2005).

Nella datazione delle malte questa tecnica viene scelta come strumento per l'identificazione delle fasi carbonatiche presenti in esse sia come aggregati sia nella matrice. Nella matrice le fasi carbonatiche che emettono luminescenza possono essere due: i *lump* e la matrice stessa. I *lump*, o grumi di calce, sono presenti nel campione per disomogeneità presenti nella miscela del legante durante la preparazione della malta o come relitti di calcinazione, cioè frammenti di calcare che non hanno subito una completa combustione durante il processo di produzione della calce; generalmente questa seconda tipologia di *lump* è caratterizzata dal fenomeno di luminescenza. La matrice stessa, invece, può emettere luminescenza a causa di alterazioni e successiva ricristallizzazione del legante avvenuta nel tempo, per esposizione alle acque meteoriche e alle variazioni climatiche.

Parametri sperimentali e metodologia d'indagine

La luminescenza emessa dal campione è stata valutata in modo qualitativo in base all'intensità, al numero e alla grandezza dei centri di luminescenza osservati, assegnando alla luminescenza osservata un valore da 0 a 4: luminescenza nulla (0), luminescenza bassa (1), luminescenza medio bassa (2), luminescenza medio alta (3), luminescenza alta (4). Nei casi in cui la luminescenza sia diffusa, ma non siano presenti centri di luminescenza, essa viene definita bassa (1).

Durante le osservazioni in OM-CL sono state descritte le caratteristiche degli aggregati luminescenti, quali la grandezza, la quantità e la loro distribuzione, valutazione che è utile per prevedere l'efficacia della procedura di purificazione ed isolamento del legante.

Le immagini in catodoluminescenza sono state ottenute con un microscopio petrografico (NIKON Labophot2-POL) equipaggiato con un cold cathode stage (CL8200 MK3) della Cambridge Image Technology Ltd. Le immagini, effettuate a una tensione di circa 20 kV e corrente di circa 200 μ A, sono state acquisite con una macchina fotografica CANON Reflex, modello EOS 600D.

3.4. Diffrazione ai raggi X delle polveri (XRPD)

La diffrazione ai raggi X delle polveri è una delle tecniche più utilizzate ed efficaci per l'identificazione e l'analisi quantitativa delle fasi, in particolare nello studio di campioni multifase, quali le malte.

Principi teorici e l'apparato strumentale

L'equazione di Bragg (3.5) sta alla base del principio della diffrazione:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.4)$$

Tale relazione rappresenta la diffrazione come una riflessione discontinua dei raggi X di lunghezza d'onda λ da parte di successioni di piani reticolari equispaziati (a distanza interplanare d) secondo angoli θ d'incidenza rispetto ai piani hkl (n è l'ordine della riflessione).

La polvere è un materiale policristallino ideale, cioè l'insieme di un numero molto elevato di cristalliti distribuiti in modo caotico, la cui dimensione granulometrica deve essere intorno ai 3-4 μm . Ad ogni cristallite è associato un reticolo reciproco, perciò la presenza di infiniti cristalliti, orientati in diverse direzioni, consente di misurare la diffrazione di tutti i piani reticolari simultaneamente, raggiungendo un'elevata rappresentatività. Il campione in polvere viene posto su un portacampione piatto, o all'interno di un capillare, che compierà una rotazione continua durante la misura.

Il campione viene investito da una radiazione X; gli effetti di diffrazione, prodotti da tutti i piani reticolari alla stessa distanza interplanare d , costituiscono geometricamente una falda conica, che ha come asse del cono la direzione della radiazione incidente e la cui apertura angolare dipende da d . I punti del reticolo reciproco che soddisfano l'equazione di Bragg danno origine a una superficie, la cosiddetta sfera di riflessione, o sfera di Ewald.

L'intersezione tra la falda conica e la sfera di riflessione dà origine a una circonferenza per ciascuna famiglia di piani reticolari che entra in diffrazione. Se i raggi diffratti venissero raccolti da una pellicola, si vedrebbero una serie di cerchi concentrici il cui asse sarebbe rappresentato dal raggio diretto ed il cui diametro sarebbe un angolo di diffrazione di ampiezza 4θ di Bragg. Quello che si ottiene, mediante l'ausilio di un software di acquisizione dati, è un diffrattogramma, avente in ascissa l'angolo 2θ e in

ordinata le intensità misurate degli effetti di diffrazione. Ad ogni picco di diffrazione si associa una o più successioni di piani reticolari. Si possono, in questo modo, associare gli angoli di diffrazione di Bragg ai piani reticolari delle fasi cristalline e determinare i parametri di cella elementare per l'identificazione delle fasi presenti.

Il diffrattometro da polveri

Un diffrattometro da polveri è essenzialmente composto da una sorgente di raggi X, da un portacampione e da un detector.

La sorgente di raggi X è solitamente un tubo a vuoto all'interno del quale un filamento di tungsteno, che costituisce il catodo, si surriscalda al passaggio di corrente elettrica e, per effetto termoionico, emette elettroni. L'elevata differenza di potenziale, di circa 40kV, applicata tra filamento e anodo (costituito da un target metallico, solitamente di rame) fa collidere il fascio accelerato di elettroni su quest'ultimo. Gli elettroni degli orbitali K degli atomi dell'anodo vengono scalzati dagli elettroni del fascio, generando lacune che vengono colmate dagli elettroni degli strati più esterni, il salto elettronico produce l'emissione di fotoni caratteristici, e quindi di radiazione X. La natura dei raggi X dipende dal voltaggio applicato e dal materiale utilizzato per l'anodo. I raggi X prodotti fuoriescono dalle finestre di berillio e incidono sul campione, il quale produrrà effetti di diffrazione.

Un diffrattometro da polveri è costruito in modo che il portacampioni ruoti ad una velocità angolare θ mentre il detector, montato su di un braccio goniometrico, ruoti ad una velocità doppia 2θ in modo da mantenere sempre la condizione di riflessione rispetto alla superficie del campione.

La geometria più utilizzata è la cosiddetta "Bragg-Brentano", come mostrato in Fig. 3.4.1 (modificata da Jenkins R., Snyder R.L. 1996.) Tale geometria utilizza un settaggio parafocale (portacampione piatto) e permette di avere un'elevata risoluzione dei massimi di diffrazione. In geometria Bragg-Brentano il campione viene irradiato da un fascio divergente (non parallelo). La sorgente a raggi X e il detector sono disposti sul cerchio goniometrico, a distanza R uguale e costante dal portacampione. Se la sorgente a raggi X è posta ad una distanza r_f dal campione, l'effetto parafocale è prodotto su di un cerchio di raggio r_f , al quale il campione è tangente, detto cerchio di focalizzazione (C.F. in Fig. 3.4.1), che ha un raggio variabile secondo la relazione $r_f = R / (2 \sin\theta)$.

Il detector, esegue scansioni continue variando il suo angolo intorno al campione, mantenendo da esso una distanza R costante, e raccoglie i raggi diffratti nell'intersezione tra il cerchio goniometrico (C.G. in Fig. 3.4.1) e il cerchio di focalizzazione.

Il diffrattometro da polveri è costituito da un sistema di ottiche che permettono di correggere gli effetti prodotti dalla divergenza del fascio e dalla natura policromatica della radiazione X emessa. Di questo fanno parte i monocromatori e le fenditure (*slits*).

I cristalli monocromatori permettono di ottenere una radiazione monocromatica e sono di varie tipologie: i monocromatori β consentono di filtrare la radiazione eliminando i picchi delle K-beta, mentre i monocromatori secondari riducono l'effetto di fluorescenza di alcuni elementi come il ferro, effetto che aumenta il fondo del diffrattogramma e di conseguenza varia l'intensità dei picchi di diffrazione.

Le fenditure (*slits*) sono classificate secondo la forma e dell'errore che vanno a correggere, esistono le fenditure di divergenza (*divergence slits*), le fenditure *soller* (*soller slits*), le fenditure di focalizzazione (*receiving slits*) e le fenditure di antiscattering (*antiscattering slits*). Le fenditure di divergenza vengono inserite per limitare la divergenza verticale del fascio di raggi X, dalla loro apertura dipende l'area di campione irraggiata e quindi l'intensità dei raggi diffratti. Le fenditure *soller* servono per la correzione della divergenza assiale, che causa un allargamento asimmetrico dei picchi verso i bassi valori angolari e lo spostamento del centroide delle intensità, cioè il valore massimo del picco, cosiddetto errore di posizione 2θ (Bragg W. L. 1913; Milanesio M. 2006).

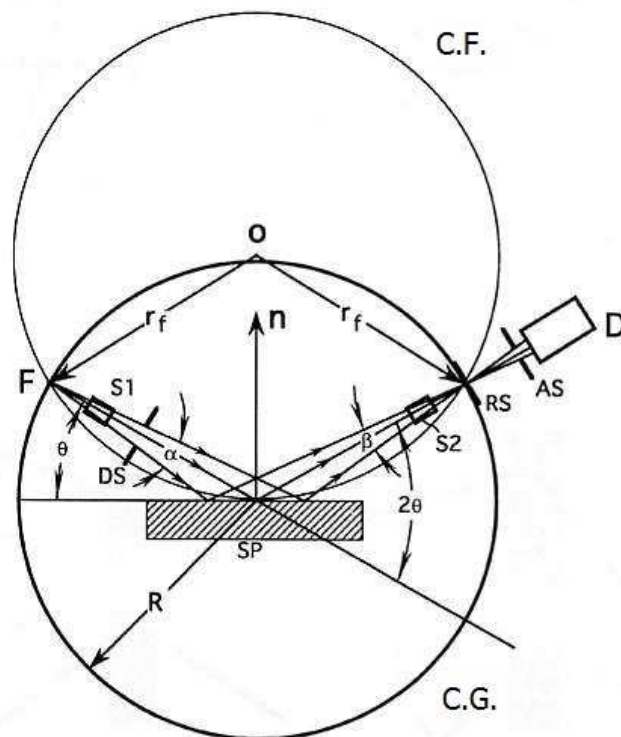


Fig. 3.4.1 Diffrattometro con geometria Bragg-Brentano in riflessione. Immagine modificata da Jenkins R., Snyder R.L., 1996. Legenda: C.F.: cerchio di focalizzazione; C.G.: cerchio goniometrico; F: sorgente di raggi X; D: Detector; SP: porta campione. Ottiche: DS: fenditura di divergenza, S1: fenditura *soller* primaria, S2: fenditura *soller* secondaria, RS: fenditura di focalizzazione, AS: fenditura di *antiscattering*.

L'analisi quantitativa

L'analisi quantitativa delle fasi (QPA) tramite diffrazione dei raggi X da materiali policristallini, detta anche analisi modale, costituisce una delle applicazioni di maggiore interesse in molti settori, sia accademici (chimica, fisica della materia, scienze della terra, scienze dei materiali) che industriali (ceramica, pigmenti, cementi, acciai, farmaci) che legati alla sicurezza del lavoro ed alla salute umana (e.g. asbesti, silice respirabile).

L'idea di utilizzare l'analisi diffrattometrica, non solo per l'identificazione, ma anche per l'analisi quantitativa delle fasi cristalline, nasce insieme alla scoperta della diffrazione dei raggi X da parte di Max von Laue nel 1912. Tra il 1925 ed il 1945, si ebbero le prime applicazioni su ceramici, acciai, polveri di miniera e quarzo in rocce, tramite l'uso di lastre fotografiche. Lo sviluppo del diffrattometro con contatore (di

Parrish), a partire dal 1945, prepara la strada alla prima trattazione teorica di Alexander e Klug nel 1948 (Alexander L.E., Klug H.P. 1948), integrata nel testo degli stessi autori del 1974 (Klug H.P., Alexander L.E. 1974) che rappresenta tuttora un valido riferimento per i metodi basati sulle intensità di picco (*line intensities*). Dal 1948 al 1987 si assiste ad una grande diffusione di questi metodi fino all'applicazione del metodo Rietveld per la QPA da parte di Hill e Howard nel 1987 (Hill R. J., Howard C. J. 1987). Dall'inizio degli anni '90, fino ad oggi, l'analisi quantitativa tramite il metodo Rietveld acquista grande popolarità e riceve un notevole impulso sia sul fronte metodologico sia su quello applicativo. Tra il 2001 e il 2002, sono stati pubblicati i risultati di un Round Robin (QPA-RR) organizzato dalla Commission on Powder Diffraction (CPD) della IUCr che documentano l'attuale sviluppo della QPA tramite diffrazione, con metodi basati sia sulle intensità di picco che Rietveld (Madsen I.C. *et al.* 2001, Scarlett N.V.Y. *et al.* 2002).

Il metodo Rietveld, proposto da Hugo Rietveld nel 1969, consiste nella determinazione di un modello fisico matematico dell'intero pattern di diffrazione da polveri, da confrontare con il pattern misurato, con l'obiettivo di affinare le strutture cristalline. Il metodo Rietveld, rientra nella categoria *Whole Powder Profile (o Pattern) Fitting* (WPPF), poiché si basa sulla costruzione di un modello dell'intero pattern di diffrazione di un materiale policristallino e successiva ottimizzazione dei parametri del modello, mediante l'applicazione di algoritmi matematici, che minimizzano le differenze con il corrispondente pattern sperimentale. Per la trattazione matematica dettagliata si veda l'Appendice.

Parametri sperimentali e metodologie d'indagine

Le misure in diffrazione da polveri sono state eseguite utilizzando un diffrattometro Panalytical X'PertPro in geometria Bragg - Brentano.

I dettagli sperimentali sono riportati in tabella 3.1.

Diffrattometro	Goniometro	0-2 θ , raggio 240 mm
	Sorgente	Cu K α 1,2 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)
	Generatore	40 mA, 40 kV
Ottiche Incidenti	Slitte divergenti	0.25 ° fisse
	Slitte antiscatter	0,5 ° fisse
	Slitte soller	0.04 radianti
Ottiche riceventi	Monocromatore	Filtro al Nickel
	Slitte soller	0.04 radianti
	Detector	X'Celerator
Scansione	Range Angolare	3-80 °2 θ
	Step	0.026 °2 θ
	Temperatura	25 °C

Tabella 3.1: Parametri strumentali utilizzati per le analisi in XRPD dei campioni di Torba.

I diffratogrammi acquisiti sono stati elaborati con il software High Score Plus 3.0 (PANalytical) per l'analisi qualitativa, sfruttando il database ICDD (International Center for Diffraction Data), e con il software Topas 2.1 per l'analisi quantitativa delle fasi con il metodo Rietveld.

I parametri attivati durante il raffinamento strutturale sono:

- background con polinomiali tipo Chebychev di ordine 12;
- correzione per il *sample displacement*;
- parametri di cella, *crystal size* Lorentziana e *scale factor* delle fasi cristalline (le coordinate atomiche e i parametri termici non sono stati modificati);
- orientazione preferenziale (PO) con la funzione *March-Dollase*.

3.5. Microscopio elettronico a scansione con spettrometro a dispersione di energia (SEM-EDS)

L'analisi al microscopio elettronico a scansione, nella caratterizzazione delle malte, permette di determinare il tenore d'idraulicità delle stesse mediante la stima semiquantitativa delle frazioni in peso degli ossidi di calcio, magnesio, silicio, alluminio e ferro e di individuare indirettamente, mediante microanalisi chimica, le fasi non rilevabili dalla diffrazione, quali ad esempio le fasi amorfe.

L'indice di idraulicità (HI) di Boynton (Boynton R.S. 1966) è definito dalla seguente equazione:

$$HI = (Al_2O_3 + Fe_2O_3 + SiO_2) / (CaO + MgO) \quad (3.5)$$

Tale valore fornisce una stima dell'idraulicità della calce usata per la produzione della malta in esame e, quando applicato ai *lump* presenti nella matrice legante, può definire l'indice di purezza della pietra utilizzata per la produzione della calce (Charola A.E., Henriques F.M.A. 2000).

Apparato strumentale

Il microscopio elettronico a scansione viene utilizzato, principalmente, per l'acquisizione di immagini ai fini dello studio morfologico e composizionale dei materiali in esame; per produrre le immagini il fascio elettronico esegue una scansione sul campione in studio.

Ai fini dell'ottenimento dell'immagine, il SEM sfrutta principalmente gli elettroni secondari e gli elettroni backscattered (SE e BSE, che verranno descritti successivamente), i quali vengono raccolti da specifici detector e producono delle immagini su uno schermo. Inoltre, ai SEM possono essere applicati degli spettrometri, a dispersione di energia (EDS) o a lunghezza d'onda (WDS), per rilevare le emissioni X caratteristiche degli elementi costituenti i materiali in esame e consentire pertanto l'esecuzione di microanalisi chimiche.

La sorgente del fascio elettronico è costituita da un filamento di tungsteno o da un cristallo di esaboruro di lantanio (LaB₆); gli elettroni, vengono prodotti per effetto termoionico e accelerati all'interno di una colonna, operante ad elevate differenze di potenziale (fino a 40 KV) tra il catodo (la sorgente) e l'anodo (il campione). L'utilizzo

del LaB_6 permette di ottenere un fascio elettronico più intenso rispetto a quello prodotto dal filamento di tungsteno, e quindi di operare con un fascio di diametro minore (fino a 10 nm), per raggiungere una maggiore risoluzione spaziale dell'immagine.

Il SEM è generalmente dotato di uno spettrometro, più comunemente a dispersione di energia (EDS), che permette di eseguire la microanalisi elementare del campione in studio. L'analisi spettroscopica sfrutta l'emissione dei raggi X prodotti dalla collisione del fascio elettronico con la superficie del campione. Gli elettroni incidenti sul campione generano una lacuna negli orbitali più interni, per cui si avrà un salto energetico degli elettroni dagli orbitali più esterni, e l'emissione di fotoni X caratteristici. Il detector, che costituisce l'EDS, è posto a un angolo ottimale rispetto al fascio elettronico incidente in modo da ricevere la radiazione uscente dal campione, la quale viene trasformata in impulsi elettrici in modo proporzionale all'energia dei fotoni X misurati.

L'interazione tra il fascio di elettroni primari e il campione causa degli effetti in funzione della profondità cui essi avvengono (si veda Fig. 3.5.1, modificata da Reed S. J. B. 2005).

Negli strati più superficiali del campione, gli atomi, eccitati dal fascio, possono emettere elettroni con energie caratteristiche in funzione del tipo di atomo coinvolto (generalmente comprese tra 0 e 3 keV). Tale fenomeno, denominato “effetto Auger”, può essere sfruttato per determinare gli elementi presenti nel campione, raramente usato nell'analisi al SEM.

Gli elettroni secondari (SE), originariamente appartenenti al campione stesso, sono espulsi dai primi nanometri della sua superficie, come risultato del bombardamento elettronico. Il numero di SE emessi, la cui energia è minore di 50 eV, dipende dall'“effetto *edge*” (spigolo) e non dal numero atomico degli elementi che costituiscono il campione. Questo effetto permette di ottenere immagini con ampia profondità di campo, grazie agli SE espulsi in prossimità degli spigoli che il fascio incontra sul campione e che appaiono più chiari. Le immagini, quindi, non risentono del contrasto chimico, e hanno una risoluzione spaziale che può raggiungere i 10 nm.

Gli elettroni backscattered (BSE), o retrodiffusi, provengono da profondità superiori rispetto ai SE e appartengono al fascio incidente; la loro energia è di poco inferiore a

quella degli elettroni primari della sorgente. La frazione di elettroni che esce dal campione, dopo l'interazione con esso, dipende fortemente dal numero atomico medio del campione; tale dipendenza, è dovuta alla deflessione degli elettroni all'interno del campione, che è maggiore per composti con elevato numero atomico. L'utilizzo dei BSE è molto importante, poiché permettono di evidenziare variazioni composizionali che potranno essere analizzate chimicamente mediante la microanalisi EDS. Il contrasto composizionale è rappresentato con diversi toni di grigio, le porzioni più chiare dell'immagine indicano la presenza di elementi con maggior numero atomico, rispetto a quelle più scure.

Contemporaneamente alle tecniche appena descritte (SE e BSE), il campione, colpito dagli elettroni a elevata energia, può originare la diffrazione elettronica (EBSD), se è costituito da materiale cristallino. L'EBSD, prodotta dai BSE, è un fenomeno d'interazione elastica, poiché non si ha alcuna dissipazione di energia, e può fornire informazioni sull'orientazione dei piani reticolari e del singolo granulo all'interno di un campione (Reed S. J. B. 2005).

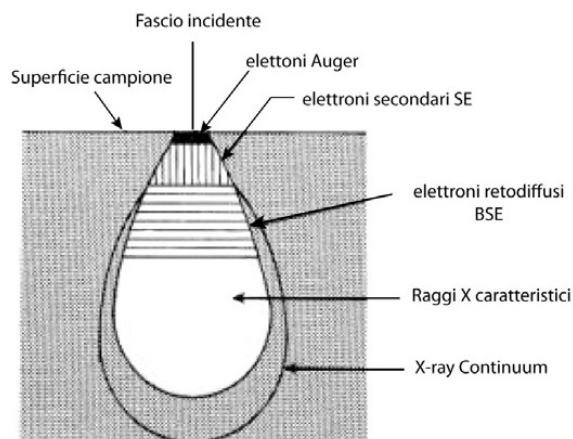


Fig. 3.5.1: Immagine che rappresenta la porzione di volume del campione in cui avviene l'interazione con il fascio incidente. Sono indicate le aree nelle quali vengono prodotti gli effetti (BSE, SE, Auger, EBSD) prodotti dall'interazione tra il fascio elettronico e il campione (modificata da Reed S. J. B. 2005).

Parametri sperimentali e metodologie d'indagine

Il SEM utilizzato nelle analisi dei campioni di malta di Torba è un CAMSCAN MX2500 in dotazione presso il Dipartimento di Geoscienze, equipaggiato con catodo di

esaboruro di lantanio (LaB₆). Le analisi in spettroscopia X, sono state effettuate con lo spettrometro EDS di cui è dotato lo strumento.

L'interpretazione qualitativa degli spettri di fluorescenza e la stima semiquantitativa delle percentuali in peso degli ossidi sono state eseguite mediante il software dedicato SEMQuant Phizaf.

Per quanto riguarda la sorgente utilizzata, l'ingrandimento, la risoluzione e il numero di immagini acquisite per ogni campione si veda tabella 3.2.

Caratteristiche SEM	sorgente elettroni	W, LaB ₆
	risoluzione	3.5 nm (W), 2.5 nm (LaB ₆), 1.5 nm (TFE)
	range voltaggio	500 V - 40 KV
	range Zoom	3 - 6·10 ⁵ x
	risoluzione immagine digitale	fino a 2560 x 2048 pixels
Setup strumentale	sorgente elettroni	LaB ₆
	Zoom	100 x
	Settaggio	20 kV
	Working distance	25 mm
	risoluzione immagine acquisite	2560 x 2048 pixels (1 pixel = 0.5 µm)
	immagini per campione	In media 15-20

Tabella 3.2: caratteristiche del SEM utilizzato e set-up strumentale applicato.

3.6. Spettrometria di massa isotopica (IR-MS)

La spettrometria di massa isotopica permette di determinare il rapporto tra gli isotopi stabili di un elemento sfruttando la differenza tra la loro massa.

Lo strumento utilizzato è lo spettrometro di massa Thermo Scientific Delta V Advantage del Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova.

L'apparato strumentale

Lo spettrometro di massa Delta V è costituito da tre parti fondamentali: la sorgente di ioni che permette la ionizzazione del campione in studio, l'analizzatore di massa e il contatore di ioni.

I campioni, prima dell'analisi, vengono pesati in una bilancia tecnica e posti in provette chiuse ermeticamente (vials). La reazione di acidificazione, con una soluzione concentrata di acido ortofosforico (H_3PO_4), che avviene a 70°C , sviluppa CO_2 per decomposizione dei carbonati che costituiscono il campione.

La fase gassosa prodotta dalla reazione con l'acido all'interno della camera di ionizzazione, interagisce con un filamento incandescente di tungsteno generando un fascio di ioni, che viene accelerato da una differenza di potenziale.

Gli ioni, una volta accelerati, vengono deviati da un campo magnetico in base al proprio rapporto massa/carica e poi quantificati dai detector come impulsi elettrici.

Lo strumento è interfacciato ad una periferica Gas Bench II, che permette l'analisi gas cromatografica ad alta precisione del rapporto isotopico determinato nel cosiddetto *headspace*, cioè sul volume di gas (CO_2) presente nella parte sommitale della provetta.

Lo strumento è calibrato con lo standard internazionale Vienna Pee-Dee Belemnite (VPDB), e si utilizzano diversi standard interni tra cui il marmo di Carrara con $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -2.20\text{‰}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 1.95\text{‰}$. La riproducibilità a lungo termine di queste analisi, misurata sugli standard interni, è migliore dello 0,1 ‰ (1σ) per carbonio e ossigeno. (Dal Corso J. *et al.* 2015; Lazzati M. 2004)

Metodologie d'indagine

Le analisi sono state eseguite sui campioni di legante e sui lump prelevati dai campioni di malta selezionati manualmente allo stereomicroscopio, e sui separati gravimetrici, cioè sulle frazioni di campione ottenuti dalla procedura di separazione del legante.

Per l'interpretazione dei dati ottenuti si fa riferimento agli studi di Pachiaudi *et al.* (1986), Kosednar-Legenstein *et al.* (2008) e Dotsika *et al.* (2009), descritti brevemente in questo capitolo.

Dagli studi condotti da Kosednar-Legenstein *et al.* (2008), i rapporti isotopici $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ di un campione di legante formato dalla reazione di carbonatazione per assorbimento diretto della CO_2 atmosferica, in ambiente basico ($\text{pH} > 11$), sono $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -25\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -20\text{‰}$ (valore ideale: punto CLI, Calcite del Legante Ideale in Fig. 3.6.1, modificata da Kosednar-Legenstein *et al.* 2008); secondo Pachiaudi *et al.* (1986) il $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ corrisponde a $-20,7\text{‰}$. I valori indicati nei due lavori sopracitati dipendono dal frazionamento degli isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio durante la formazione della calcite.

I rapporti isotopici del carbonio e dell'ossigeno misurati sulle malte dipendono dal contenuto isotopico della CO_2 atmosferica e dell'acqua presenti durante la reazione di carbonatazione, ma anche dalle altre componenti che costituiscono la malta, come per esempio l'aggregato carbonatico (Pachiaudi *et al.* 1986).

Il valore $\delta^{13}\text{C}$ della frazione di legante è indicativo della purezza del legante, cioè della sua natura antropogenica (van Strydonck *et al.* 1989, Dotsika *et al.* 2009, Kosednar-Legenstein *et al.* 2008, Marzaioli *et al.* 2011). Infatti, la variazione dal valore ideale di $\delta^{13}\text{C}$, verso valori positivi o negativi, indica la presenza di contaminanti (carbonato geologico, fasi argillose che hanno assorbito CO_2 atmosferica attuale, etc.) che più falsare i risultati della datazione ^{14}C .

Il valore isotopico della frazione legante della malta dipende principalmente dalla composizione isotopica della CO_2 atmosferica e dell'acqua, dal grado di equilibrio isotopico raggiunto e dal frazionamento isotopico dei componenti ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$). Idealmente, quindi, il carbonato formatosi durante il processo di carbonatazione della malte presenta un valore $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -25\text{‰}$ (Kosednar-Legenstein *et al.* 2008) o $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -20,7\text{‰}$ (Pachiaudi *et al.* 1986).

La presenza di un aggregato carbonatico o di relitti di calcinazione determina uno spostamento del $\delta^{13}\text{C}$ verso valori più positivi.

Nel grafico sottostante (Fig. 3.6.1) sono riportati le variazioni dei rapporti correlati alle condizioni di formazione della calcite. La variazione dei valori isotopici secondo le rette

1, 2, 3, 4 indicano diverse tipologie di contaminanti presenti nel campione. La Retta 1 indica un legante contaminato dalla presenza di calcare; la retta 2 indica contaminazione che dipende dalla fonte primaria di acqua o dall'alterazione dovuta all'interazione del legante con acqua meteoriche; la retta 3 indica la variazione dovuta alla fonte primaria di CO₂ o all'alterazione del legante per via biogenica; la retta 4 indica una variazione dovuta alla fonte primaria di CO₂ e di acqua. Le aree A, B, C e D vengono spiegate nel testo sottostante.

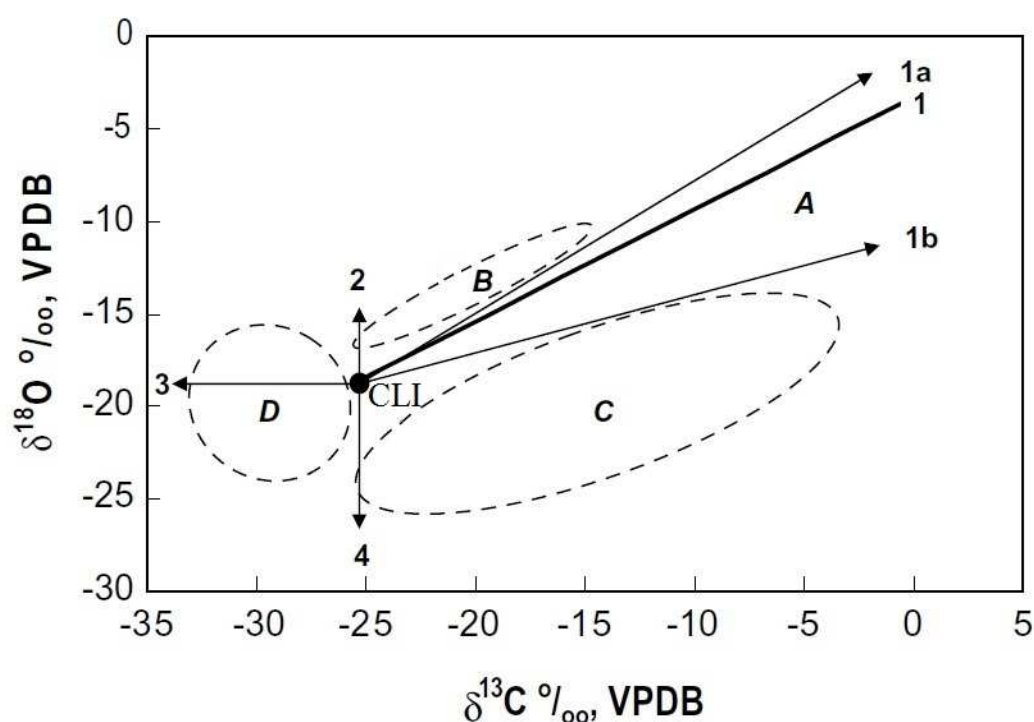


Fig. 3.6.1: Diagramma dei rapporti isotopici di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ di un legante carbonatico di una malta storica e delle possibili contaminazioni. Il punto CLI, Calcite del Legante Ideale, rappresenta il punto ideale ($\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -20\text{‰}$, immagine modificata da Kosednar-Legenstein *et al.* 2008).

I leganti caratterizzati da un rapporto isotopico che si discosta dal punto ideale CLI (Fig. 3.6.1) seguendo l'andamento della retta 1 nell'area A (Fig. 3.6.1) presentano una contaminazione di calcare geologico ($\delta^{13}\text{C}$ circa 0‰, Dotsika *et al.* 2009). I leganti presentano un arricchimento in ^{13}C , e quindi un valore di $\delta^{13}\text{C}$ più positivo, per la presenza di residui della cottura della pietra da calce (area compresa tra la retta 1 e la

retta 1a) oppure per contaminazione di aggregato carbonatico (area compresa tra la retta 1 e la retta 1b, Kosednar-Legenstein *et al.* 2008).

I leganti che presentano una composizione isotopica che ricade nell'area B del grafico sopraindicato (Fig. 3.6.1) presentano una contaminazione che dipende dal frazionamento dell'ossigeno. Il $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua, che interagisce durante o dopo la carbonatazione della calce, influenza in modo significativo il contenuto isotopico della calcite. La composizione isotopica della calcite antropogenica avrà valori $\delta^{18}\text{O}$ più positivi a causa dell'impoverimento di ^{16}O per evaporazione dell'acqua durante la carbonatazione o per alterazione da acque meteoriche (i cui valori seguono l'andamento della retta 2 (Fig. 3.6.1).

La retta 3 (Fig. 3.6.1) indica la variazione di $\delta^{13}\text{C}$ rispetto al valore ideale (Kosednar-Legenstein *et al.* 2008) dovuto alle fonti primarie di CO_2 (dalla combustione di combustibili fossili e carbone o da carbonio organico proveniente dal suolo) o per alterazione della calcite antropogenica per via biogenica. La composizione isotopica della calcite antropogenica, quindi, si sposta verso valori più negativi di $\delta^{13}\text{C}$ ed è compresa nell'area D (Fig. 3.6.1).

La retta 4 (Fig. 3.6.1) indica la variazione del rapporto isotopico dell'ossigeno, verso valori più negativi rispetto alla composizione isotopica di CLI (Fig. 3.6.1), a causa di fonti primarie di CO_2 e di H_2O , per condensazione di acqua primaria evaporata, fenomeno che causa un arricchimento di ^{16}O rispetto al ^{18}O , oppure per interazione di acqua con rapporto isotopico più negativo. L'area C (Fig. 3.6.1) comprende i valori di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ relativi a calcite antropogenica che ha subito dissoluzione in acqua di poro e ricristallizzazione o che ha interagito con CO_2 atmosferica o biogenica; nel primo caso il $\delta^{13}\text{C}$ sarà spostato verso valori più positivi, mentre nel secondo assume valori più negativi, poiché la CO_2 di origine biologica è arricchita degli isotopi più leggeri.

3.7. Spettrometria di massa con acceleratore (AMS)

La spettrometria di massa con acceleratore permette di datare materiali contenenti radiocarbonio con età massima di 60.000 anni. L'analisi AMS fornisce il rapporto $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ (frazione di ^{14}C nel campione) necessario al calcolo dell'età radiocarbonica (espressa in anni *Before Present*) e, quindi all'età calibrata (in a.C./d.C.).

Le datazioni ^{14}C sono state eseguite mediante spettrometria di massa ultrasensibile con acceleratore TandemNEC da 3MV al terminale, presso il laboratorio CIRCE della Seconda - Università di Napoli.

Protocollo di preparazione del campione

L'analisi AMS viene eseguita sui campioni grafitizzati; la frazione carbonatica viene convertita in anidride carbonica e successivamente convertita in grafite mediante un catalizzatore metallico.

Secondo il protocollo di preparazione del campione in uso al laboratorio CIRCE, sono necessari tra i 10 e i 30 mg di legante precedentemente trattato mediante separazione gravimetrica al fine di ottenere una datazione attendibile.

La procedura consiste in una preliminare digestione acida dei carbonati che permette di estrarre la CO_2 prodotta dalla reazione di decomposizione dei carbonati. Il campione viene posto in appositi contenitori collegati a una linea ad alto vuoto, per evitare la contaminazione di CO_2 atmosferica, e vengono aggiunti 3 ml di acido ortofosforico H_3PO_3 (85%) ogni 10-15 mg di campione. I campioni vengono successivamente posti in stufa a 80°C per due ore.

La CO_2 prodotta viene purificata in una linea criogenica mediante azoto liquido, contenuto in un dewar resistente alle basse temperature. La CO_2 viene trasferita in un tubo di pyrex contenente polvere di zinco (35-40 mg), idruro di titanio (TiH_2 , 10-15 mg) e una provetta contenente ferro (1-1,5 mg), e ridotta a grafite in muffola a 560°C per 8 ore.

Il valore di pressione della CO_2 , misurato all'interno della "camera di reazione" e tarato tramite standard certificati IAEA, è indicativo della quantità di carbonio che verrà grafitizzato (350 mbar corrisponde a 1mg di carbonio). Per ottenere una misura precisa

e attendibile occorre che la pressione sia maggiore di 180 mbar (0.5 mg), le condizioni ottimali vengono raggiunte a pressione di 500-1000 mbar (Terrasi *et al.* 2008).

I campioni grafitizzati vengono pressati in un catodo di alluminio e inseriti in un supporto rotante avente una capienza di 40 campioni. Oltre ai campioni da analizzare, “incogniti”, vengono inseriti anche il “bianco” e gli standard. Il supporto viene inserito nella sorgente dell'AMS e si procede con la misura (Passariello I. *et al.* 2007; Marzaioli F. *et al.* 2008; Terrasi F. *et al.* 2008).

L'apparato strumentale

Il sistema per l'analisi in AMS è costituito principalmente da uno ionizzatore, due spettrometri di massa e, soprattutto, un acceleratore *tandem* ad alta energia, che raggiunge tensioni da 0,5 a 5 milioni di Volt (Fig. 3.7.1, immagine modificata da De Cesare M. *et al.* 2010).

La tensione impiegata gioca un ruolo fondamentale nell'analisi AMS e la differenza dalla spettrometria di massa (MS): essa permette l'eliminazione delle impurezze molecolari e, quindi, una diminuzione del “rumore di fondo”, con conseguente aumento della sensibilità.

La presenza, anche in quantità infinitesime, di specie molecolari con massa 14 potrebbero obliterare il segnale relativo al ^{14}C , che è presente in frazione minima rispetto agli altri due isotopi del carbonio (il rapporto tra ^{14}C e ^{12}C è di circa $1 \cdot 10^{-12}$ per un materiale moderno, inferiore per quello antico a causa del decadimento radioattivo).

Il campione grafitizzato, cioè ridotto a pura grafite, viene posto sotto un fascio di ioni di cesio positivi (*ion source* in Fig. 3.7.1); l'interazione tra campione e fascio produce atomi di carbonio ionizzati negativamente. Questi ioni passano attraverso lo spettrometro di massa a bassa energia (*injection magnet* in Fig. 3.7.1) che seleziona il ^{12}C ed il ^{13}C , e misura il loro rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, fornendo i dati per il calcolo del $\delta^{13}\text{C}$ necessario alla correzione del frazionamento isotopico. Nell'analisi spettrometrica della massa, le particelle in movimento sottoposte a un campo magnetico vengono deviate dal proprio percorso a seconda della loro massa. Le particelle più pesanti (^{14}C), a parità di velocità, subiscono una deviazione minore di quelle più leggere (^{12}C , ^{13}C).

Gli atomi di carbonio ionizzati (di massa 13 e 14) passano attraverso i dispositivi di focalizzazione e un magnete prima di raggiungere l'acceleratore *tandem*. Le particelle di

massa 13 sono costituite essenzialmente da $^{13}\text{C}^-$, essendo tale isotopo relativamente abbondante, mentre le particelle di massa 14 contengono, in quantità confrontabili tra loro, $^{14}\text{C}^-$, $^{13}\text{CH}^-$ e $^{12}\text{CH}_2^-$ (presenti come impurità).

Gli ioni negativi vengono quindi accelerati verso il centro dell'acceleratore *tandem* (Fig. 3.7.1) e, successivamente, verso il terminale positivo da una differenza di tensione di 2 MeV. In questa fase gli atomi con carica negativa, essendo instabili, vengono privati degli elettroni passando attraverso lo *stripper* (tubo contenente gas inerte in Fig. 3.7.1) e convertiti in ioni a carica positiva. All'uscita dall'acceleratore gli ioni vengono analizzati da uno spettrometro di massa operante ad alta energia (*analyzing magnet* in Fig. 3.7.1) che misura il ^{13}C , il quale funziona da "standard interno" e permette di normalizzare le misure in funzione dell'efficienza di conteggio. Le particelle di massa 14 vengono poi "filtrate" magneticamente ed elettrostaticamente (*switching magnet* in Fig. 3.7.1) per eliminare eventuali particelle con un rapporto carica/massa identico a quello del ^{14}C . Infine, il ^{14}C viene contato da un rivelatore, *detector* in Fig. 3.7.1 (Tuniz C. 1998; Litherland A. 1987).

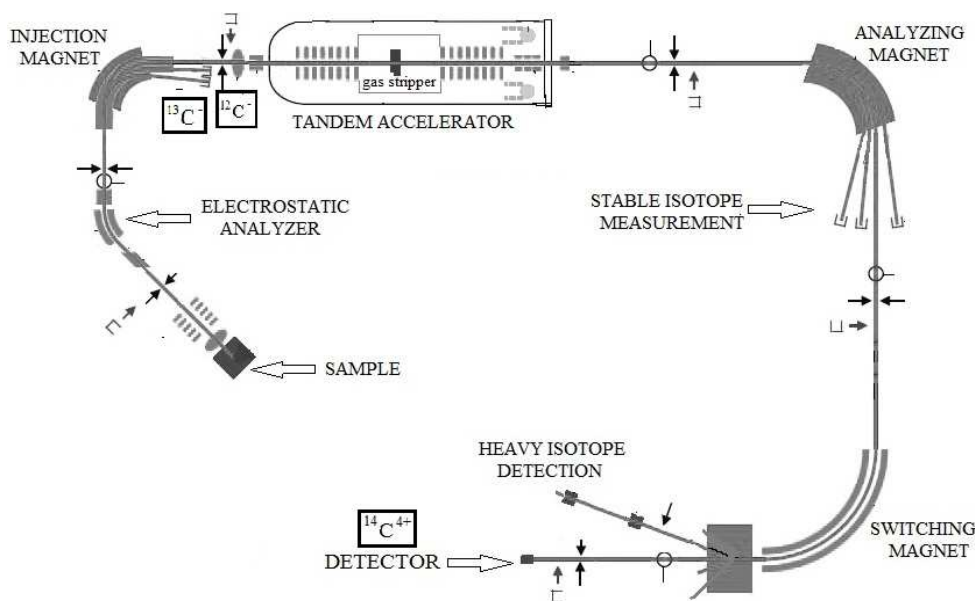


Fig. 3.7.1: Schema dello spettrometro di massa con acceleratore presente nel laboratorio CIRCE (immagine modificata da De Cesare M. *et al.* 2010). Gli elementi che costituiscono l'AMS sono: la sorgente di ioni (*ion source*), lo spettrometro di massa a bassa energia (*injection magnet*), l'acceleratore *tandem*, lo *stripper* (tubo contenente gas inerte), spettrometro di massa operante ad alta energia

(*analyzing magnet*), un sistema di magneti per filtrare gli ioni provenienti dallo spettrometro di massa operante ad alta energia (*switching magnet*) e un rivelatore (*detector*)

Calibrazione dei risultati

La misura del rapporto isotopico $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ dell'analisi AMS viene espressa in anni BP (*Before Present*) a partire dal 1950, che indica l'età radiocarbonica (età RC) o la "data radiocarbonica convenzionale", cioè corretta per il frazionamento isotopico ($\delta^{13}\text{C}$) ma non calibrata.

I risultati dell'AMS vengono calibrati attraverso il software Calib 7.0 e diagrammati in un grafico che riporta in ordinata la RC age, mentre in ascissa l'età calibrata.

La curva di calibrazione permette di calibrare l'età RC mediante proiezione ottenendo un intervallo di età calibrata (a partire da 50.000 anni fa) espressa in anni a.C. o d.C. Questa curva è costruita su dati aggiornati periodicamente e disponibili in un database (INTCAL13) costituito dalle datazioni radiocarboniche di reperti di età nota basata su altri metodi di datazione assoluta (anelli di accrescimento di alberi per gli anni più recenti, varve, coralli, etc.).

I risultati della datazione vengono riportati in due tabelle: la prima contiene i valori il valore $\delta^{13}\text{C}$ e l'età RC a cui è attribuita l'incertezza dell'errore di misura, mentre, la seconda contiene i dati risultanti della calibrazione, cioè gli intervalli di età calibrata e i rispettivi livelli di confidenza (1σ e 2σ) calcolati secondo la distribuzione normale, o gaussiana.

L'andamento della curva di calibrazione influenza la precisione dei risultati, poiché essa è caratterizzata da una pendenza variabile. La presenza di massimi e minimi nell'intervallo relativo all'età RC dà luogo a intervalli multipli di età calibrata. Questo effetto è particolarmente frequente per reperti risalenti agli ultimi 250-300 anni, poiché dall'inizio dell'era industriale (1650) l'immissione in atmosfera di grandi quantità di CO_2 fossile ha dato luogo al cosiddetto "effetto Suess", con molte oscillazioni nella curva di calibrazione.

3.8. Preparazione dei campioni

3.8.1. Preparazione delle sezioni sottili per analisi in microscopia ottica (OM-TL) ed elettronica (SEM-EDS)

I campioni, preparati presso il laboratorio di sezioni sottili del Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova, sono stati opportunamente tagliati con una troncatrice munita di disco diamantato a corona continua raffreddata ad acqua. Le sezioni così ottenute sono state consolidate a vuoto in miscela di resina epossidica (araldite) e indurente e poi incollate su vetrini smerigliati. Dopo l'asciugatura, si è operato il retrotaglio della sezione per mezzo di una troncatrice Petrothin, la quale ha permesso di ridurre lo spessore a circa 100 μm . In seguito è stata effettuata la finitura, ottenuta tramite apposite macchine, dette lappatrici, fino all'ottenimento di una sezione di 30 μm , spessore indispensabile per l'osservazione al microscopio ottico. Le sezioni così realizzate sono state pulite con ultrasuoni e fatte asciugare, per procedere con la lucidatura finale.

Per l'osservazione in microscopia elettronica (SEM-EDS), le sezioni hanno subito la metallizzazione tramite l'applicazione di uno strato di grafite, materiale che non interferisce con le analisi ma che rende conduttiva la superficie del campione. In questo modo si provvede all'eliminazione delle cariche residue, che altrimenti si accumulerebbero in prossimità del punto colpito dal fascio elettronico, andando ad interferire con esso.

3.8.2. Macinazione per le analisi diffrattometriche (XRPD)

Analisi dei campioni di malta (bulk)

Per ogni campione di malta è stata selezionata una frazione rappresentativa del campione, comprendendo sia aggregato che legante, che è stata pulita con un bisturi dagli eventuali residui di terra e materiale organico e disgregato grossolanamente con le mani. Si è proceduto quindi a macinare la frazione di malta attraverso un mortaio d'agata dal diametro di circa 10 cm e la polvere prodotta è stata setacciata con un setaccio con maglia da 500 μm . La frazione passante è stata poi macinata ulteriormente attraverso l'utilizzo di un micronizzatore. Il processo di micronizzazione consente di

ottenere una polvere di granulometria omogenea inferiore ai 10 μm . Il micronizzatore utilizzato, McCrone Micronizing Mill, è costituito da un contenitore cilindrico di plastica chiamato giara, al cui interno sono presenti dei cilindretti d'agata impilati verticalmente. Durante il processo di micronizzazione, gli urti tra i cilindretti d'agata prodotti dalle vibrazioni disgregano le particelle del campione.

La procedura di micronizzazione è preceduta dalla fase di pulitura, versando circa 10 ml di acqua distillata all'interno della giara, questa viene fissata al micronizzatore, il quale viene azionato per 1 minuto e mezzo. Successivamente, viene eseguita la fase di "avvinamento", per impedire eventuali contaminazioni tra i diversi campioni. Tale procedura, consiste nell'aggiunta di 10 ml di etanolo e di una piccola quantità di campione e l'azionamento del micronizzatore per 1 minuto e mezzo. Il terzo step, invece, costituisce la vera e propria micronizzazione della polvere, aggiungendo il restante campione ad ulteriori 10 ml di etanolo. Il micronizzatore viene azionato per 10 minuti, al termine dei quali, il campione in soluzione viene posto su un vetrino ad orologio ad essiccare sotto cappa aspirante per 24 ore (Fig. 3.8.1).

Dopo l'essicazione, le polveri ottenute sono state pesate (circa 1,6 g) e ad esse è stato aggiunto il 20% in peso (circa 0,4 g) di zincite (ZnO), scelta come standard interno. Per le misure al diffrattometro i campioni sono stati montati su dei portacampioni piatti con la tecnica del retrocaricamento al fine di diminuire la tendenza dei cristalliti a disporsi secondo determinati piani ed evitare quindi l'effetto di orientazione preferenziale (Fig. 3.8.2).



Fig. 3.8.1: Campioni micronizzati posti sotto cappa per la fase di essiccamento.



Fig. 3.8.2: Campione caricato su un portacampioni piatto per l'analisi XRPD.

Analisi dei campioni di sabbia

Per la preparazione dei campioni dei tre campioni di sabbia (TOR-S1, TOR-S2, TOR-S3) è stato seguito lo stesso procedimento per la preparazione dei campioni di malta, riportato in precedenza.

Analisi dei *lump* e del legante.

Dai campioni di malta sono state campionate 6 porzioni di legante e 12 *lump*.

Il legante, posto sotto stereomicroscopio, è stato attentamente pulito da terra e materiale organico e separato dall'aggregato. Con estrema attenzione sono stati campionati anche i *lump*, i quali sono stati puliti e separati dal legante circostante sotto stereomicroscopio mediante l'uso di una pinzetta e di un bisturi. Si sono generalmente selezionati *lump* di forma tondeggianti, di dimensione compresa tra i 3 e i 6 mm, di colore tendenzialmente bianco e spesso contenenti piccole inclusioni.

In seguito alla selezione dei campioni, essi sono stati macinati utilizzando un mortaio d'agata dal diametro di circa 4 cm. La polvere ottenuta è stata caricata su dei portacampioni detti "zero background", specifici per casi in cui si disponga di poco campione. Il caricamento del campione è stato eseguito ponendo al centro del portacampioni la polvere e facendo una leggera pressione con un vetrino smerigliato. Il portacampione viene, infine, fissato su un supporto con della plastilina.

4. Risultati della caratterizzazione delle malte

4.1. Analisi macroscopica

I campioni di malta provenienti dal sito archeologico di Torba presentano caratteristiche strutturali e composizionali tendenzialmente omogenee.

I materiali sono generalmente caratterizzati da colore di massa tra il grigio aranciato (10YR 7/4, Fig. 4.1.1) e il grigio aranciato rosato (5Y 8/4, Fig. 4.1.3) e, solo in pochi casi, la malta è più chiara, tendente al grigio giallastro (5Y 8/1, Fig. 4.1.2).

Le malte in studio sono caratterizzate da una scarsa coesione e dalla presenza diffusa di un aggregato tra grossolano (Fig. 4.1.1 e 2.4.3) e fine (Fig. 4.1.2).



Fig. 4.1.1: Immagine allo stereomicroscopio, malte di colore grigio aranciato, aspetto dimensionale conglomeratico grossolano, campione TOR-3.



Fig. 4.1.2: Immagine allo stereomicroscopio, malte di colore grigio giallastro, aspetto dimensionale conglomeratico fine, campione TOR-4.



Fig. 4.1.3: Immagine allo stereomicroscopio, malte di colore grigio aranciato rosato, aspetto dimensionale conglomeratico grossolano, campione TOR-5.

4.2. Analisi petrografica

L'analisi petrografica è stata eseguita su 17 malte del complesso di Santa Maria di Torba.

Dal punto di vista microscopico le malte sono caratterizzate da un unico strato in cui la frazione legante presenta una struttura omogenea, tessitura microcristallina e composizione generalmente carbonatica, associata talora ad aliquote di fase argillosa disperse omogeneamente nella matrice. Nel legante di alcuni campioni è possibile osservare calcite secondaria, visibile in corrispondenza dei bordi dei pori (Fig. 4.2.1).

La porosità presente è diffusa su tutti i campioni e si riscontra in forma sferica ed irregolare, morfologia spesso connessa alla presenza di bolle d'aria nell'impasto (Fig. 4.2.4) e, più raramente, come vuoti di forma lineare e allungata dovuti a fenomeni di ritiro in fase di indurimento dell'impasto (Fig. 4.2.3). Generalmente, la percentuale di porosità stimata è compresa tra il 20 e il 30% in volume.

Nella maggior parte dei campioni sono presenti calcinaroli (*lump*), la cui percentuale è stimata tra il 10% e il 20% in volume rispetto al legante; solo in pochi casi essi sono più diffusi (TOR-14 e TOR-17). I *lump* si differenziano per la loro tessitura interna: alcuni sono più compatti (Fig. 4.2.5) mentre altri presentano pori grandi e diffusi (Fig. 4.2.6).

Il rapporto legante/aggregato stimato è attorno a 1:1 (Fig. 4.2.3) nei campioni TOR-1, TOR-3, TOR-5, TOR-13, TOR-14, TOR-18, mentre in altri (TOR-2, TOR-4, TOR-6, TOR-9, TOR-10, TOR-12, TOR-15, TOR-16, TOR-17) il legante è in proporzione minore rispetto all'aggregato, cioè da 1:2 a 1:4 (Fig. 4.2.2).

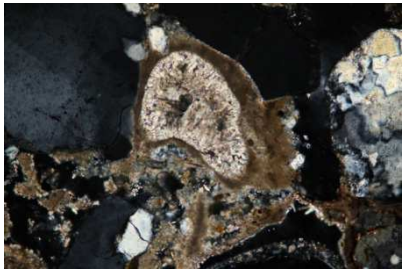


Fig. 4.2.1: Immagine al microscopio ottico di calcite secondaria, campione TOR-6. La base dell'immagine corrisponde a 0,85 mm. (ingrandimento 200X).

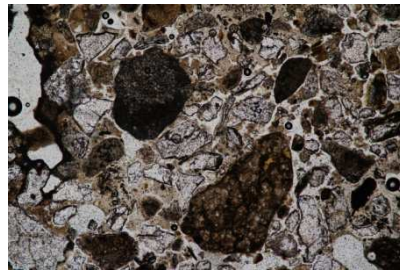


Fig. 4.2.2: Immagine al microscopio ottico di una malta caratterizzata da un rapporto legante/aggregato di 1:2, campione TOR-2. La base dell'immagine corrisponde a 3,4 mm. (ingrandimento 50X).

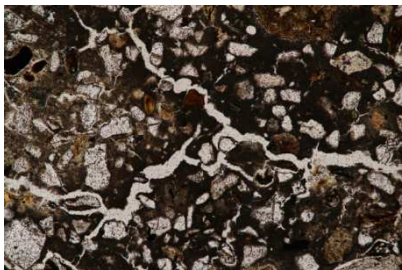


Fig. 4.2.3: Immagine al microscopio ottico di una malta caratterizzata da pori di forma lineare ed allungata e rapporto legante/aggregato di 1:1, campione TOR-3. La base dell'immagine corrisponde a 3,4 mm. (ingrandimento 50X).

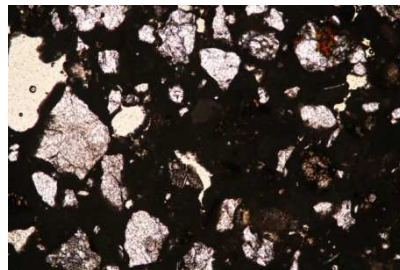


Fig. 4.2.4: Immagine al microscopio ottico di una malta caratterizzata da pori di forma sferica e irregolare, campione TOR-5. La base dell'immagine corrisponde a 3,4 mm. (ingrandimento 50X).

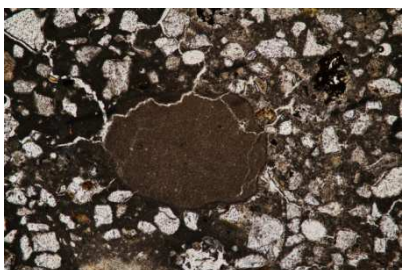


Fig. 4.2.5: Immagine al microscopio ottico di un *lump* compatto, campione TOR-3. La base dell'immagine corrisponde a 3,4 mm. (ingrandimento 50X)

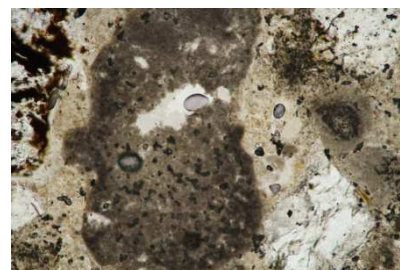


Fig. 4.2.6: Immagine al microscopio ottico di un *lump* poroso, campione TOR-14. La base dell'immagine corrisponde a 0,85 mm. (ingrandimento 200X)

La distribuzione granulometrica dell'aggregato varia da ben selezionata a moderatamente selezionata, tranne in due casi cui dove l'aggregato risulta essere mal classato (TOR-16 e TOR-18). Le dimensioni dell'aggregato variano da campione a campione, la dimensione massima è di circa 5 mm e la dimensione minima di circa 0.1 mm.

I clasti dell'aggregato sono generalmente poco distanti l'uno dall'altro, con una distribuzione di tipo *single spaced* secondo la *coarse/fine related distribution* e, più raramente, in contatto tra loro (distribuzione di tipo *close spaced*). L'aggregato ha una bassa sfericità ed è definito tra sub-angoloso e sub-arrotondato secondo i parametri descritti nella norma 11176 (2006).

Gli aggregati presenti sono generalmente quarzo, feldspati, anfiboli, miche (muscovite e biotite), selce, frammenti di roccia metamorfica come scisti e quarziti. Talvolta, si riconoscono anche argilliti e frammenti di mattone (TOR-18).

L'aggregato carbonatico (Figg. 4.2.7 e 4.3.8) è comunemente costituito da frammenti di calcari micritici in percentuali variabili, più raramente sono presenti dei bioclasti nella matrice. In alcuni campioni, quali TOR-4, TOR-7, TOR-10, TOR-14, TOR-15, gli aggregati carbonatici sono assenti o scarsamente rappresentati.

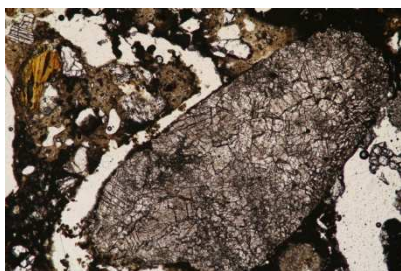


Fig. 4.2.7: Immagine al microscopio ottico di un aggregato carbonatico a nicol paralleli, campione TOR-1. La base dell'immagine corrisponde a 3,4 mm. (ingrandimento 50X).



Fig. 4.2.8: Immagine al microscopio ottico di un aggregato carbonatico a nicol incrociati, campione TOR-1. La base dell'immagine corrisponde a 3,4 mm. (ingrandimento 50X).

4.3. Analisi in catodoluminescenza

4.3.1. Analisi in catodoluminescenza delle malte in sezione sottile

L'analisi in microscopia ottica in catodoluminescenza è stata eseguita su 13 campioni di malta, i quali possono essere suddivisi in tre gruppi (A, B, C) in base ai seguenti parametri:

- luminescenza della matrice;
- presenza di *lump* luminescenti;
- dimensione e distribuzione degli aggregati carbonatici.

Gruppo A: la matrice carbonatica presenta centri di luminescenza diffusi e l'intensità della luminescenza osservata varia da bassa a medio- alta. Come evidenziato nelle figure 4.3.1 e 4.3.2, l'aggregato carbonatico luminescente risulta in alcuni casi di piccole dimensioni e disperso nella matrice (TOR-2, TOR-4, TOR-14, TOR-17), mentre in altri presenta dimensioni maggiori (TOR-1, TOR-12, TOR-13). Il campione TOR-17 è inoltre caratterizzato dalla presenza di *lump* luminescenti (Fig. 4.3.3).

Gruppo B: la matrice dei campioni di questo gruppo presenta pochi centri di luminescenza, i frammenti di aggregati carbonatici luminescenti sono di piccole dimensioni (TOR-3, TOR-5, TOR-16). La luminescenza di questi campioni è bassa.

Nel campione TOR-3, inoltre, si osservano *lump* con bassa luminescenza, caratterizzati dall'assenza di centri di luminescenza evidenti (Fig. 4.3.5).

Gruppo C: i campioni presentano una matrice priva di centri di luminescenza, l'aggregato luminescente è presente in piccole dimensioni (TOR-9, TOR-10). Generalmente la luminescenza di questi campioni è classificata come nulla (Fig. 4.3.4).

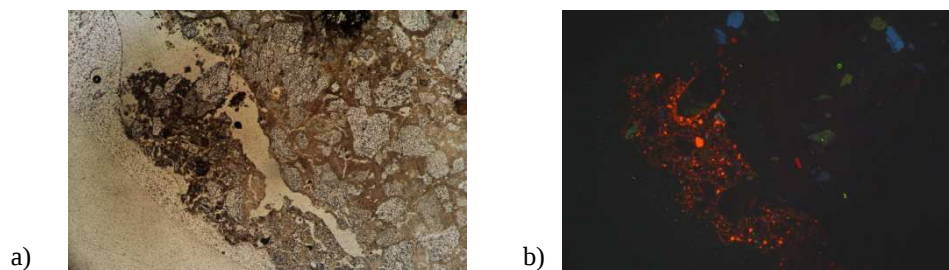


Fig. 4.3.1: Immagine al microscopio ottico in catodoluminescenza di matrice con luminescenza medio-bassa e aggregati carbonatici piccoli e diffusi, campione TOR-4. a) nicol paralleli, b) nicol incrociati. La base dell'immagine corrisponde a 3,55 mm. (ingrandimento 40X).

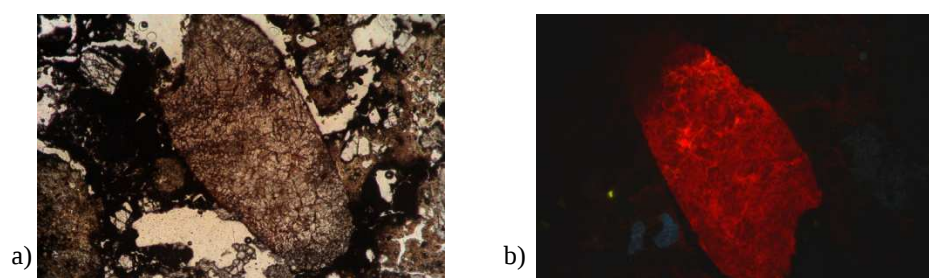


Fig. 4.3.2: Immagine al microscopio ottico in catodoluminescenza di aggregati carbonatici di grandi dimensioni, campione TOR-1. a) nicol paralleli, b) nicol incrociati. La base dell'immagine corrisponde a 3,55 mm. (ingrandimento 40X).

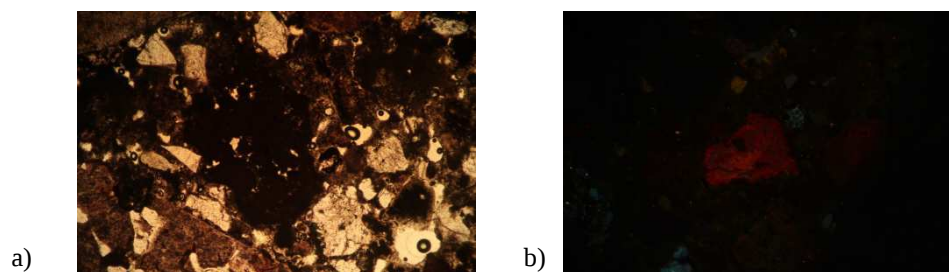


Fig. 4.3.3: Immagine al microscopio ottico in catodoluminescenza di un *lump* con luminescenza bassa, campione TOR-17, a) nicol paralleli, b) nicol incrociati. La base dell'immagine corrisponde a 3,55 mm. (ingrandimento 40X)

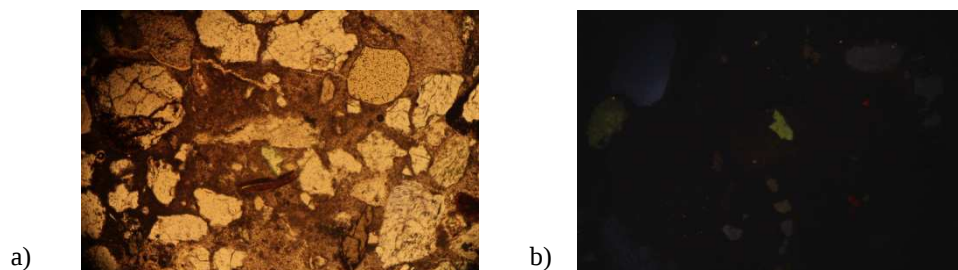


Fig. 4.3.4: Immagine al microscopio ottico in catodoluminescenza di matrice con luminescenza nulla e pochi aggregati carbonatici luminescenti, campione TOR-9. a) nicol paralleli, b) nicol incrociati. La base dell'immagine corrisponde a 3,55 mm. (ingrandimento 40X)

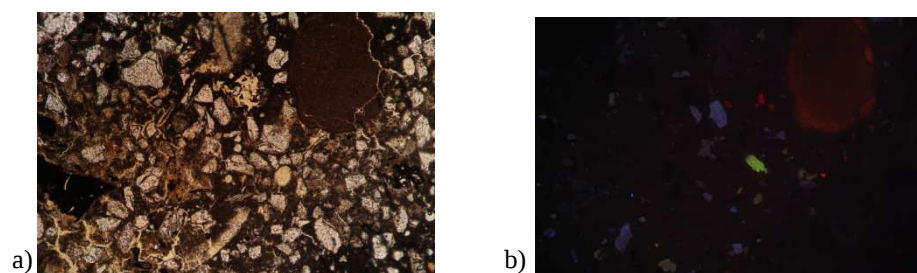


Fig. 4.3.5: Immagine al microscopio ottico a catodoluminescenza di matrice con bassa luminescenza e rari *lump* e di aggregati piccoli e isolati, campione TOR-3. a) nicol paralleli, b) nicol incrociati. La base dell'immagine corrisponde a 3,55 mm. (ingrandimento 40X)

Nella tabella 4.1 è riportato l'elenco dei campioni analizzati in catodoluminescenza con il rispettivo grado di luminescenza osservato.

Campione	Luminescenza Osservata	Gruppo
TOR-1	3	A
TOR-2	2	A
TOR-3	1	B
TOR-4	2	A
TOR-5	1	B
TOR-9	0	C
TOR-10	0	C
TOR-12	1	A
TOR-13	2	A
TOR-14	1	A
TOR-16	1	B
TOR-17	1	A

Tabella 4.1: Osservazione al microscopio ottico in catodoluminescenza delle malte di Torba e relativi valori di intensità di luminescenza, classificate secondo i valori 0 (nulla), 1 (bassa), 2 (medio- bassa), 3 (medio- alta), 4 (alta).

4.3.2. Analisi in catodoluminescenza dei calcinaroli

L'osservazione in OM-CL dei *lump* massivi evidenzia la loro eterogeneità composizionale. Su un totale di 20 *lump* analizzati, alcuni dei quali provenienti dallo stesso campione, la maggior parte mostrano una luminescenza diffusa ma non presentano centri di luminescenza, mentre altri presentano diffusi centri di luminescenza (ad esempio TOR-3P, TOR-12P, TOR-9P in Fig. 4.3.6).

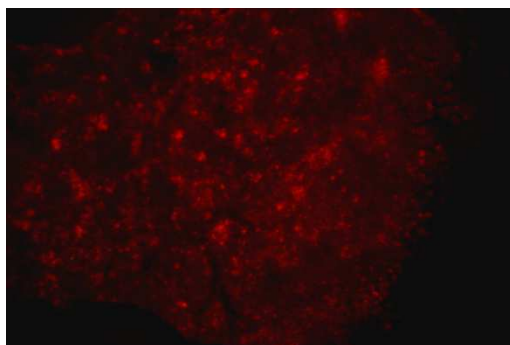


Fig. 4.3.6: Immagine al microscopio ottico in catodoluminescenza di un *lump* con luminescenza medio-alta, campione massivo TOR-9P. La base dell'immagine corrisponde a 1,42 mm. (ingrandimento 100X)

Campione	Luminescenza Osservata
TOR-3P	3
TOR-5P	2
TOR-6P	1
TOR-7P	2
TOR-9P	3
TOR-12P	3
TOR-14P	1
TOR-16P	1
TOR-17P	2

Tabella 4.2: Osservazione al microscopio ottico in catodoluminescenza dei *lump* e relativi valori di intensità di luminescenza, classificate secondo i valori 0 (nulla), 1 (bassa), 2 (medio- bassa), 3 (medio- alta), 4 (alta).

4.4. Diffrazione a raggi X da polveri

L'analisi in diffrazione dei campioni provenienti dal sito archeologico di Torba comprende le analisi bulk dei campioni totali e di 12 *lump* selezionati allo stereomicroscopio.

Le analisi bulk riguardano 21 campioni, tra i quali: 15 malte, 3 malte di terra (TOR-8A, TOR-8B, TOR-11) e 3 campioni di sabbia del fiume Olona (TOR-S1, TOR-S2, TOR-S3).

4.4.1. Diffrazione a raggi X delle sabbie

L'analisi diffrattometrica eseguita sui campioni di sabbia, atta ad ottenere informazioni sull'aggregato utilizzato per la produzione delle malte, indica la presenza dominante di una frazione silicatica data da: quarzo, feldspati (albite, microclino), fillosilicati (clorite, muscovite) ed anfibolo. Questi minerali sono i costituenti delle rocce metamorfiche (quarziti, scisti) e magmatiche (anfibolo) osservate nelle malte di Torba attraverso l'analisi petrografica.

L'anfibolo è, infatti, spesso presente come minerale accessorio in rocce serpentinitiche; la presenza di tale minerale può perciò essere correlata anche all'occorrenza di serpentiniti delle Alpi Lepontine, come già evidenziato nel capitolo 1.2.

Nella tabella 4.3 si riportano i risultati dall'analisi quantitativa delle fasi eseguita secondo il metodo Rietveld. Questi campioni possono essere definiti sabbie silicatiche per l'elevato contenuto di fasi silicatiche e il ridotto contenuto di minerali carbonatici. La frazione amorfa (5%) può essere correlata all'occorrenza di fasi argillose paracristalline formatesi in seguito a processi di “weathering” per idrolisi delle fasi silicatiche primarie (Pope G.A. 2013).

Campione	Cal	Dol	Qtz	Ab	Mc	Ms	Chl	Am	Amorfo
TOR-S1	1,7	2,3	57,2	15,6	10,6	4,1	2,6	1,7	4,1
TOR-S2	0,5	1,0	64,6	10,0	7,2	5,3	3,3	2,3	5,8
TOR-S3	0,0	0,4	73,0	7,9	6,8	3,7	3,3	0,9	3,9

Tabella 4.3: Analisi quantitativa delle sabbie ottenuta mediante raffinamento Rietveld. Legenda: Cal, calcite; Arg, aragonite; Dol, dolomite; LDH (Layered double hydroxides) o argille anioniche; Gp, gesso; Qtz, quarzo; Ab, albite; Mc, microclino; Ms, muscovite; Chl, clorite; Am, anfibolo; Lz, lizardite.

4.4.2. Diffrazione a raggi X delle malte

Le analisi XRPD bulk delle malte evidenziano la presenza di fasi silicatiche (quarzo, albite, microclino, muscovite, clorite, anfibolo) che costituiscono l'aggregato della malta. La composizione corrisponde a quella delle sabbie, prova del fatto che i materiali utilizzati per la produzione delle malte sono stati recuperati in loco o nelle immediate vicinanze.

La componente legante della malta è identificabile con le fasi carbonatiche e la frazione di amorfo, largamente presenti in tutti i campioni analizzati.

La calcite è la fase carbonatica più diffusa (in media il 20%) associata ad aliquote minoritarie di aragonite. La calcite è per larga parte correlata alla reazione di carbonatazione della calce. Mentre l'aragonite, polimorfo metastabile del carbonato di calcio, può formarsi durante la fase di carbonatazione in condizioni di alta concentrazione in soluzione di ioni Mg^{2+} (Park W. K. *et al.* 2008). Il magnesio è tra gli elementi costituenti delle fasi argillose, che può essere rilasciato in soluzione durante le prime fasi di reazione delle malte calciche per processi di dissoluzione di argille smectitiche magnesiache, processo che può verificarsi nelle tipiche condizioni di pH basico dei sistemi leganti a base carbonatica (Rozalen M. *et al.* 2009).

La frazione in peso di amorfo presente nei campioni di malta è, generalmente, tra il 15 e il 20%, valore molto più alto rispetto a quello dei campioni di sabbia (circa 4%); essa è da correlarsi all'occorrenza nelle matrici leganti di fasi para-cristalline, quali minerali argillosi. Si ipotizza, perciò, che tali fasi siano state aggiunte alla calce durante la preparazione del legante, secondo rapporti fasi argillose/calce variabili.

La presenza di fase amorfa può inoltre essere correlata a prodotti di reazione formati durante le fasi di presa ed indurimento della malta. In relazione a questo, l'analisi XRPD evidenzia talora l'occorrenza di argille anioniche (LDH: Layered double hydroxides, Auerbach. S. 2004); si ipotizza che esse siano un prodotto di reazione tra la calce e le fasi argillose, in quanto sono presenti in campioni in cui la frazione di fase amorfo è ben rappresentata (si veda il capitolo 5.2.1).

Una prima interpretazione dei risultati delle analisi quantitative (QPA) eseguite secondo il metodo Rietveld (Tabelle 4.4 e 4.5) permette di discriminare i materiali analizzati in relazione al rapporto tra minerali che costituiscono l'aggregato e i composti amorfi e/o

paracristallini correlati alla matrice legante delle malte, permettendo pertanto una stima relativa del rapporto legante/aggregato delle malte, mediante la relazione seguente:

$$\text{Rapporto L/A} = \frac{\% \text{ calcite} + \% \text{ aragonite} + \% \text{ amorfo}}{\% \text{ quarzo} + \% \text{ albite} + \% \text{ microclino} + \% \text{ muscovite} + \% \text{ dolomite} + \% \text{ clorite} + \% \text{ anfibolo} + \% \text{ lizardite}}$$

Il rapporto calcolato si dimostra in accordo con quello stimato nell'analisi petrografica in cui si osserva un rapporto L/A tra 1:1 e 1:2, mentre, le malte di terra (TOR-8A, TOR-8B e TOR-11) presentano un minor rapporto legante/aggregato (1:4).

Campione	Cal	Arg	Dol	LDH	Gp	Qtz	Ab	Mc	Ms	Chl	Am	Lz	Amorfo	L/A
TOR-1	24,5	0,0	1,6	0,0	1,1	31,9	4,1	5,6	3,4	1,4	0,2	0,0	26,3	1:1
TOR-2	17,2	0,0	2,4	0,9	0,0	37,9	10,9	8,5	3,2	2,1	1,7	0,0	15,2	1:2
TOR-4	19,1	0,0	0,6	0,0	0,0	51,3	8,0	7,0	3,3	2,2	1,6	0,0	6,9	1:2
TOR-5	33,3	0,0	1,4	0,0	0,2	35,8	10,0	6,5	3,3	1,2	1,3	0,0	7,0	1:1,3
TOR-6	8,5	0,0	1,1	0,0	0,0	53,0	11,9	6,1	5,1	2,9	2,4	0,3	8,8	1:4
TOR-7	18,3	0,0	0,5	0,0	0,0	45,8	8,2	8,0	3,1	3,6	2,5	0,0	10,0	1:2
TOR-9	21,5	0,0	3,3	0,4	0,0	39,7	8,8	7,0	2,8	3,0	2,2	0,0	11,5	1:2
TOR-10	10,7	0,0	0,3	0,0	0,0	40,9	8,5	6,9	4,3	4,2	1,6	0,0	22,5	1:2
TOR-12	9,0	5,0	0,5	0,0	0,0	42,1	11,0	6,5	4,2	5,9	2,4	0,0	13,4	1:2
TOR-13	10,0	0,0	0,2	0,0	0,0	37,8	8,0	6,7	3,3	4,5	1,1	0,0	28,6	1:2,5
TOR-14	18,9	0,0	1,1	0,6	0,0	37,6	9,2	5,4	3,9	4,5	2,2	0,0	16,7	1:2,5
TOR-15	9,6	0,0	0,0	0,0	0,0	50,4	5,1	6,1	3,9	3,2	1,4	0,0	20,3	1:2
TOR-16	17,2	0,0	0,4	0,0	0,0	47,6	8,1	6,7	3,1	3,1	1,6	0,0	12,2	1:2
TOR-17	19,1	0,0	0,9	0,0	0,0	34,1	13,3	11,5	2,9	3,8	1,5	0,0	13,0	1:2
TOR-18	33,3	2,8	0,5	0,0	0,0	30,3	8,4	6,2	2,4	3,1	1,8	0,0	11,0	1:1

Tabella 4.4: Analisi quantitativa bulk delle malte, ottenuta mediante raffinamento Rietveld e relativi rapporti legante/aggregato. Legenda: Cal, calcite; Arg, aragonite; Dol, dolomite; LDH (Layered double hydroxides) o argille anioniche; Gp, gesso; Qtz, quarzo; Ab, albite; Mc, microclino; Ms, muscovite; Chl, clorite; Am: anfibolo; Lz, lizardite. Si riporta in ultima colonna il rapporto legante/aggregato calcolato in base ai dati diffrattometrici.

Sample	Cal	Dol	Qtz	Ab	Mc	Ms	Chl	Am	Lz	Amorfo	L/A
TOR-8A	0,0	0,4	53,2	10,7	6,8	3,8	4,8	2,3	0,0	18,2	1:4
TOR-8B	0,0	0,7	57,6	10,8	6,9	4,5	7,4	2,2	0,0	9,8	1:4
TOR-11	0,0	0,4	43,9	17,8	5,2	7,3	5,6	3,5	1,3	15,1	1:4

Tabella 4.5: Analisi quantitativa bulk delle malte di terra, ottenuta mediante raffinamento Rietveld e relativi rapporti legante/aggregato. Legenda: Cal, calcite; Arg, aragonite; Dol, dolomite; LDH (Layered double hydroxides) o argille anioniche; Gp, gesso; Qtz, quarzo; Ab, albite; Mc, microclino; Ms, muscovite; Chl, clorite; Am: anfibolo; Lz, lizardite. Si riporta in ultima colonna il rapporto legante/aggregato calcolato in base ai dati diffrattometrici

Le malte in studio sono pertanto identificabili come un sistema a 3 costituenti:

- 1) Aggregato silicatico;
- 2) Legante carbonatico, prodotto dalla reazione di carbonatazione della calce;
- 3) Legante argilloso, che può aver reagito con la calce in presenza di condizioni basiche (Rozalen *et al.* 2009).

Le considerazioni fatte finora permettono di classificare le malte basandosi su tre composizioni limite del legante.

Il primo gruppo è rappresentato dai campioni TOR-4, TOR-5 e TOR-18 (Fig. 4.4.1), caratterizzati da un legante prevalentemente carbonatico (tra il 20 e il 30%) e da una bassissima percentuale di amorfo (6-10%). Si può ipotizzare che gli impasti originari delle malte di questo gruppo fossero composti principalmente da calce e sabbia. Inoltre le ridotte aliquote di materiale amorfo possono essere correlate alla presenza di limitati quantitativi di fasi argillose paracristalline presenti nell'impasto della malta a causa di una depurazione non accurata dell'aggregato. Tra questi campioni, il TOR-18 è un intonaco materiale di rivestimento tradizionalmente costituito da una malta a base di calce (Pecchioni E. *et al.* 2008).

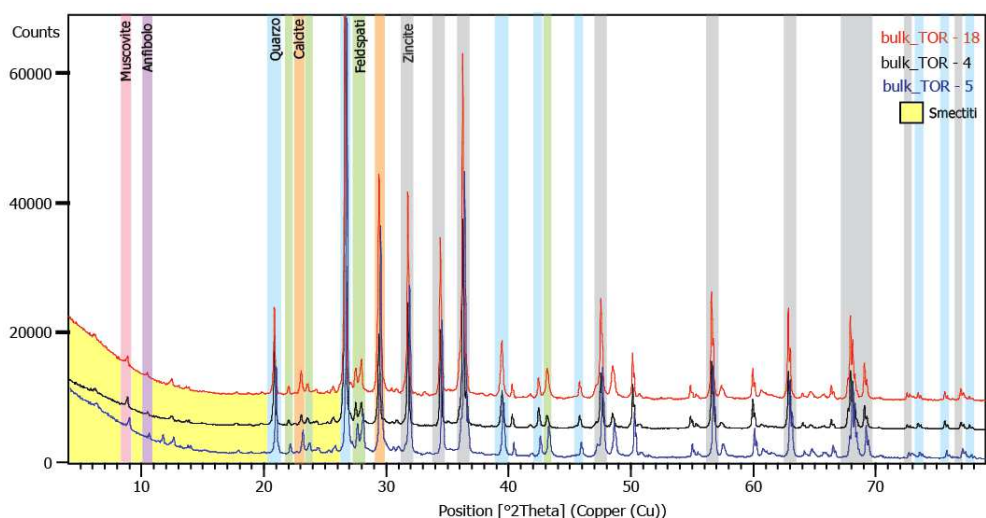


Fig. 4.4.1: Diffrattogramma dei campioni TOR-5, TOR-4 e TOR-18 con evidenziate le fasi mineralogiche principali.

Il secondo gruppo di malte è rappresentato dal solo campione TOR-13 ed è costituito da una predominanza di frazione amorfa (28%), dall'occorrenza di abbondanti fasi silicatiche e da limitati quantitativi di calcite. L'impasto di queste malte è costituito principalmente da suolo argilloso e sabbia, con l'aggiunta di un'esigua quantità di calce. Il diffrattogramma (Fig. 4.4.5) del campione TOR-13 presenta un fondo articolato, non lineare, unitamente all'occorrenza di deboli picchi di diffrazione a bassi valori angolari caratterizzati da ampia larghezza a metà altezza, da correlarsi alla presenza delle componenti argillose. I riflessi della calcite sono caratterizzati da bassa intensità.

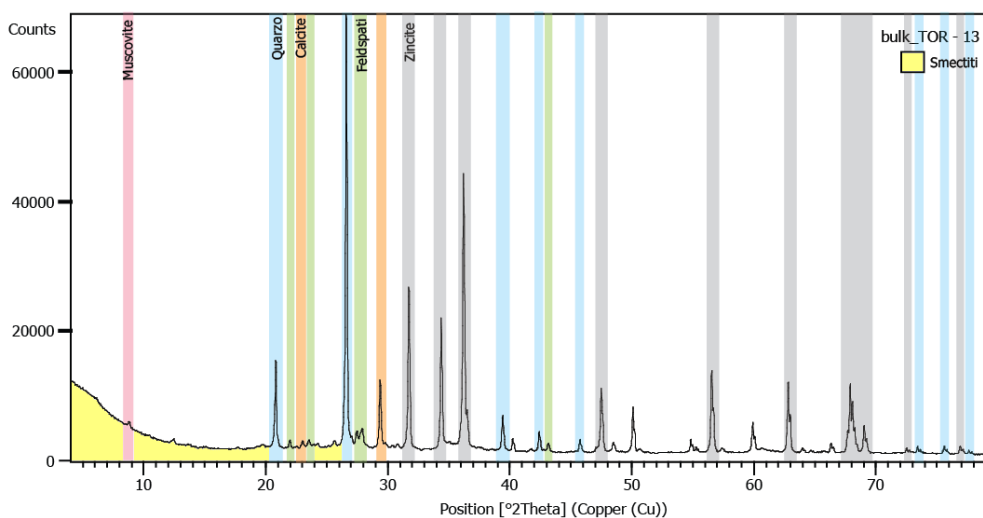


Fig. 4.4.5: Diffrattogramma del campione TOR-13 con evidenziate le fasi mineralogiche principali.

Il terzo gruppo, infine, comprende le malte di terra (TOR-8A, TOR-8B, TOR-11), le quali sono costituite da un legante completamente argilloso, rappresentato dal 15% di fase amorfa e dall'assenza di calcite, e da aggregato silicatico. I diffrattogrammi relativi a questi campioni (figura 4.4.6) evidenziano la presenza delle fasi silicatiche e del contributo correlato all'occorrenza di fasi argillose paracristalline.

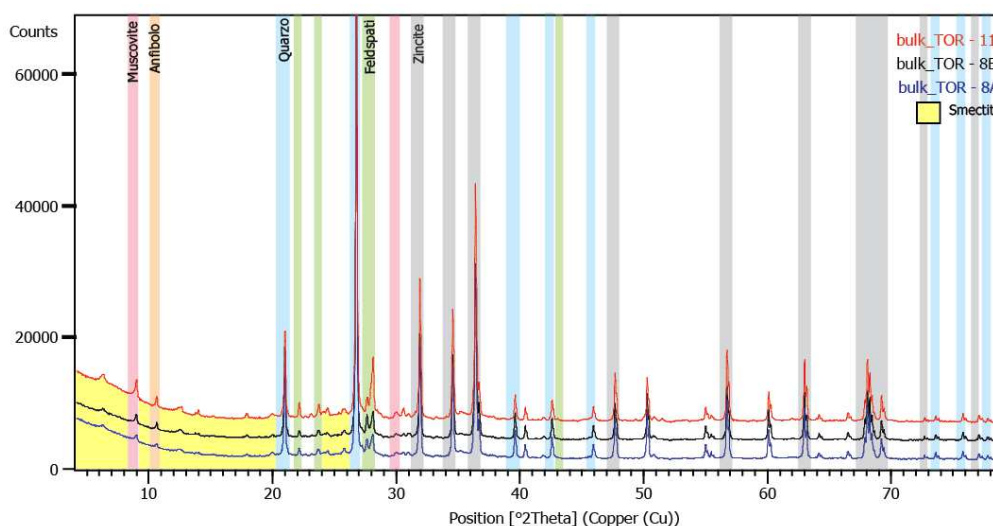


Fig. 4.4.6: Diffrattogramma dei campioni TOR-8A, TOR-8B e TOR-11 con evidenziate le fasi mineralogiche principali.

Gli altri campioni (TOR-1, TOR-2 e TOR-3, TOR-6, TOR-7, TOR-9, TOR-10, TOR-12 e TOR-14, TOR-15 TOR-16, TOR-17) hanno una composizione intermedia tra le tre composizioni limite precedentemente descritte; la variabilità all'interno di questo gruppo è data da diversi rapporti legante/aggregato e dalle diverse proporzioni tra frazione amorfa e calcite, fattori che rispecchiano rispettivamente il grado di magrezza della malta e la tipologia di legante utilizzato. La frazione legante dei campioni TOR-7, TOR-9, TOR-16 e TOR-17, ad esempio, è costituita da circa il 20% di calcite e dal 10% di fase amorfa. Si può quindi ipotizzare che il legante di queste malte, seppur costituito da una significativa frazione argillosa, sia stato preparato con un'aliquota di calce tale da permetterne un'evidente e diffusa carbonatazione.

4.4.3. Diffrazione a raggi X dei calcinaroli

I risultati dell'analisi XRPD su 12 *lump* mostrano chiaramente come essi non siano costituiti solamente da calcite antropogenica, ma contengano molto spesso altre fasi mineralogiche, date dalla presenza di fasi argillose oppure derivanti dalla pietra da calce che ha subito parziale calcinazione.

La formazione dei calcinaroli non è, quindi, strettamente legata alla carbonatazione della calce successiva alla messa in opera della malta (Pesce *et al.* 2012).

I diffrattogrammi hanno permesso di suddividere i *lump* in tre tipologie.

La prima comprende i *lump* TOR-7P e TOR-10P, i quali sono costituiti da due fasi: quarzo e calcite (Fig. 4.4.7). Nell'immagine ripresa allo stereomicroscopio (Fig. 4.4.8) si può notare come essi presentino un color bianco candido.

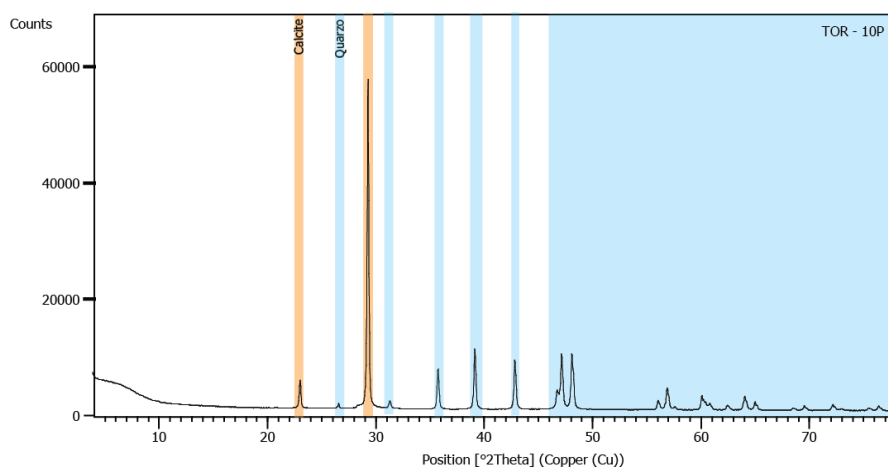


Fig. 4.4.7 (sopra): Diffrattogramma del *lump* TOR-10P con evidenziate le fasi mineralogiche principali.

Fig. 4.4.8 (destra): Immagine allo stereomicroscopio del *lump* di calce TOR-10P.



I *lump* del secondo tipo, cioè i campioni TOR-12P, TOR-2P e TOR-14P, sono costituiti da calcite e altre fasi carbonatiche. Le diffrazioni (Fig. 4.4.9) evidenziano la presenza di quarzo, calcite, aragonite e dolomite; l'aragonite è da considerarsi antropogenica, e quindi parte della matrice legante, mentre la dolomite è presente come relitto di calcinazione. Nell'immagine allo stereomicroscopio (Fig. 4.4.10) si può notare che i *lump* presentano un aspetto simile alle rocce carbonatiche.

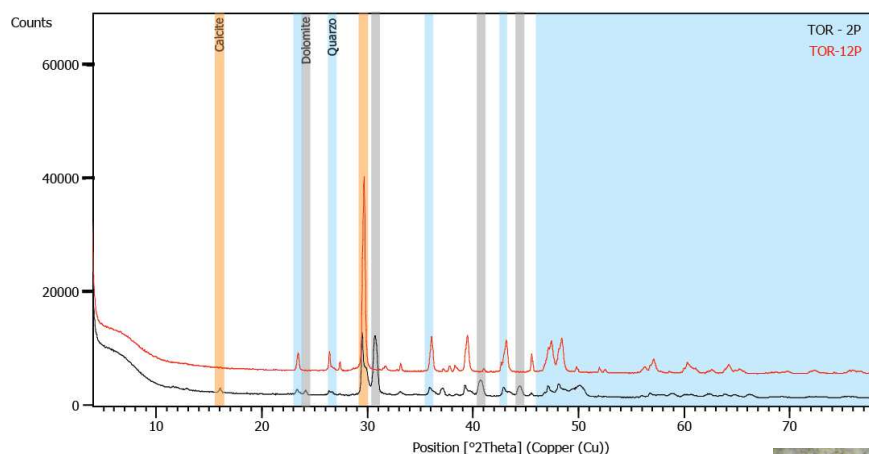


Fig. 4.4.9: Diffratogramma dei *lump* TOR-12P, TOR-2P con evidenziate le fasi mineralogiche principali.

Fig. 4.4.10: Immagine allo stereomicroscopio del *lump* TOR-14P, il diametro maggiore del *lump* in figura è 8 mm.



Il diffratogramma del *lump* TOR-13P (Fig. 4.4.11), invece, presenta picchi molto allargati e un fondo articolato indicativo di uno scattering diffuso dei raggi X tipico di una fase argillosa paracristallina. I picchi più larghi in posizione angolare a $25^\circ 2\theta$, $19^\circ 2\theta$ e $5,5^\circ 2\theta$ e le irregolarità del fondo si riferiscono alla presenza di minerali appartenenti al gruppo delle smectiti, mentre i picchi più definiti identificano la presenza di quarzo. Come si vede nell'immagine (Fig. 4.4.12), anche questi grumi di argilla presentano un colore bianco candido.

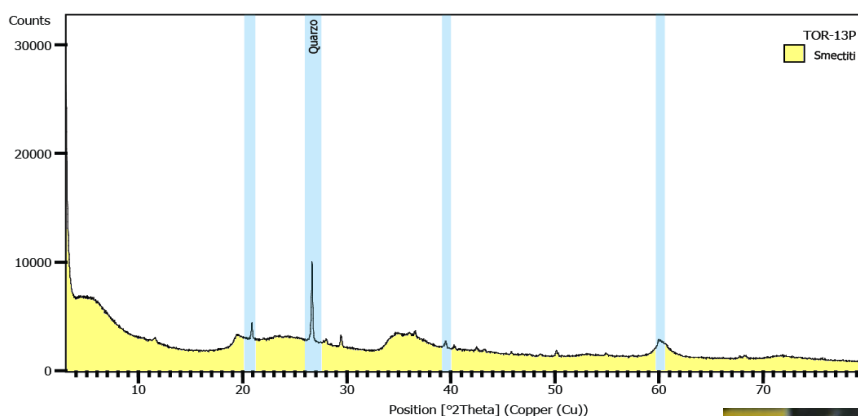
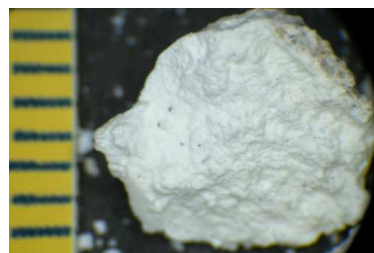


Fig. 4.4.11: Diffratogramma del grumo di argilla TOR-13P.

Fig. 4.4.12: Immagine allo stereomicroscopio del grumo di argilla TOR-13P.



4.5. Analisi in Microscopia elettronica a scansione con microanalisi EDS

L'analisi in microscopia elettronica a scansione delle malte ha confermato i dati strutturali, tessiturali e minero-petrografici ottenuti nelle precedenti fasi dello studio. Essa si è basata sull'osservazione delle immagini a contrasto compositazionale (BEI) e a contrasto morfologico (SEI), e sulle microanalisi puntuali ottenute grazie alla microanalisi EDS.

Le microanalisi, eseguite su punti della matrice e su alcuni *lump*, si sono dimostrate coerenti con i risultati delle analisi in diffrazione; i dati composizionali semiquantitativi, espressi come percentuali in ossidi, hanno permesso di calcolare l'indice di idraulicità (Tabelle 4.6 e 4.7).

Gli HI medi calcolati, determinati sui valori medi delle matrici e dei *lump*, sono minori di 0,1 nei seguenti campioni: TOR-1, TOR-2, TOR-4, TOR-5e TOR-14, a conferma della natura aerea dei materiali, mentre, per i campioni TOR-7, TOR-9, TOR-10, TOR-12, TOR-13, TOR-16 hanno valori di HI medi maggiori di 0,1. Tra questi ultimi vi sono alcuni casi (TOR-10 e TOR-13) in cui gli HI medi sono maggiore (da 0,3 a 3,6).

Campione (matrice)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	HI
	Media	Media	Media	Media	
TOR-1	0,00	3,23	94,02	2,76	0,033
TOR-2	0,67	3,32	93,30	2,71	0,042
TOR-4	2,22	6,23	90,36	0,21	0,093
TOR-5	2,22	6,23	90,36	0,21	0,093
TOR-7	3,58	7,72	87,78	0,00	0,129
TOR-9	4,42	14,17	77,63	3,25	0,230
TOR-10	7,47	30,10	53,59	7,16	0,618
TOR-12	2,88	9,46	84,76	2,91	0,141
TOR-13	13,45	62,41	2,79	17,89	3,668
TOR-14	1,10	3,62	91,79	2,09	0,050
TOR-16	4,10	9,58	79,41	6,00	0,160

Tabella 4.6: Valori medi delle microanalisi EDS degli elementi maggiori presenti nel legante dei campioni e relativo indice d'idraulicità (HI) calcolato.

Campione	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	HI
(<i>lump</i>)	Media	Media	Media	Media	
TOR-1	0,00	0,47	97,84	1,69	0,005
TOR-5	0,00	0,72	97,99	0,67	0,007
TOR-9	6,19	14,83	77,39	0,00	0,271
TOR-10	0,00	0,08	99,73	0,00	0,001
TOR-12	0,64	2,13	95,21	2,02	0,028
TOR-13	8,73	56,30	1,77	31,91	1,931
TOR-14	0,67	3,03	92,72	2,53	0,039
TOR-16	4,21	21,07	63,09	9,94	0,346

Tabella 4.7: Valori medi delle microanalisi EDS degli elementi maggiori presenti nei *lump* dei campioni e relativo indice di idraulicità (HI) calcolato

I risultati degli indici di idraulicità permettono di verificare che i campioni in studio presentano delle composizioni intermedie a 2 composizioni limite: la prima rappresentata dai campioni TOR-4 e TOR-5 di composizione carbonatica e basso HI, la seconda di composizione prevalentemente argillosa ed elevato HI (TOR-13).

I campioni TOR-4 e TOR-5 presentano HI medi calcolati sul legante di 0,09 (Tabella 4.6) e su un *lump* di 0,007 (Tabella 4.7). Il debole tenore idraulico riscontrato nel legante di questi campioni non è da ricondurre all'utilizzo di un legante di tipo idraulico, ma piuttosto alla ridotta frazione argillosa presente nella matrice legante rispetto alla fase carbonatica. Le microanalisi EDS mostrano un'elevata proporzione di CaO rispetto agli altri ossidi (Fig. 4.5.2). La matrice (Fig. 4.5.1, campione TOR-4) presenta una composizione tendenzialmente omogenea e una tessitura microcristallina. L'HI medio calcolato nei *lump* del campione TOR-5 è di 0,07, valore tipico di *lump* originati per carbonatazione della calce, la loro composizione è prevalentemente a base di CaO (Figg. 4.5.3 e 4.5.4).

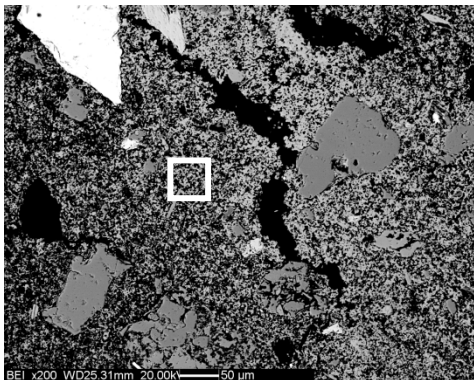


Fig. 4.5.1: Immagine BSE del campione TOR-4.
Legante di natura carbonatica.

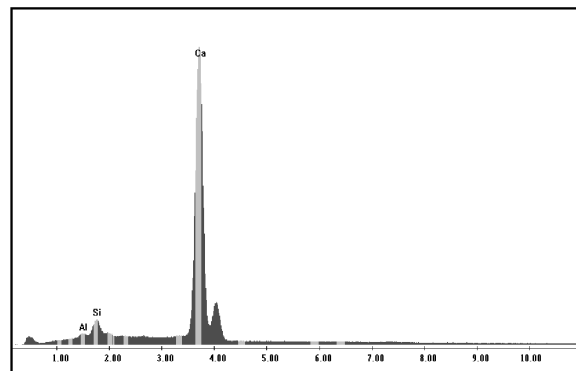


Fig. 4.5.2: Spettro EDS dell'area indicata in Fig. 4.5.1.

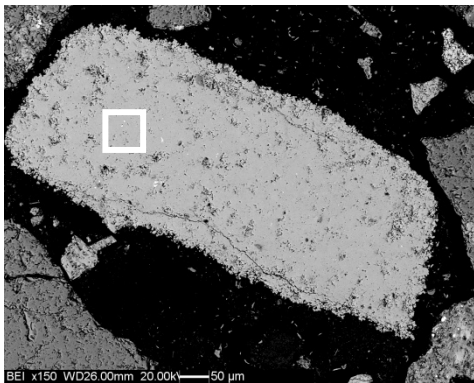


Fig. 4.5.3: Immagine BSE del campione TOR-5.
Lump di natura carbonatica.

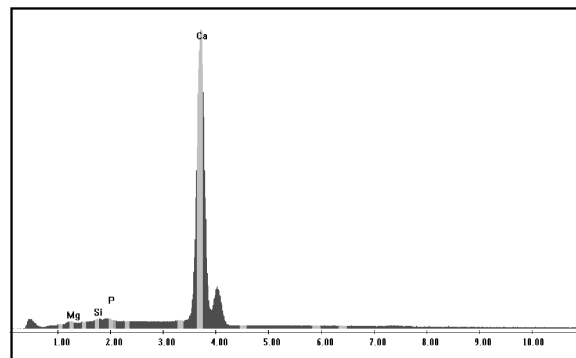


Fig. 4.5.4: Spettro EDS dell'area indicata in Fig. 4.5.3.

Il campione TOR-13 presenta un elevato valore medio di HI 3,668, calcolato sulla matrice, e 1,931, calcolato sul *lump*. L'apparente elevato tenore idraulico di questo campione è invece da considerarsi indicativo di una composizione prevalentemente argillosa, costituita da fasi di natura smectitica, come confermato dallo spettro EDS (Fig. 4.5.7) e dai dati della diffrazione. Gli alti tenori di magnesio permettono inoltre di identificare l'argilla smectitica come saponite. Tali dati confermano l'ipotesi che per la produzione di questo tipo di malta fosse stata usata una considerevole quantità di suolo argilloso, probabilmente per abbassare i costi di produzione dell'impasto.

Nella matrice del campione TOR-13 la reazione di carbonatazione è avvenuta solo in modo parziale: infatti, è possibile osservare nell'immagine in BSE (Fig. 4.5.5) delle

porzioni di legante a contatto con i pori di natura carbonatica (Fig. 4.5.6) e la prevalente matrice argillosa del resto della frazione legante (Fig. 4.5.7).

Il *lump* del campione TOR-13 presenta una tessitura simile alle porzioni del legante di composizione argillosa (area più scura nell'immagine BSE, Fig. 4.5.5), più compatte rispetto alle porzioni carbonatate (Fig. 4.5.8); lo spettro EDS calcolato ne rivela la natura argillosa (Fig. 4.5.9), e l'HI calcolato è di 1,931.

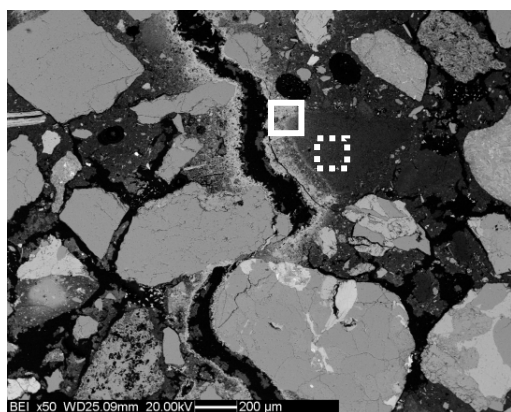


Fig. 4.5.5 (sinistra): Immagine BSE del campione TOR-13. Legante di natura argillosa (grigio scuro) con bordo carbonatico (grigio chiaro).

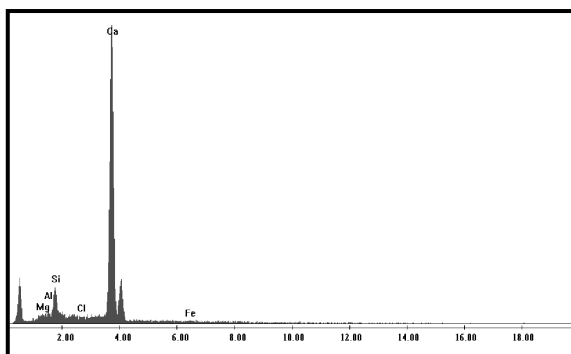


Fig. 4.5.6: Spettro EDS dell'area continua indicata in Fig.4.5.5.

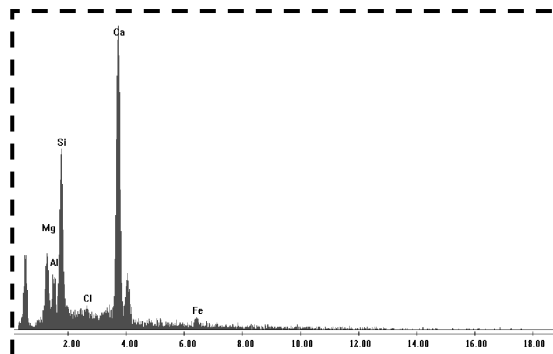


Fig. 4.5.7: Spettro EDS dell'area tratteggiata indicata in Fig. 4.5.5.

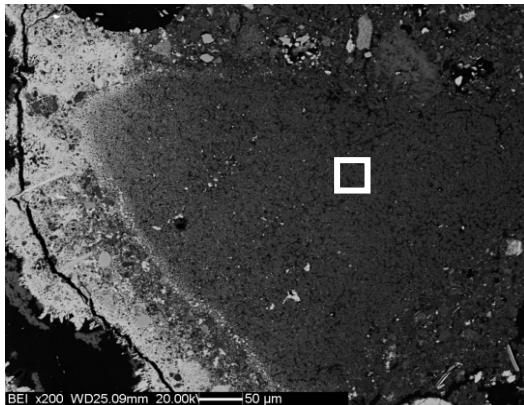


Fig. 4.5.8: Immagine BSE del campione TOR-13. *Lump* di natura argillosa.

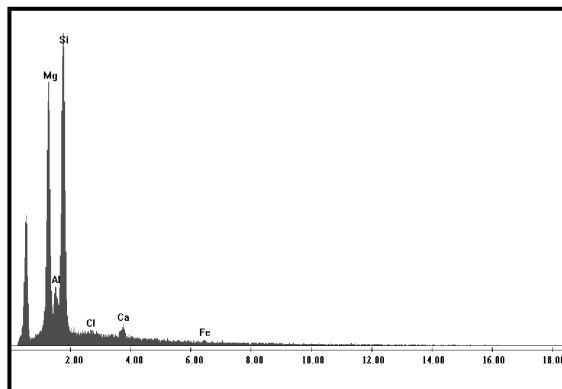


Fig. 4.5.9: Spettro EDS dell'area indicata in Fig. 4.5.8.

Gli altri campioni hanno composizione e indici di idraulicità intermedi tra i due gruppi precedenti.

Si nota una particolare somiglianza di composizione tra i campioni TOR-7, TOR-9, e TOR-16, che sono caratterizzati da valori di HI medi calcolati compresi tra 0,129 e 0,346. La composizione di questi campioni è in prevalenza carbonatica con significative percentuali di MgO e Al₂O₃, relativi alle fasi argillose.

Le matrici di questi campioni sono caratterizzate da composizioni eterogenee: alcuni presentano una matrice quasi completamente carbonatica, ad esempio il TOR-7 (Figg. 4.5.10 e 4.5.11), mentre altri, ad esempio il TOR-9, hanno una matrice a composizione variabile con aree prevalentemente calciche associate a porzioni in cui le concentrazioni medie degli altri ossidi risultano significativamente maggiori (Figg. 4.5.12 e 4.5.13).

I *lump* dei campioni TOR-7 e TOR-9 sono di natura carbonatica, nell'immagine BSE sono di una tonalità chiara e gli spettri EDS calcolati evidenziano la presenza di CaO (Fig. 4.5.14).

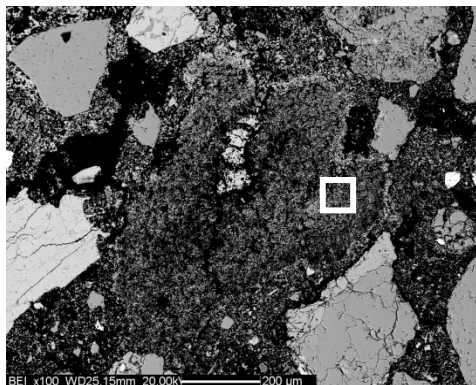


Fig. 4.5.10: Immagine BSE del campione TOR-7. Legante di natura prevalentemente carbonatica.

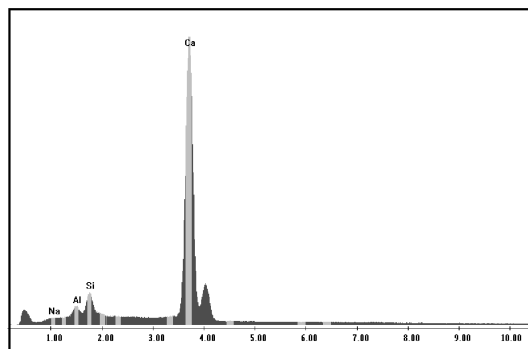


Fig. 4.5.11: Spettro EDS dell'area indicata in Fig.4.5.10.

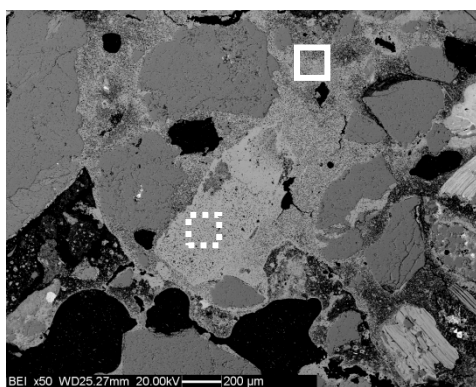


Fig. 4.5.12: Immagine BSE del campione TOR-9. *Lump* di natura carbonatica (grigio chiaro) e matrice carbonatica e argillosa (grigio scuro).

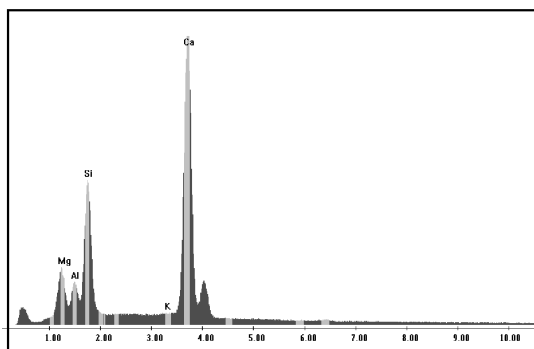


Fig. 4.5.13: Spettro EDS dell'area continua indicata in Fig. 4.5.12.

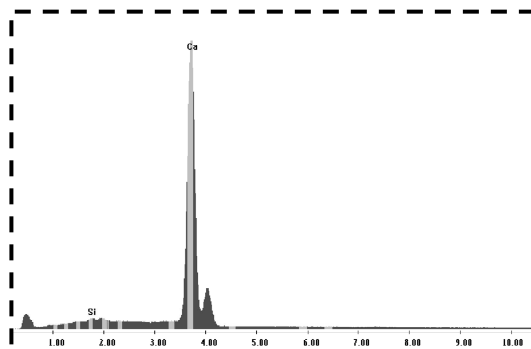


Fig. 4.5.14: Spettro EDS dell'area tratteggiata indicata in Fig. 4.5.12.

4.6. Analisi degli isotopi stabili del legante e dei calcinaroli

L'analisi IR-MS è stata eseguita su 12 campioni di legante e su 7 *lump*, al fine di individuare la presenza di contaminazioni carbonatiche mediante la misura del rapporto isotopico del carbonio $\delta^{13}\text{C}$. Dal confronto tra i valori dei rapporti isotopici (Tabella 4.8 e Fig. 4.6.1) dei *lump* e quelli dei leganti relativi allo stesso campione si osserva che: i campioni TOR-2 e TOR-12 mostrano la stessa composizione isotopica, i *lump* relativi ai campioni TOR-15 e TOR-16 hanno la medesima composizione isotopica del carbonio mentre viene riscontrato un valore di $\delta^{18}\text{O}$ maggiore, infine, i campioni TOR-7 e TOR-10 presentano dei rapporti isotopici $\delta^{13}\text{C}$ molto diversi tra loro, nei *lump* esso risulta maggiore. Nella tabella 4.8 sono riportati i rapporti isotopici calibrati secondo i valori medi dei rapporti isotopici degli standard interni.

	Campione	Sigla	$\delta^{13}\text{C}$ cal (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ cal (‰)
LEGANTI (L)	TOR-1	1-L	-16,71	-14,87
	TOR-2	2-L	-13,06	-6,04
	TOR-4	4-L	-12,72	-19,74
	TOR-5	5-L	-12,82	-17,64
	TOR-7	7-L	-19,98	-18,95
	TOR-9	9-L	-12,21	-18,73
	TOR-10	10-L	-19,59	-12,85
	TOR-12	12-L	-16,61	-9,99
	TOR-13	13-L	-15,61	-9,15
	TOR-14	14-L	-13,13	-15,01
	TOR-15	15-L	-7,24	-10,24
	TOR-16	16-L	-8,98	-10,65
LUMP (P)	TOR-2	2-P	-13,4	-5,32
	TOR-7	7-P	-12,93	-19,99
	TOR-10	10-P	-6,95	-18,13
	TOR-12	12-P	-17,13	-9,83
	TOR-14	14-P	-11,66	-6,32
	TOR-15	15-P	-7,16	-7,49
	TOR-16	16-P	-8,33	-8,70

Tabella 4.8: Analisi dei rapporti isotopici calibrati secondo lo standard VPDB.

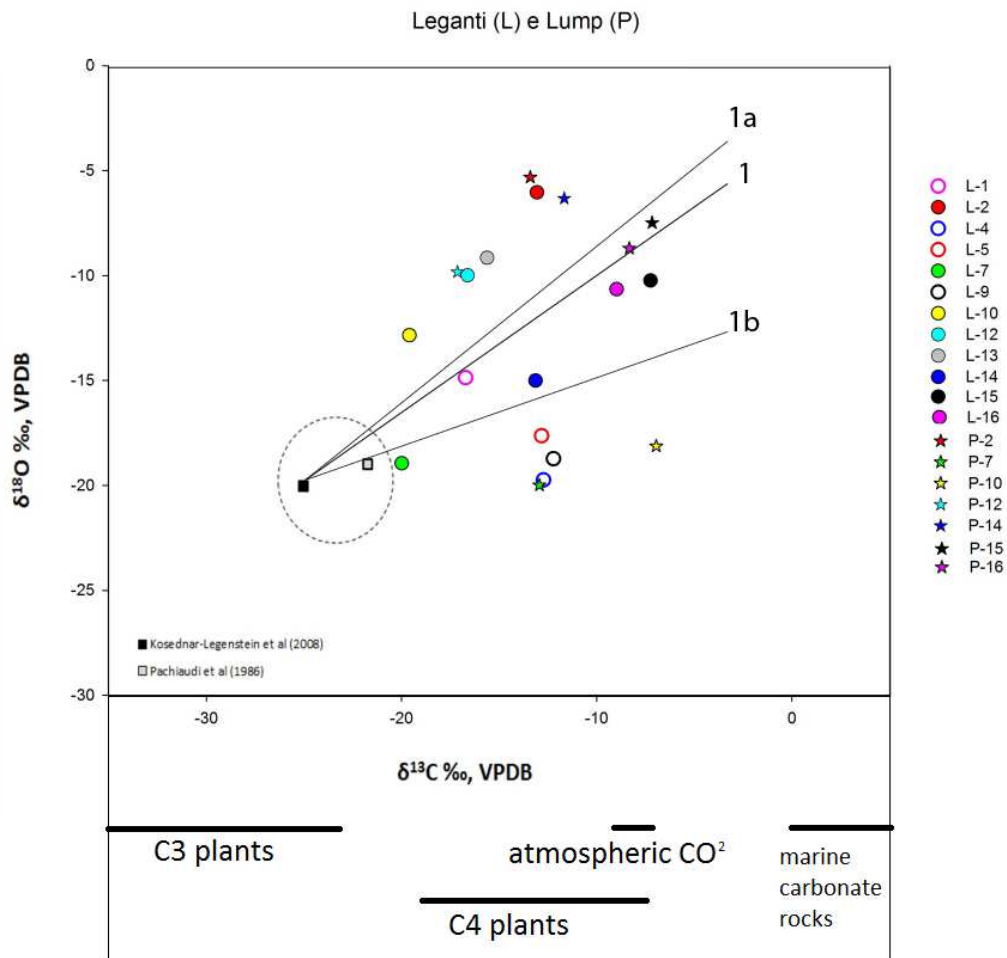


Fig. 4.6.1 Diagramma dei rapporti isotopici dei campioni di legante (L) e dei *lump* (P). Le rette 1, 1a e 1b indicano le composizioni isotopiche dei leganti con un grado di contaminazione dovuto alla presenza di carbonato geologico: relitti di calcinazione (1a) o aggregato (1b). Si veda capitolo 3.6 Fig. 3.6.1.

Le composizioni isotopiche degli altri campioni presentano degli andamenti che si possono raggruppare in tre gruppi:

Gruppo 1: $\delta^{13}\text{C} = -16,71 \div -15,61\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O} = -15,01 \div -7,49\text{‰}$. Questo gruppo comprende i campioni diagrammati nell'area compresa tra le rette 1a e 1b in figura 4.6.1. I campioni TOR-1L, TOR-14L, TOR-16L, TOR-16P, TOR-15L, TOR-15P presentano una composizione isotopica variabile per la presenza di calcare geologico, sia esso presente come relitti di calcinazione della pietra da calce (campioni compresi tra la retta 1 e la retta 1a), sia come aggregato carbonatico (campioni compresi tra la

retta 1 e la retta 1b). I campioni TOR-15 e TOR-16 presentano un $\delta^{13}\text{C}$ più positivo degli altri perciò è molto probabile che i relativi *lump* siano a relitti di calcinazione della pietra da calce.

Gruppo 2: $\delta^{13}\text{C} = -12,82 \div -11,66\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O} = -12,85 \div -5,32\text{‰}$.

Questo gruppo comprende i campioni diagrammati al di sopra della retta 1a (Fig. 4.6.1), i valori del rapporto isotopico del carbonio di questi campioni è molto variabile, i campioni TOR-10L, TOR-12L, TOR-12P, TOR-13L presentano dei valori $\delta^{13}\text{C}$ vicini al valore ideale (Pachiaudi *et al.* 1986 e Kosednar-Legenstein *et al.* 2008). I campioni di questo gruppo presentano un valore di $\delta^{18}\text{O}$ molto diverso dal valore ideale (-20‰); la variazione del $\delta^{18}\text{O}$ dipende dalla composizione isotopica dell'acqua che ha interagito con il legante durante il processo di carbonatazione (frazionamento isotopico per evaporazione) oppure per alterazione in una periodo successivo alla messa in opera della malta. La datazione di questi campioni probabilmente produrrebbe risultati postdatati.

Gruppo 3: $\delta^{13}\text{C} = -19,49 \div -6,95 \text{‰}$; $\delta^{18}\text{O} = -19,99 \div -17,64\text{‰}$.

I campioni diagrammati al di sotto della retta 1b (TOR-7P, TOR-4L, TOR-5L, TOR-9L, TOR-10P) presentano valori di $\delta^{13}\text{C}$ più positivi del valore ideale (Pachiaudi *et al.* 1986 e Kosednar-Legenstein *et al.* 2008), rappresentano casi in cui la calcite antropogenica ha subito dissoluzione in acqua di poro e ricristallizzazione. Anche in questo caso i campioni le datazioni potrebbero dare risultati postdatati.

5. Protocollo di purificazione del legante e datazioni

La seguente procedura è stata sviluppata al fine di isolare il legante carbonatico delle malte mediante disgregazione meccanica della malta e sedimentazione gravimetrica per via umida della frazione legante della malta.

Il campione purificato è stato in seguito caratterizzato con metodologie analitiche che permettono di verificare l'efficienza del protocollo adottato e l'idoneità del campione stesso alla datazione.

5.1. Procedura di separazione del legante

Il pretrattamento del legante è stato eseguito presso i laboratori del Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova. Il protocollo sviluppato è la messa a punto del procedimento di separazione del legante *Cryo2SoniC* verificata dal gruppo CIRCE e descritta nel lavoro di Marzaioli *et al.* (2013).

Il procedimento di separazione del legante prevede diverse fasi: la selezione e la disgregazione del campione (sia manuale che mediante ultrasuoni), la depurazione del legante sospeso in soluzione acquosa mediante centrifugazione, la separazione della calcite antropogenica per sedimentazione, la filtrazione della frazione surnatante e l'essiccazione del campione.

I campioni di legante ottenuti dal procedimento di separazione vengono denominati separati gravimetrici (SG).

Il protocollo di purificazione del legante si articola nei seguenti punti:

1. Pulizia del campione di malta. Ripulire la malta da patine superficiali e terra attraverso l'utilizzo di un bisturi (Fig. 5.1.1), selezionare le frazioni di malta più ricche in legante disgregando il campione con le mani ed ottenere circa 30 g di materiale;
2. Primo bagno ad ultrasuoni. Versare il materiale selezionato in beaker con 100 ml di acqua ultra pura decarbonatata, chiudere il beaker con uno strato di pellicola in alluminio e parafilm e disporre in bagno ultrasuoni per 60 minuti (Figg 5.1.2 e

- 5.1.3). Attraverso pipetta graduata campionare la prima soluzione acquosa (Fig. 5.1.4).
3. Secondo bagno ad ultrasuoni. Versare nel beaker contenente il residuo solido 100 ml di acqua ultra pura decarbonatata, sigillare con alluminio e parafilm e disporre in bagno ultrasuoni per altri 60 minuti. Segue campionamento attraverso pipetta graduata della seconda soluzione acquosa.
 4. Centrifugazione. Disporre le due aliquote in centrifuga a 6000 giri al minuto (rpm) per 30 minuti (Fig. 5.1.5). Segue eliminazione della fase liquida e dispersione del campione solido in acqua ultra pura decarbonatata (Fig. 5.1.6). Ripetere tre volte.
 5. Sedimentazione. Versare il materiale centrifugato in cilindro graduato da 500 ml e portare a volume con acqua ultra pura decarbonatata. Insufflare azoto nel cilindro graduato e sigillare con parafilm. Lasciare decantare la soluzione per circa 20 ore (Fig. 5.1.7).
 6. Filtrazione. Prelevare i primi 100 ml della soluzione con una pipetta graduata (prima aliquota) e filtrare attraverso filtri con diametro dei pori di 0.10 μm (Fig. 5.1.9). Disporre i filtri in essiccatore con vuoto attivo per circa 12 h. Segue recupero della polvere ottenuta.

Ulteriori indicazioni sulla procedura:

- Durante tutta la procedura viene utilizzata acqua ultra pura ottenuta attraverso il sistema di purificazione realizzato dalla Millipore Corporation (sistema Milli-Q) e decarbonatata per ebollizione dell'acqua Milli-Q. L'uso di acqua milli-Q DD evita la possibile contaminazione del campione da CO_2 atmosferica che postdaterebbe il risultato della datazione.
- La vetreria e i materiali utilizzati sono stati puliti con acido cloridrico diluito al 10% v/v e risciacquati con acqua Milli-Q e acqua Milli-Q DD. L'utilizzo dell'acido permette di eliminare l'eventuale presenza di incrostazioni di carbonati.
- Punti 6) e 7): la centrifugazione consente viene effettuata al fine di depurare il campione da sali solubili eventualmente presenti, i quali una volta dissociati potrebbero causare la flocculazione delle particelle (si veda in seguito).

- Punto 8): la sedimentazione è un metodo idrometrico solitamente utilizzato per la classificazione dei terreni a grana fine (sistema USCS, ASTM 2487) attraverso la misura indiretta del diametro delle particelle fini a seconda della velocità di sedimentazione delle particelle di una soluzione, cioè il tempo che la singola particella impiega a percorrere una determinata distanza. La sedimentazione si basa sulla legge di Stokes (Christidis G. E. 2011), dalla quale è possibile calcolare il tempo (s) di caduta delle particelle disperse in soluzione secondo la relazione seguente:

$$t = \frac{18 \times s \times \eta}{d^2 \times [(\rho_s - \rho_f) \times g]} \quad (5.1)$$

in cui:

g : accelerazione di gravità (m/s²);

t : tempo di sedimentazione (s)

s : altezza effettiva del cilindro graduato (m);

ρ_s : densità della particella (kg/cm³);

ρ_f : densità del fluido (kg/cm³);

η : viscosità del mezzo disperdente (kg/m•s).

Il tempo di sedimentazione scelto, 20 ore, permette la permanenza in soluzione di un'aliquota consistente di calcite antropogenica di diametro inferiore a 5 μ m (Figg. 5.1.7 e 5.1.8, Dotsika E. *et al.* 2009).

- Punto 9): La filtrazione della soluzione avviene mediante il sistema a vuoto Venturi (Fig. 5.1.9), che è costituito da: un imbuto in vetro fissato ad un filtro costituito da una pietra porosa (Fig. 5.1.10) mediante una pinza di metallo, i quali sono posti su di una beuta codata collegata ad una pompa a vuoto (pompa ad acqua). Il filtro viene posto sulla pietra porosa, nel nostro caso sono stati utilizzati un filtro inorganico di allumina, con pori da 1 μ m di diametro, e un filtro in acetato di cellulosa, con pori da 2 μ m di diametro.

Per ciascun campione, sono state filtrate altre due aliquote (comprese tra 400 e 300 ml e tra 300 e 200 ml) della soluzione in colonna che sono state caratterizzate allo stesso

modo della prima al fine di verificarne la natura carbonatica e quindi implementare la quantità di campione per la datazione.

Nel caso dei campioni TOR-2 e TOR-6 la separazione è avvenuta a una velocità di sedimentazione troppo elevata; il campione, infatti, trascorse le 20 ore (periodo di sedimentazione) si presenta interamente depositato sul fondo del cilindro graduato (Figg. 5.1.11). Questo fenomeno è dovuto alla presenza di fasi argillose e di argille anioniche (LDH), le quali tendono a formare dei fiocchi (*flocs*) a causa della loro elevata carica superficiale e, diventando particelle più grandi e pesanti, tendono a scendere più velocemente secondo la legge di Stokes (Bindu J., Aswathi B. 2010).

I campioni TOR-2 e TOR-6, perciò, sono stati diluiti in una soluzione a bassa concentrazione (0,001% m/v) di esametafosfato di sodio (SHMP) prima di proseguire con la sedimentazione (punto 8).

L'SHMP è una sostanza deflocculante che consente la dispersione delle particelle in soluzione (Sachan A. *et al.* 2008), impedendo la flocculazione delle sostanze colloidali.



Fig. 5.1.1: Fase di pulitura del legante.



Fig. 5.1.2: Disgregazione del campione con il pestello di vetro.



Fig. 5.1.3: Bagno ad ultrasuoni.



Fig. 5.1.4: Prelievo del campione sospeso con una pipetta graduata.



Fig. 5.1.5: Lavaggi in centrifuga.



Fig. 5.1.6: Dissoluzione del campione mediante un agitatore orbitale.

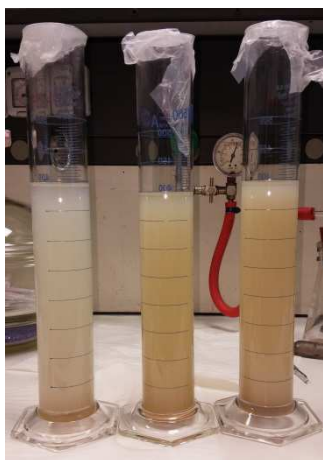


Fig. 5.1.7: Inizio della sedimentazione.

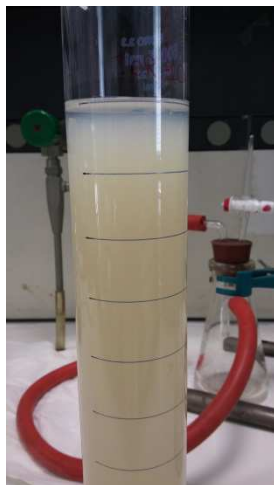


Fig. 5.1.8: Campioni dopo il periodo di sedimentazione di 20 ore.



Fig. 5.1.10: Filtro di pietra porosa.

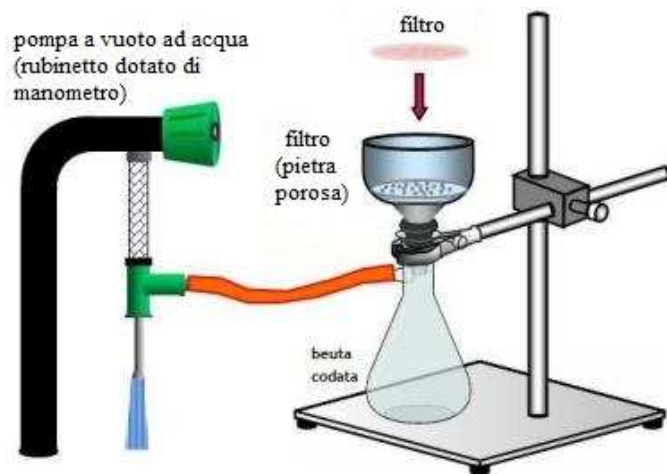


Fig. 5.1.9: Sistema di filtraggio Venturi, con pompa a vuoto ad acqua (a destra).

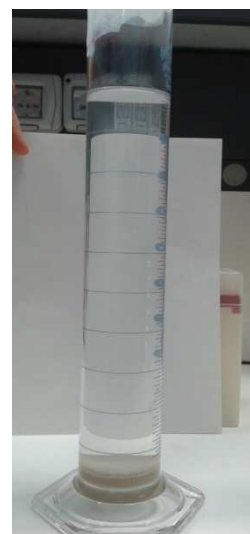


Fig. 5.1.11: Campioni TOR-2 e TOR-6 dopo il periodo di sedimentazione di 20 ore (procedura senza SHMP)

5.2 Caratterizzazione dei separati gravimetrici

Le analisi condotte sui separati gravimetrici (SG), cioè sul legante separato mediante il protocollo precedentemente descritto, sono volte a verificare l'efficienza del procedimento di separazione del legante e a determinare l'eventuale presenza di contaminanti che comprometterebbero i risultati della datazione.

La caratterizzazione dei campioni è stata eseguita mediante l'analisi diffrattometrica (XRPD), l'osservazione in microscopia ottica in catodoluminescenza (OM-CL) e l'analisi in spettrometria di massa per il calcolo del rapporto degli isotopi stabili di carbonio ed ossigeno (IR-MS).

La caratterizzazione dei separati gravimetrici ha permesso di verificare quali fossero i campioni idonei alla datazione e, quindi, di limitare il numero di campioni da datare ed il relativo costo.

Nei casi in cui la quantità di campione ottenuta fosse inferiore ai 10 mg, quantità minima necessaria per l'analisi AMS, sono stati eseguiti dei turni multipli di separazione del legante (tabella 5.1).

La caratterizzazione ha riguardato i separati gravimetrici ottenuti mediante diversi turni di separazione. I risultati ottenuti hanno evidenziato dati concordanti tra i separati appartenenti allo stesso campione (TOR-2, TOR-4, TOR-5, TOR-6, TOR-7, TOR-9, TOR-12, TOR-14, TOR-16), ad indicare la ripetibilità della procedura di separazione del legante.

Turno di Separazione	Campione (SG)
PRIMO	TOR-4
	TOR-7
	TOR-9
SECONDO	TOR-2
	TOR-4
	TOR-5
	TOR-7
	TOR-9
TERZO	TOR-10
	TOR-12
	TOR-13
	TOR-14
	TOR-16
QUARTO	TOR-1
	TOR-2
	TOR-5
	TOR-9
	TOR-16
QUINTO	TOR-2-SHMP_0.01
	TOR-2-SHMP_0.001
	TOR-3
	TOR-6
	TOR-6-SHMP_0.1
	TOR-6-SHMP_0.01
	TOR-12
	TOR-14
	TOR-15
	TOR-17

Tabella 5.1: Turni di separazione dei campioni di malta. I campioni TOR-2 e TOR-6 sono stati trattati con SHMP a diverse concentrazioni, riportate nei nomi dei campioni.

5.2.1. Diffrazione a raggi X delle polveri

L'analisi diffrattometrica ha permesso di caratterizzare mineralogicamente il legante ottenuto dalla procedura di separazione. L'analisi qualitativa delle fasi ha permesso di osservare come la maggioranza dei campioni sono costituiti da una prevalente frazione carbonatica, associata in numerosi materiali a variabili aliquote di quarzo, argille smectitiche e illitiche, fillosilicati e feldspati (tabella 5.2).

Campione (SG)	Fasi presenti
TOR-1	++Cc
TOR-2	Cc, , -clay, -LDH
TOR-2-SHMP 0.01	++Cc, +clay, +LDH
TOR-2-SHMP 0.001	Cc, - clay, - LDH
TOR-3	++Cc
TOR-4	++Cc
TOR-5	Cc, - clay, (t) LDH
TOR-6	++Cc
TOR-6SHMP 0.1	+Cc, +clay, -LDH
TOR-6SHMP 0.01	
TOR-7	++Cc
TOR-9	++Cc
TOR-10	++Cc, -- clay, (t) LDH
TOR-12	++Cc, -clay
TOR-13	++Clay, (t) LDH
TOR-14	++Cc, -clay, -LDH
TOR-15	++Cc, +clay, -LDH
TOR-16	+Cc, +clay
TOR-17	+Cc, +clay, (t) LDH

Tab 3.2: Risultati della caratterizzazione dei campioni separati (SG). Calcite (Cc), argille smectitiche (clay) e argille anioniche (LDH). La quantità relativa delle fasi mineralogiche viene espressa dai simboli: ++ predominante, + dominante, - poca, -- molto poca, (t) in traccia.

Le analisi diffrattometriche dei separati (tabella 5.2) hanno permesso, come nel caso delle caratterizzazioni mineralogiche dei campioni totali, di riconoscere la presenza di due composizioni limite rappresentate dai campioni TOR-4SG e TOR-13SG.

Il campione TOR-4SG è costituito prevalentemente da calcite identificata da riflessi intensi e ben definiti. Il diffrattogramma (Fig. 5.2.1) del TOR-4SG, rispetto a quello del bulk(bulk_TOR-4), evidenzia che la calcite è largamente predominante rispetto alle

altre fasi, ad indicare l'efficacia della procedura di separazione del legante (Fig. 3.2.1). Oltre alla calcite, è presente solo una limitata frazione di quarzo residua dell'aggregato silicatico.

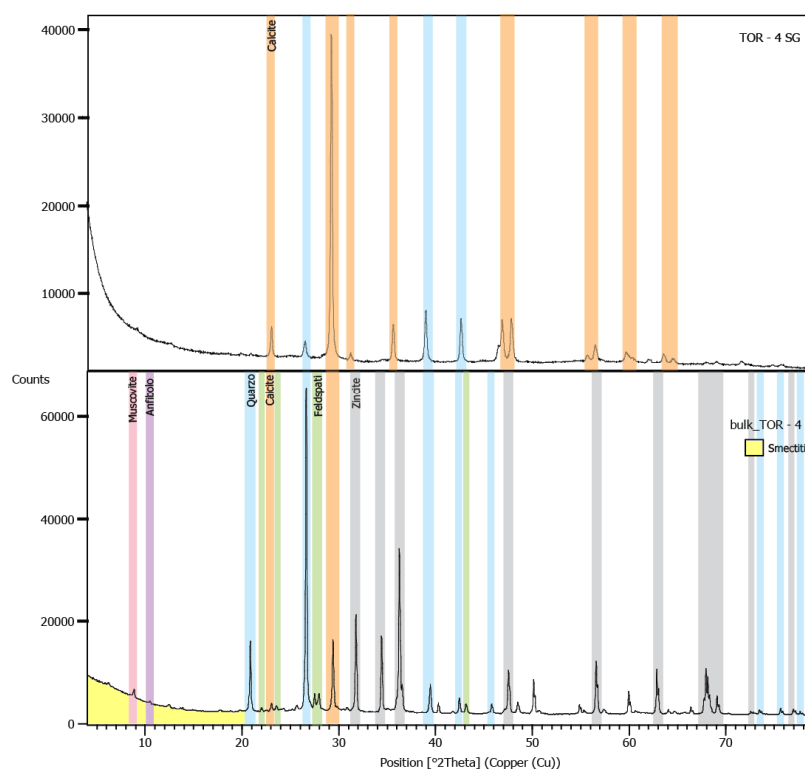


Fig. 5.2.1: Diffrattogramma del campione TOR-4, confronto tra il legante (TOR-4SG, in alto) e la malta (bulk_TOR-4, in basso).

Il campione TOR-13SG è costituito da una prevalente frazione argillosa evidenziata dal fondo molto articolato nel diffrattogramma (Fig. 5.2.2) e da una scarsa presenza di calcite, composizione in accordo con le QPA delle analisi XRPD della malta che mostravano un'elevata proporzione di fasi argillose. La frazione carbonatica è stata osservata nel separato gravimetrico della prima aliquota dalla filtrazione della soluzione, compresa cioè tra i 400 e i 500 ml, dopo il periodo di sedimentazione; da questo si deduce che la presenza di argille abbia interferito con la separazione del carbonato di calcio durante la sedimentazione, rendendo inefficace il procedimento di separazione del legante. Infine, il campione è caratterizzato da limitati contributi diffrazionistici indicativi dell'occorrenza di argille anioniche.

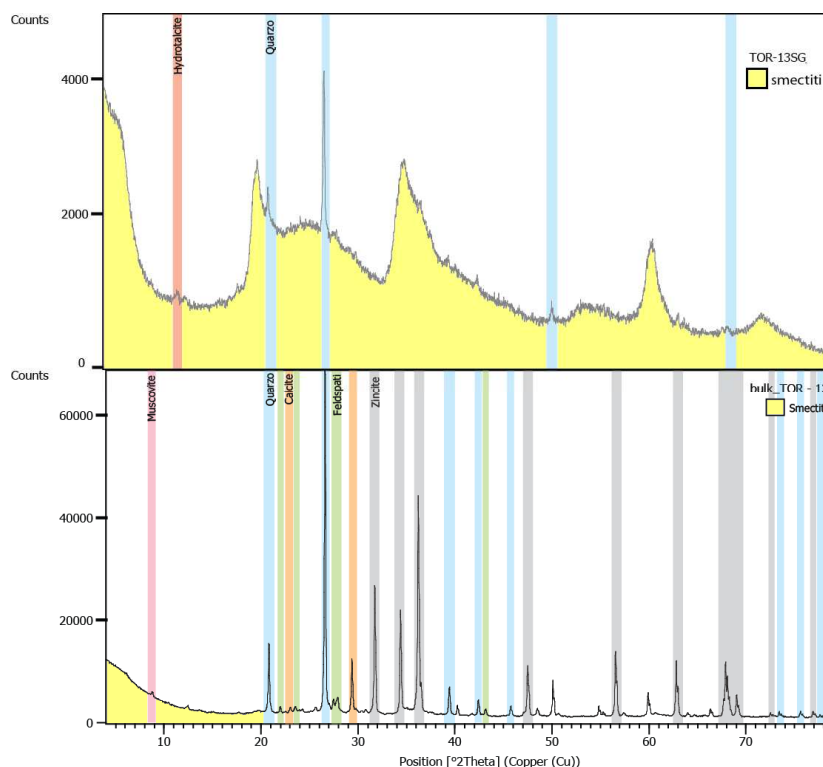


Fig. 5.2.2: Diffrattogramma del campione TOR-13, confronto tra il campione (TOR-13SG, in alto) e la malta (bulk_TOR-13, in basso).

I diffrattogrammi relativi ai rimanenti campioni trattati (TOR-1SG, TOR-2SG, TOR-3SG, TOR-5SG, TOR-6SG, TOR-7SG, TOR-9SG, TOR-10SG, TOR-12SG, TOR-14SG, TOR-15SG, TOR-16SG, TOR-17SG) hanno composizioni intermedie tra i campioni TOR-4SG e TOR-13SG (tabella 5.2).

Il campione TOR-14SG è costituito prevalentemente da calcite ed argille smectitiche paracristalline, associate ad aliquote rilevanti di argille anioniche, anch'esse caratterizzate da bassa cristallinità, come evidenziato dall'elevata ampiezza a metà altezza dei contributi diffrattometrici (Fig. 5.2.3). Il confronto tra il diffrattogramma del campione TOR-14SG e della malta (bulk_TOR-14) dimostra l'efficacia della procedura di separazione per escludere le fasi pertinenti all'aggregato arricchendo considerevolmente il materiale risultante in calcite antropogenica, evidenziando allo stesso tempo limiti nella separazione tra carbonati e fillosilicati paracristallini.

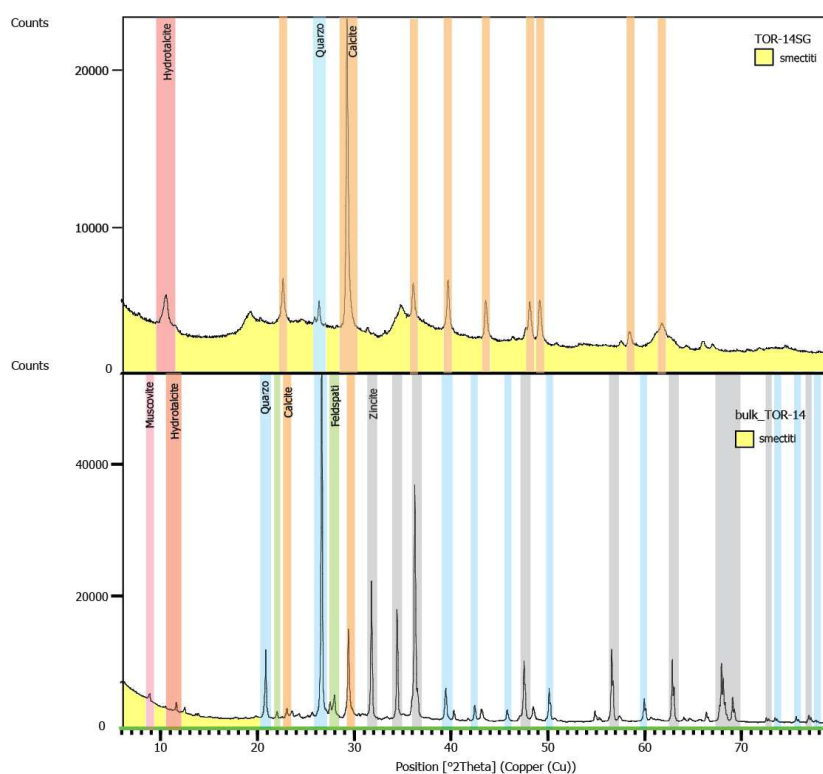


Fig. 5.2.3: Diffratogramma del campione TOR-14, confronto tra il campione (TOR-14SG, sopra) e la malta (bulk_TOR-14, sotto)

Alcuni campioni (TOR-6SG, TOR-15SG e TOR-16SG) sono caratterizzati dalla presenza di una considerevole frazione argillosa paracristallina, identificata dai tipici contributi diffrattometrici delle argille smectitiche già riscontrati nell'analisi dei *lump* di numerosi campioni. Pertanto, la separazione della frazione legante ha permesso di confermare l'occorrenza di aliquote di saponite all'interno dei materiali e, pertanto, di confermarne l'utilizzo come materia prima per la produzione delle malte (capitolo 4.4.2).

Il profilo mineralogico di alcuni campioni (TOR-2SG, TOR-2-SHMP_0.01, TOR-2-SHMP_0.001, TOR-6SG, TOR-14SG e TOR-15SG) indica la presenza di una consistente frazione di argille anioniche, identificabile mediante l'occorrenza dei tipici riflessi diffrattometrici della struttura di riferimento dell'idrotalcite (picco caratteristico a 10,5° 2θ). I diffrattogrammi relativi ai campioni che mostrano la presenza di argille anioniche presentano, inoltre, un innalzamento del fondo a basso angolo ($< 6^\circ 2\theta$)

dovuto probabilmente alla presenza di fasi C-S-H formatesi per reazione pozzolanica tra calce ed argille paracristalline (Baquerizo L. G. *et al.* 2015).

I campioni TOR-2 e TOR-6 sono stati diluiti in una soluzione a diverse concentrazioni di esametafosfato di sodio (SHMP) durante la procedura di separazione del legante.

Dalle analisi diffrattometriche del campione TOR-2SG (Fig. 5.2.4) si deduce come la concentrazione della soluzione deflocculante impiegata sia di fondamentale importanza al fine di ottimizzare la purificazione del legante carbonatico dalle fasi fillosilatiche. Il campione TOR-2-SHMP_0.001 (FIG. 5.2.4), preparato diluendo il campione TOR-2SG in una soluzione di SHMP al 0,001% in acqua ultra pura decarbonatata, è costituito principalmente da calcite; lo stesso campione disperso in una soluzione di SHMP più concentrata (0,01%, TOR-2-SHMP_0.01, Fig. 5.2.4) presenta una maggior quantità di argille anioniche e fasi argillose. Nel primo caso il deflocculante ha agito disperdendo le particelle di carbonato e quindi ha permesso la loro separazione; nel secondo caso l'utilizzo di una soluzione di SHMP più concentrata ha permesso anche una consistente deflocculazione dei fillosilicati. Ciò avviene per la differenza di carica superficiale tra le particelle di calcite e quelle dei fillosilicati; queste ultime, a causa della maggiore carica superficiale, richiedono una più alta concentrazione di deflocculante per essere efficacemente disperse (Bindu J., Aswathi B. 2010).

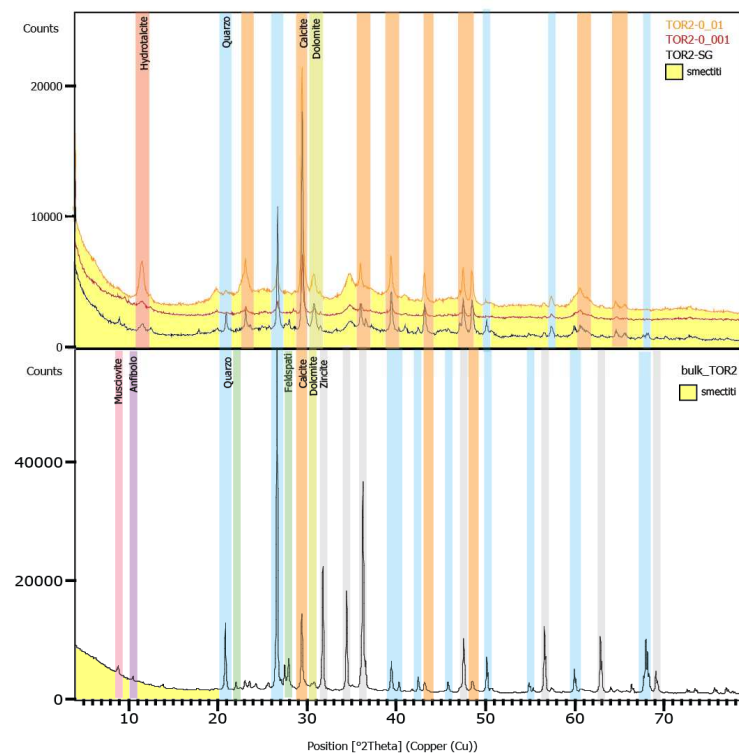


Fig. 5.2.4: Diffrattogramma del campione TOR-2, confronto tra il campione (TOR-2SG, sopra) e i campioni diluiti in soluzioni di SHMP (0,01% e 0,001%) e la malta (bulk_TOR-2, sotto).

5.2.2. Analisi in catodoluminescenza

L'analisi in microscopia ottica in catodoluminescenza dei campioni SG ha permesso di valutare la qualità della procedura di purificazione del legante mediante l'individuazione di fasi carbonatiche luminescenti, le quali possono essere presenti nel legante sotto forma di calcite di neoformazione o di calcare geologico residuo della pietra da calce (Gaft M. 2005; Lindroos A. *et al.* 2014; Takeno N. 2005).

Nella tabella 5.3 sono riportati i dati dell'osservazione dei campioni dopo la procedura di separazione del legante.

Campione SG	Luminescenza
TOR-1	3
TOR-2	2
TOR-3	0
TOR-4	0
TOR-5	2
TOR-6	0
TOR-7	0
TOR-9	1
TOR-10	0
TOR-12	0
TOR-13	0
TOR-14	3
TOR-15	1
TOR-16	0
TOR-17	0

Tab. 3.3: Osservazione al microscopio ottico in catodoluminescenza dei campioni (SG) e relativi valori dell'intensità di luminescenza, classificata secondo i valori 0 (nulla), 1 (bassa), 2 (medio-bassa), 3 (medio-alta), 4 (alta).

I risultati dell'analisi possono essere descritti suddividendo i campioni SG in base all'intensità e al numero di centri di luminescenza osservati.

I campioni TOR-3SG, TOR-4SG, TOR-6SG, TOR-7SG, TOR-10SG, TOR-12SG, TOR-13SG, TOR-16SG E TOR-17SG sono privi di centri di luminescenza, quindi sono stati classificati con luminescenza nulla. I separati TOR-3SG, TOR-4SG, TOR-12SG, TOR-13SG, TOR-16SG e TOR17SG presentano un'intensità di luminescenza minore e

una minor quantità di centri di luminescenza rispetto a quella osservata nei relativi nelle sezioni sottili delle malte originarie: ciò indica chiaramente che la procedura di separazione del legante abbia permesso la purificazione della calcite del legante dalle fasi carbonatiche contaminanti.

I campioni TOR-2SG, TOR-5SG, TOR-9SG e TOR-15SG presentano pochi centri di luminescenza e vengono classificati con intensità da bassa a medio-bassa (Fig. 5.2.5); se confrontati con le osservazioni effettuate sulle sezioni sottili delle relative malte si deduce che la separazione del campione non è avvenuta in modo efficace, in particolare per il campione TOR-9. Attraverso le osservazioni in catodoluminescenza della sezione sottile di quest'ultimo campione l'intensità di luminescenza è stata definita con un valore di intensità di luminescenza minore e l'osservazione in OM-CL di un *lump* indicava diffusi centri di luminescenza; probabilmente la principale fonte di contaminazione del legante sulla quale la procedura di separazione del legante non ha agito in modo efficace.

L'ultimo gruppo comprende i campioni TOR-1SG e TOR-14SG che presentano centri di luminescenza diffusi e sono caratterizzati da intensità di luminescenza medio-alta (Fig. 5.2.6), le analisi relative alle sezioni sottili mostrano un risultato concorde all'osservazione del separato gravimetrico, indice che la separazione gravimetrica non è stata in grado di purificare il legante.

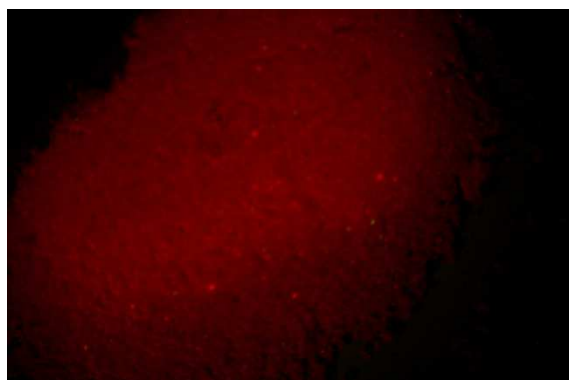


Fig. 5.2.5: Immagine al microscopio ottico in catodoluminescenza del campione SG con luminescenza nulla, campione massivo TOR-5SG. La base dell'immagine corrisponde a 1,42 mm (ingrandimento 100X).

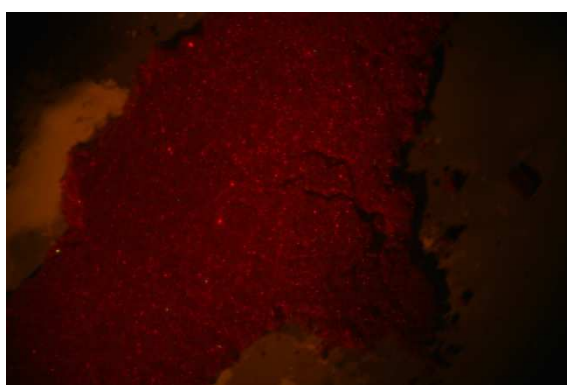


Fig. 5.2.6: Immagine al microscopio ottico in catodoluminescenza del campione SG con luminescenza nulla, campione massivo TOR-1SG. La base dell'immagine corrisponde a 1,42 mm (ingrandimento 100X).

5.2.3. Analisi degli isotopi stabili

L'analisi del rapporto degli isotopi stabili di carbonio e ossigeno può permettere di verificare l'efficienza del procedimento di separazione del legante e la potenziale affidabilità dei campioni di legante per le datazioni ^{14}C .

Nel grafico seguente (Fig. 5.2.7) sono stati diagrammati i risultati dell'analisi IR-MS dei campioni SG (tabella 5.4) e i valori ideali della composizione isotopica del legante della malta (Pachaudi *et al.* 1986, Kosednar-Legenstein *et al.* 2008).

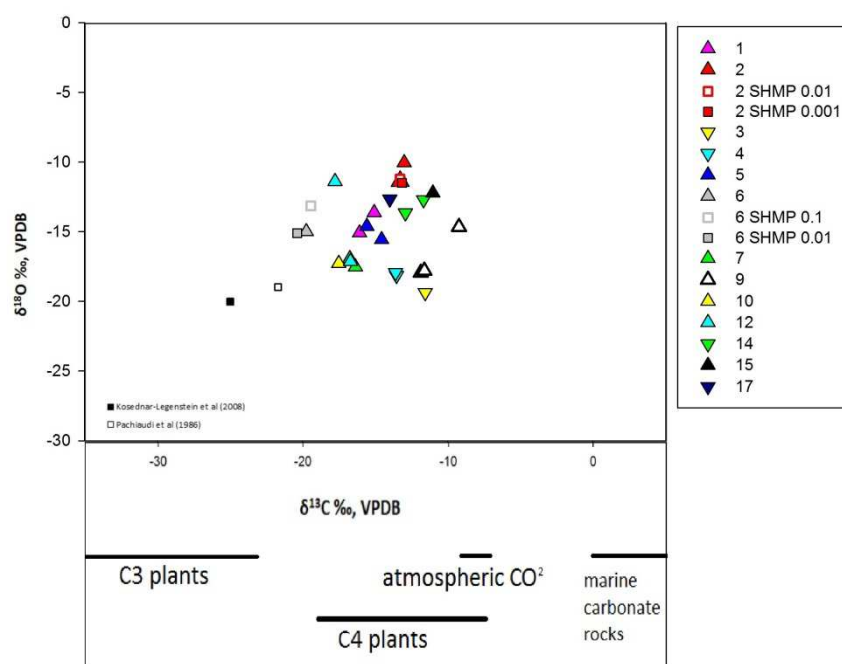


Fig. 5.2.7: Grafico dei rapporti isotopici dei separati gravimetrici. I numeri rappresentano i singoli campioni (tabella 5.4).

Campione (SG)	Turno di separazione	$\delta^{13}\text{C}$ cal (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ cal (‰)
TOR-1	quarto	-15,07	-13,62
TOR-2	secondo	-13,00	-10,04
	quarto	-13,28	-11,37
TOR-2-SHMP_0.01	quinto	-13,29	-11,23
TOR-2-SHMP_0.001	quinto	-13,15	-11,49
TOR-3	quinto	-11,56	-19,37
TOR-4	primo	-13,53	-18,14
	secondo	-13,60	-17,94
TOR-5	secondo	-15,58	-14,60
	quarto	-14,55	-15,56
TOR-6	quinto	-19,75	-14,98
TOR-6-SHMP_0.1	quinto	-19,43	-13,14
TOR-6-SHMP_0.01	quinto	-20,37	-15,10
TOR-7	primo	-16,37	-17,53
	secondo	-16,75	-16,93
TOR-9	primo	-11,85	-17,95
	secondo	-11,61	-17,80
	quarto	-9,23	-14,65
TOR-10	terzo	-17,52	-17,27
TOR-12	terzo	-16,71	-17,13
	quinto	-17,77	-11,38
TOR-13	terzo	NO CARBONIO	
TOR-14	terzo	-11,67	-12,70
	quinto	-12,92	-13,64
TOR-15	quinto	-11,02	-12,21
TOR-16	terzo	NO CARBONIO	
	quarto	NO CARBONIO	
TOR-17	quinto	-13,99	-12,65

Tabella 5.4: Risultati delle analisi dei rapporti isotopici di carbonio ed ossigeno.

L'interpretazione dei risultati dei campioni SG si è focalizzata principalmente sulla variazione del rapporto isotopico del carbonio ($\delta^{13}\text{C}$) rispetto al valore ideale compreso tra -25‰ e -20.7‰. Come già spiegato nel capitolo 3.6, valori più positivi di $\delta^{13}\text{C}$ indicano la presenza di contaminazioni dovute alla presenza di altre fonti di carbonio quali anidride carbonica atmosferica moderna, calcite secondaria o calcare geologico. Dall'osservazione dei risultati (figura 5.2.7 e tabella 5.4) possiamo suddividere i campioni in tre gruppi.

I campioni relativi al primo gruppo (TOR-6, TOR-7, TOR-10, TOR-12) hanno un valore di $\delta^{13}\text{C}$ compreso tra -20‰ e -16‰, perciò vengono considerati privi o quasi privi di contaminazioni.

Il secondo gruppo comprende i campioni (TOR-1, TOR-2, TOR-4, TOR-5, TOR-17) con $\delta^{13}\text{C}$ compreso tra -15‰ e -13‰. I campioni che fanno parte di questo gruppo presentano una minima contaminazione da altre fonti di carbonio.

Infine, il terzo gruppo comprende i campioni con valori superiori a -12‰ (TOR-3SG, TOR-9SG, TOR-13SG, TOR-14SG, TOR-15SG, TOR-16SG), i quali presentano una considerevole contaminazione poiché si avvicinano alla composizione isotopica della CO_2 moderna (tra -9 e -6‰, Kosednar-Legenstein *et al.* 2008).

I risultati dell'analisi IR-MS dei campioni TOR-2-SHMP_0.01, TOR-2-SHMP_0.001, TOR-6-SHMP_0.1 e TOR-6-SHMP_0.01, diluiti in una soluzione di esametafosfato di sodio (SHMP) in fase di separazione del legante, si sono dimostrati in accordo con la composizione isotopica dei campioni tal quali (TOR-2SG e TOR-6SG), questo dimostra che il deflocculante non ha interagito chimicamente con il campione.

5.2.4. Analisi del pH dell'eluato

L'eluato, cioè la soluzione ottenuta dalla filtrazione durante la procedura di separazione del legante, è stato analizzato con la sonda multi-parametrica HI9828 a microprocessore, prodotta da Hanna Instruments, che permette di misurare pH e conducibilità e calcolare il TDS (solidi disciolti totali) di una soluzione.

L'analisi dell'eluato ha permesso di correlare i valori di pH e di conducibilità alla composizione chimica delle soluzioni relative ai campioni analizzati (Tabella 5.5).

L'eluato di alcuni campioni (TOR-2, TOR-2-SHMP_0.01, TOR-14, TOR-15, TOR-17) presenta un pH acido, compreso tra 2.48 e 3.13, e un valore di conducibilità generalmente attorno a 1. Si osserva una relazione inversamente proporzionale tra pH e conducibilità: i campioni a pH più acido presentano in genere conducibilità maggiore rispetto agli altri, condizioni che caratterizzano una soluzione elettrolitica, in cui è presente un'elevata concentrazione di ioni.

Gli eluati che presentano un pH acido (tabella 5.5) sono in genere riferiti a campioni costituiti da argille anioniche, con ciò si deduce che l'abbassamento del pH potrebbe essere dovuto a rilascio di anioni interstrato in soluzione (specialmente ioni carbonato) che formano in seguito composti acidi. Al contrario, i campioni in cui la frazione carbonatica è predominante rispetto alle argille anioniche, presentano con pH attorno a 8 (TOR-6SG).

Il confronto i risultati degli eluati dei campioni diluiti in una soluzione di SHMP (TOR-6-SHMP_0.1, TOR-6-SHMP_0.01, TOR-2-SHMP_0.01 e TOR-2-SHMP_0.001) con quelli degli stessi campioni non trattati con il deflocculante (TOR-6SG e TOR-2SG), evidenzia che il pH si mantiene generalmente costante mentre si registra un aumento di TDS. Quest'osservazione è coerente con l'azione dell'agente disperdente (SHMP), il quale libera ioni in soluzione grazie alla rottura delle strutture delle particelle che formano i "fiocchi".

Campione	Analisi eluato		
	pH	Conducibilità (mS/cm)	TDS (ppm)
TOR-2	3.13	0.986	493
TOR-2-SHMP_0.01	2.48	4.97	2459
TOR-2-SHMP_0.001	8.79	0.277	138
TOR-3	4.51	0.194	97
TOR-6	7.89	0.112	56
TOR-6-SHMP_0.1	8.23	2489	1245
TOR-6-SHMP_0.01	5.75	0.392	196
TOR-12	7.4	0.153	77
TOR-14	2.96	1.288	644
TOR-15	2.94	1.323	662
TOR-17	3.18	0.580	290
Soluzione di SHMP	7.47	0.238	119

Tabella 3.5 Analisi del pH e della conducibilità degli eluati di filtrazione delle soluzioni dopo il periodo di sedimentazione. Il valore TDS è stato calcolato dalla sonda multi-parametrica sul valore della conducibilità.

5.3. Datazione

La datazione al ^{14}C è stata eseguita sul separato gravimetrico mediante uno spettrometro di massa con acceleratore (AMS). L'analisi è stata condotta sui separati gravimetrici costituiti da calcite antropogenica prodotta durante il processo di carbonatazione della calce. Per valutare la presenza di contaminanti, i separati gravimetrici sono stati sottoposti ad analisi di controllo (XRPD, OM-CL, IR-MS) i cui risultati sono stati esposti nel precedente capitolo (5.2).

5.3.1. Scelta dei campioni da datare

Le analisi effettuate sui separati gravimetrici e sui *lump* hanno permesso di identificare i campioni idonei per datare le fasi costruttive del complesso archeologico di Torba.

Si riassumono a seguito i risultati delle analisi di caratterizzazione effettuate sui separati gravimetrici (tabella 5.6) e sui *lump* (tabella 5.7).

La scelta dei campioni per la datazione è avvenuta in base ai seguenti parametri:

1. il rapporto tra la frazione carbonatica e le fasi silicatiche presenti nel campione evidenziate dall'analisi in diffrazione a raggi X;
2. il rapporto isotopico degli isotopi stabili del carbonio $\delta^{13}\text{C}$;
3. l'intensità di luminescenza osservata al microscopio ottico in catodoluminescenza.

Campione (SG)	Turno di separazione	Fasi presenti	$\delta^{13}\text{C}$ cal (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ cal (‰)	Luminescenza
TOR-1	quarto	++Cc	-15,07	-13,62	3
TOR-2	secondo	Cc, -, -clay, -LDH	-13,00	-10,04	2
	quarto		-13,28	-11,37	
TOR-2 - SHMP 0.01	quinto	++Cc, +clay, +LDH	-13,29	-11,23	
TOR-2 - SHMP 0.001	quinto	Cc, - clay, - LDH	-13,15	-11,49	
TOR-3	quinto	++Cc	-11,56	-19,37	0
TOR-4	primo	++Cc	-13,53	-18,14	0
	secondo		-13,60	-17,94	
TOR-5	secondo	Cc, - clay, (t) LDH	-15,58	-14,60	2
	quarto		-14,55	-15,56	
TOR-6	quinto	++Cc	-19,75	-14,98	0
TOR-6 SHMP 0.1	quinto	+Cc, +clay, -LDH	-19,43	-13,14	
TOR-6 SHMP 0.01	quinto		-20,37	-15,10	
TOR-7	primo	++Cc	-16,37	-17,53	0
	secondo		-16,75	-16,93	
TOR-9	primo	++Cc	-11,85	-17,95	1
	secondo		-11,61	-17,80	
	quarto		-9,23	-14,65	
TOR-10	terzo	++Cc, -- clay, (t) LDH	-17,52	-17,27	0
TOR-12	terzo	++Cc, -clay	-16,71	-17,13	0
	quinto		-17,77	-11,38	
TOR-13	terzo	++Clay, (t) LDH	NO CARBONIO		0
TOR-14	terzo	++Cc, -clay, -LDH	-11,67	-12,70	3
	quinto		-12,92	-13,64	
TOR-15	quinto	++Cc, +clay, -LDH	-11,02	-12,21	1
TOR-16	terzo	+Cc, +clay	NO CARBONIO		0
	quarto		NO CARBONIO		
TOR-17	quinto	+Cc, +clay, (t) LDH	-13,99	-12,65	0

Tabella 5.6: Risultati della caratterizzazione dei campioni (SG). Calcite (Cc), argille smectitiche (clay) e argille anioniche (LDH). La quantità relativa delle fasi mineralogiche viene espressa dai simboli: ++ predominante, + dominante, - poca, -- molto poca, (t) in traccia. I valori delle analisi in microscopia ottica in catodoluminescenza sono indicate con 0 (luminescenza nulla), 1 (luminescenza bassa), 2 (luminescenza medio-bassa), 3 (luminescenza medio-alta), 4 (luminescenza alta).

Scelta dei campioni separati (SG) per la datazione

I risultati delle analisi di caratterizzazione permettono la suddivisione dei separati gravimetrici (SG) in quattro gruppi.

Il gruppo costituito dai campioni TOR-6-SHMP_0.01, TOR-6-SHMP_0.1, TOR-6SG, TOR-7SG, TOR-10SG e TOR-12SG presenta una composizione principalmente carbonatica (TOR-7SG) e in alcuni casi ridotte aliquote di fasi smectitiche (TOR-12SG e TOR-6SG); il rapporto isotopico $\delta^{13}\text{C}$ è compreso tra -16,37‰ (TOR-7SG) e -20,37‰ (TOR-6SG). L'intensità di luminescenza osservata è nulla per tutti i campioni.

Il secondo gruppo è costituito dai campioni TOR-3SG e TOR-4SG, che presentano una composizione carbonatica e un rapporto isotopico $\delta^{13}\text{C}$ compreso tra -11,56‰ (TOR-3) e -13,60‰ (TOR-4), quest'ultimo indica la presenza di contaminazioni da altre fonti di carbonio, nonostante ciò non sono stati osservati centri di luminescenza dall'analisi in catodoluminescenza.

Il terzo gruppo è costituito dai campioni TOR-1SG, TOR-2SG, TOR-2-SHMP_0.01, TOR-2-SHMP_0.01, TOR-5SG e TOR-14SG, i quali presentano una composizione principalmente carbonatica con ridotta occorrenza di fasi argillose ed argille anioniche, un rapporto isotopico $\delta^{13}\text{C}$ compreso tra -13‰ (TOR-2SG, TOR-2-SHMP_0.01, TOR-2-SHMP_0.01) e -15,58‰ (TOR-5SG) e una luminescenza da medio-bassa ad alta.

Il quarto gruppo è costituito da campioni per i quali le analisi di caratterizzazione hanno fornito evidenze di forti contaminazioni e quindi non sono idonei alla datazione (TOR-9SG, TOR-13SG, TOR-15SG, TOR-16SG, TOR-17SG). Il campione TOR-9SG presenta una composizione carbonatica, un alto valore isotopico (tra -9‰ e -11‰) e luminescenza bassa. I campioni TOR-13SG, TOR-15SG, TOR-16SG e TOR-17SG sono caratterizzati da una composizione prevalentemente argillosa, tra i quali TOR-15SG e TOR-17SG presentano un rapporto isotopico compreso tra -11‰ e -13‰, mentre per i campioni TOR-13SG e TOR-17SG l'analisi spettrometrica non ha dato risultati affidabili per il basso contenuto di carbonio. I campioni appartenenti a questo gruppo presentano una luminescenza bassa (TOR-15SG e TOR-16SG) o nulla (TOR-13SG e TOR-17SG).

I campioni scelti per la datazione sono indicati nella pianta del sito archeologico di Torba (Fig. 5.3.3): il TOR-4SG relativo alla Cripta di Santa Maria di Torba, i campioni

TOR-7 e TOR-10 provenienti dai muri perimetrali della chiesa di Santa Maria di Torba , TOR-15SG dalle mura a ovest della chiesa.

I primi tre campioni risultano idonei alla datazione, mentre il TOR-15SG è stato scelto come confronto, poiché è caratterizzato da una consistente frazione fillosilicatica, costituita da fasi smettitiche ed argille anioniche (Fig. 5.3.2), oltre che un elevato rapporto isotopico ($\delta^{13}\text{C}$ -11,02%).

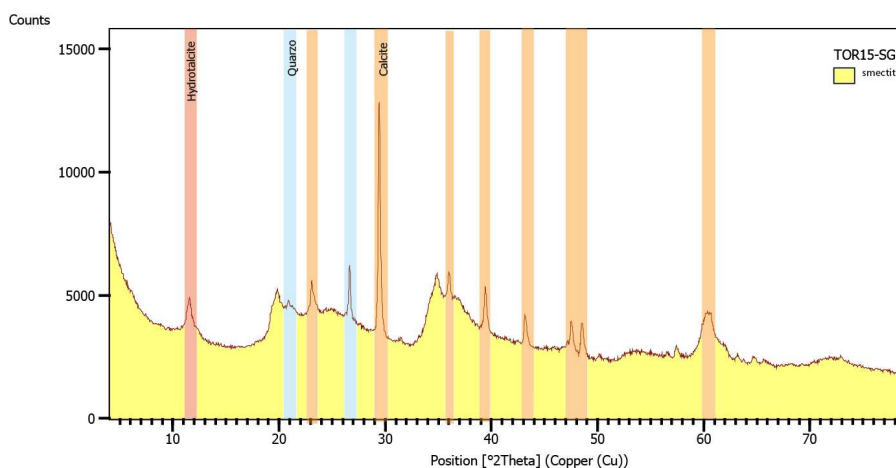


Fig.5.3.2: Diffattogramma del campione TOR-15SG.

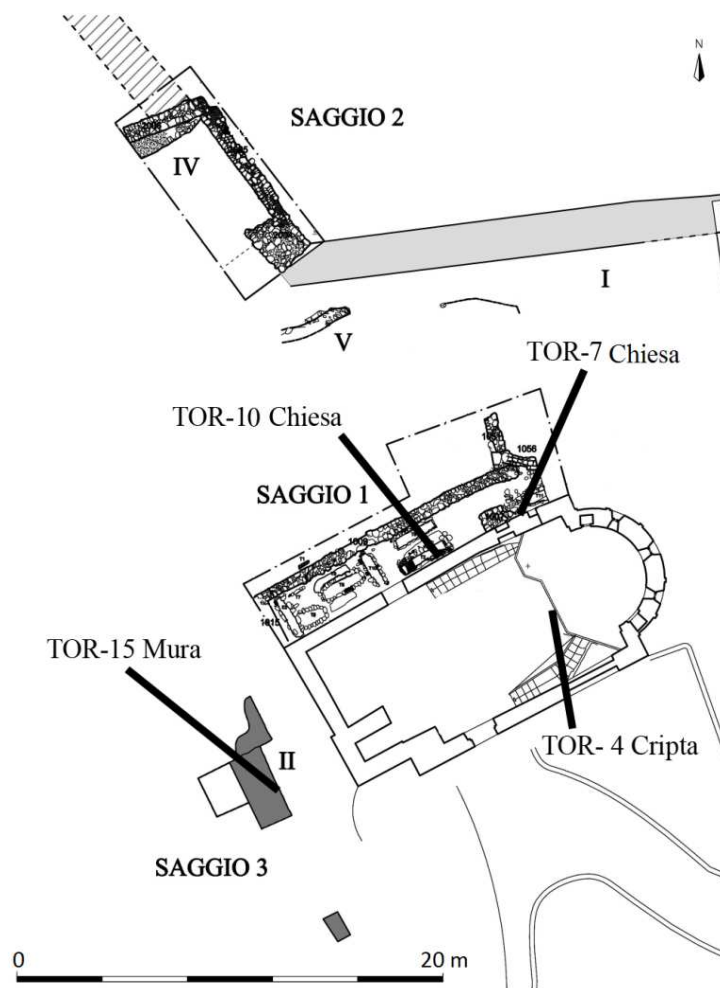


Fig. 5.3.3: Localizzazione dei separati gravimetrici datati nella pianta del sito archeologico di Torba.

Scelta dei *lump* per la datazione

I risultati delle analisi di caratterizzazione (tabella 5.7) permettono di suddividere i campioni di *lump* in tre gruppi.

Campione (LUMP)	XRPD	$\delta^{13}\text{C}$ cal (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ cal (‰)	OM-CL	HI
TOR-2P	Cc, Dol	-13,4	-5,32	-	-
TOR-3P	-	-	-	3	-
TOR-5P	Cc	-	-	2	0,007
TOR-7P	Cc	-12,93	-19,99	2	-
TOR-9P	-	-	-	3	0,271
TOR-10P	Cc	-6,95	-18,13	-	0,001
TOR-12P	Cc, Dol	-17,13	-9,83	3	0,028
TOR-13P	Clay	-	-	-	1,931
TOR-14P	Cc, Dol	-11,66	-6,32	-	0,039
TOR-15P	Cc	-7,16	-7,49	-	-
TOR-16P	-	-8,33	-8,7	1	0,346

Tabella 5.7: Risultati della caratterizzazione dei *lump*. Calcite (Cc), argille smectitiche (clay) e argille anioniche (LDH). La quantità relativa delle fasi mineralogiche viene espressa dai simboli: ++ predominante, + dominante, - poca, -- molto poca, (t) in traccia. Microscopia ottica in catodoluminescenza (OM-CL): l'intensità di luminescenza è espressa coi valori 0 (luminescenza nulla), 1 (luminescenza bassa), 2 (luminescenza medio-bassa), 3 (luminescenza medio-alta), 4 (luminescenza alta). La colonna HI indica l'indice di idraulicità calcolato dalle percentuali in ossidi ottenute dalle microanalisi EDS eseguite sulle sezioni sottili dei campioni di malta.

Il primo gruppo comprende il campione TOR-12P, il quale presenta una composizione principalmente carbonatica e valori isotopici che si avvicinano al valore ideale di leganti carbonatici $\delta^{13}\text{C} = -17.13\text{‰}$. L'indice di idraulicità dei *lump*, calcolato sui dati delle microanalisi EDS eseguite sulle sezioni sottili delle malte, presenta un valore minore di 0,1 che è tipico di una malta a calce aerea.

Il secondo gruppo è costituito dai campioni TOR-2P, TOR-7P, TOR-10P, TOR-14P, TOR-15P, TOR-16P, i quali presentano una composizione principalmente carbonatica. I valori isotopici sono alti rispetto ai valori ideali: il $\delta^{13}\text{C}$ è compreso tra -8,33‰ e -13,4‰. L'indice di idraulicità dei *lump* è minore di 0,1 che è tipico di una malta a calce aerea, tranne il campione TOR-16P (HI=0,346) che presenta alti tenori di MgO e Al₂O₃, relativi alle fasi argillose. L'analisi in microscopia ottica in catodoluminescenza

evidenzia la presenza di fasi carbonatiche di origine geologica, indicata dall'intensità di luminescenza osservata nei campioni TOR-7P e TOR-16P.

Il terzo gruppo è costituito dai campioni TOR-3P, TOR-5, TOR-9P e TOR-13P, i quali sono caratterizzati da una luminescenza medio-alta tipica dei relitti di calcinazione della pietra da calce. L'indice di idraulicità dei *lump* appartenenti a questo gruppo è compreso tra 0,271 (TOR-9P) a 1,931 (TOR-13P), caratteristico di una malta debolmente idraulica e correlabile alla presenza di fasi argillose.

I campioni scelti per la datazione sono (Fig. 5.3.4) i campioni TOR-7P e TOR-10P provenienti dai muri perimetrali della chiesa di Santa Maria di Torba e il campione TOR-12P dell'edificio IV del saggio II.

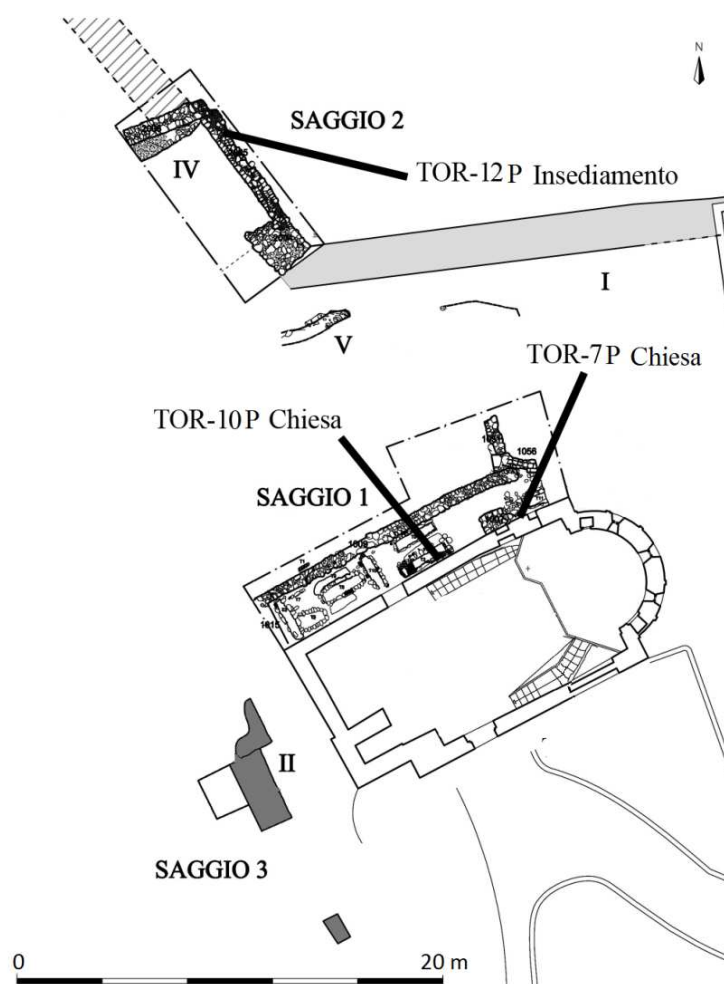


Fig.5.3.4: Localizzazione dei lump datati nella pianta del sito archeologico di Torba.

5.3.2. Risultati

I risultati dell'analisi spettrometrica (AMS) relativi ai separati gravimetrici (TOR-4SG, TOR-10SG, TOR7SG, TOR15SG) e ai *lump* (TOR-7P, TOR-10P, TOR12P) sono espressi in età radiocarbonica, cioè in anni *Before Present*. La datazione del separato gravimetrico TOR-4SG viene confrontata con quella del legante selezionato manualmente allo stereomicroscopio (TOR-4L), questo ha permesso di verificare che i leganti selezionati manualmente sono caratterizzati da un alto grado di contaminazione da parte dell'aggregato.

I dati sono stati calibrati mediante la proiezione dell'età radiocarbonica sulla curva di calibrazione, ottenendo l'età calibrata espressa in anni a.C./d.C.

Nella tabella 5.8 sono riportati gli intervalli di età calibrata relativi alla datazione di ciascun campione.

Punto di campionamento	Campione	Datazione con livello di confidenza 1 σ	Datazione con livello di confidenza 2 σ
Cripta	TOR-4	SG 630 d.C. ÷ 662 d.C. LEGANTE 686 d.C. – 724 d.C. (56.8%) 739 d.C.-768 d.C. (43.2%)	SG 598 d.C. ÷ 675 d.C. (100%) LEGANTE 663 d.C. -777 d.C. (98.3%) 739 d.C. – 768 d.C. (43.2%) 844 d.C.-854 d.C. (0.9%)
Chiesa	TOR-7	SG 610 d.C.- 653 d.C. LUMP 902 d.C – 920 d.C (25.1%) 962 d.C-999 d.C (63.4%) 1002 d.C – 1012 d.C (11.5%)	SG 576 d.C. - 663 d.C. (100%) LUMP 939 d.C. - 1018 d.C. (73.6%) 895 d.C. - 928 d.C. (26.4%)
Chiesa	TOR-10	SG 684 d.C.-724 d.C. (57.2%) 739 d.C.-767 d.C. (42.8%) LUMP 1015 d.C. ÷ 1045 d.C. (68%) 1096 d.C. ÷ 1120 d.C. (27%) 1142 d.C. ÷ 1146 d.C. (3,9%)	SG 661 d.C. - 777 d.C. (98%) 793 d.C. – 802 d.C. (1.0%) 844 d.C. –856 d.C. (1.0%) LUMP 991 d.C. - 1051 d.C. (61.8%) 1082 d.C. - 1129 d.C. (29.8%) 1132 d.C. - 1151 d.C. (8.4%)
Mura	TOR-12	LUMP 895 d.C. –928 d.C. (48,6%) 940 d.C. –977 d.C. (51,4%)	LUMP 876 d.C. - 1015 d.C. (99.5%) 781 d.C. - 786 d.C. (0.50%)
Muro dietro la chiesa	TOR-15	SG 1474 d.C. ÷ 1522 d.C. (47.6%) 1573 d.C. ÷ 1628 d.C. (52.4%)	SG 1539 d.C. ÷ 1635 d.C. (54.8%) 1454 d.C. ÷ 1530 d.C. (45.2%)

Tabella 5.8: Intervalli di età calibrata a.C./d.C. del livello di confidenza 1 σ e 2 σ .

La datazione del campione TOR-4SG è compresa nell'intervallo 598 d.C. - 675 d.C (Fig. 5.3.5). Questo risultato è stato confrontato con un campione di legante TOR-4L, la datazione di quest'ultimo che è compresa nell'intervallo 663 d.C. - 777 d.C. e risulta postdatata rispetto al campione SG di circa 200 anni (tabella 5.8).

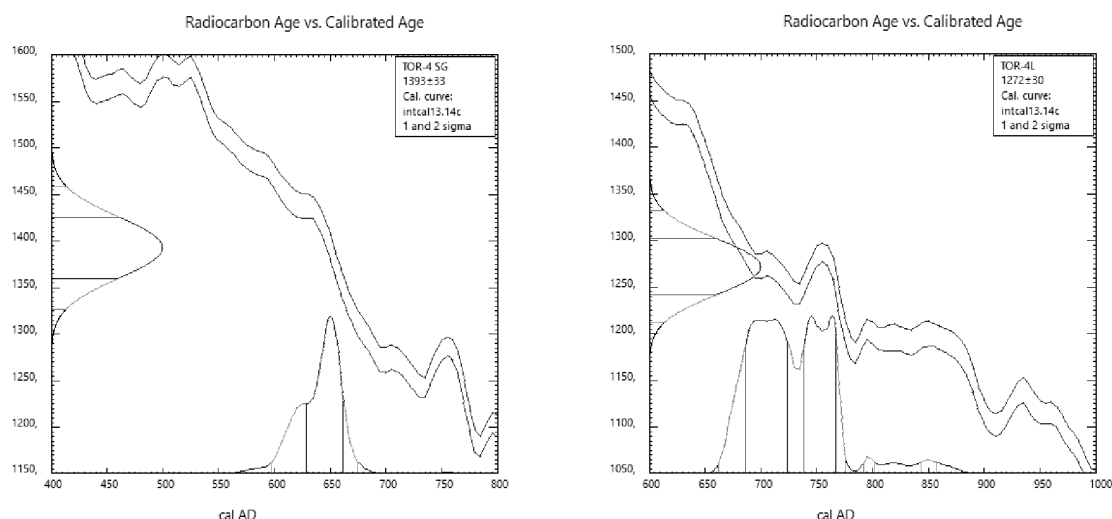


Fig. 5.3.5: Grafici di calibrazione dei campioni TOR-4SG (sinistra) e TOR-4L (destra). I grafici presentano l'intervallo dell'età calibrata, in ascissa, e l'intervallo dell'età radiocarbonica in ordinata; la curva di calibrazione è rappresentata con una doppia linea diagonale. L'intervallo 1σ (68.3%) corrisponde all'area sottesa dalla funzione gaussiana di colore nero, mentre l'intervallo 2σ (95.4%) comprende anche i valori sottesi dalla curva di colore grigio.

La datazione del campione TOR-7SG è compresa tra 576 d.C. e 663 d.C (tabella 3.8 e figura 5.3.6). La datazione dei *lump* TOR-7P (939 d.C. - 1018 d.C.), con probabilità relativa del 73.6%, tabella 5.8) risulta postdatata di circa 300 anni rispetto alla datazione del campione TOR-7SG.

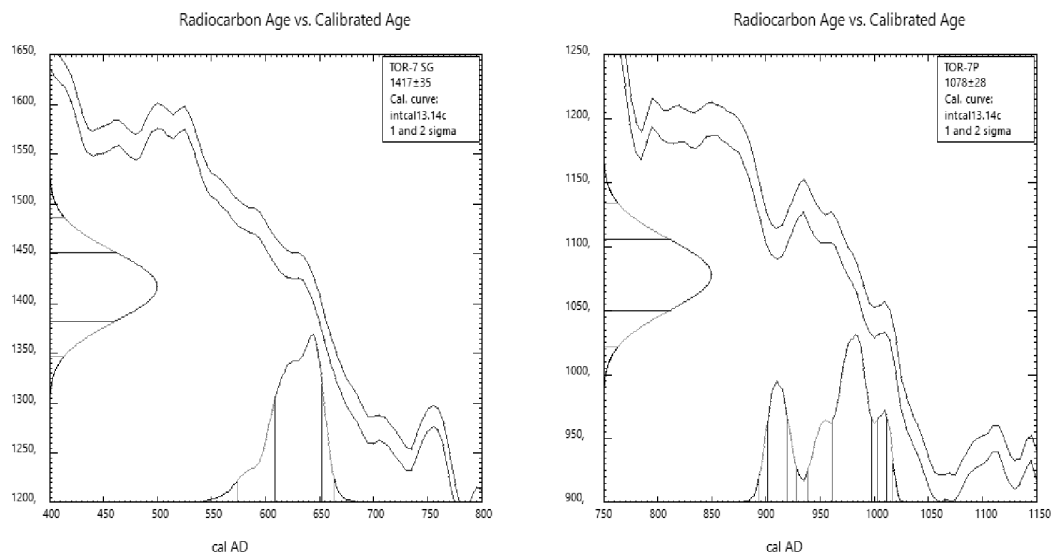


Fig. 5.3.6: Grafici di calibrazione dei campioni TOR-7SG (sinistra) e TOR-7P (destra).

Il campione TOR-10SG è stato datato tra 661 d.C. e -777 d.C. (probabilità relativa del 98%) mentre il rispettivo *lump* TOR-10P è stato datato tra il 991 d.C. e il 1051 d.C. (probabilità relativa del 61.8%), riportati in tabella 5.8 e Fig. 5.3.7.

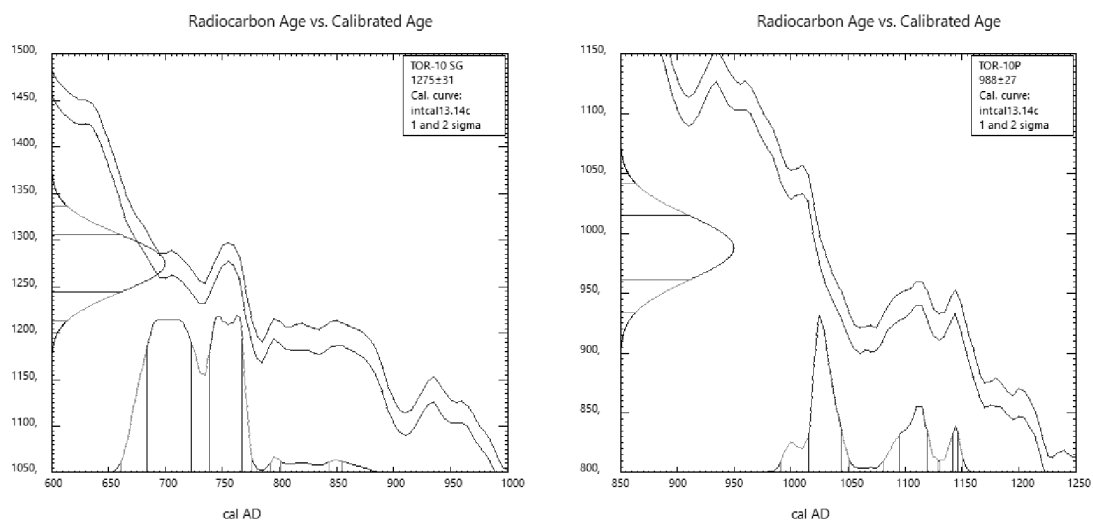


Fig.5.3.7: Grafici di calibrazione dei campioni TOR-10SG (sinistra) e TOR-10P (destra).

La datazione del campione TOR-12 è stata eseguita su un *lump* (TOR-12P), il quale presenta un'età calibrata è compresa tra 876 d.C. e 1015 d.C. con una probabilità relativa del 99.5% (tabella 5.8 e Fig.5.3.8).

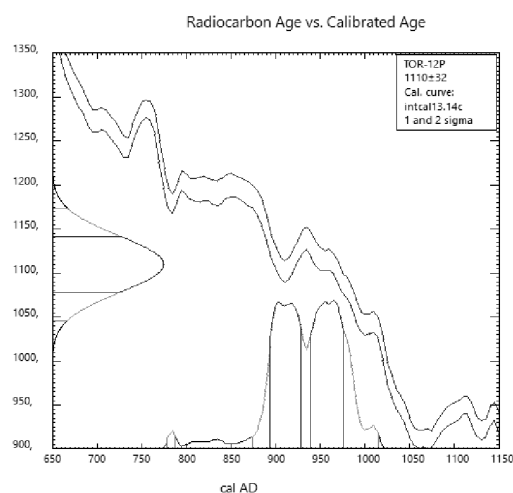


Fig.5.3.8: Grafici di calibrazione del campione TOR-12P.

Il confronto dei risultati ottenuti dall'analisi AMS dei separati gravimetrici con quelli relativi al campione TOR-15SG la cui datazione è compresa nell'intervallo 1539 d.C.-1635 d.C. con una probabilità relativa del 54.8% (tabella 5.8 e Fig. 5.3.9).

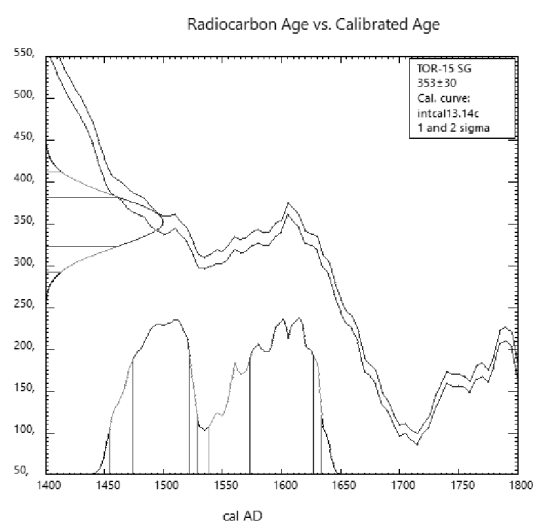


Fig. 5.3.9: Grafico di calibrazione del campione TOR-15SG.

6. Discussione dei risultati

L'approccio multi-analitico, adottato per la datazione delle diverse fasi costruttive del sito archeologico di Torba, ha riguardato l'analisi dettagliata dei campioni di malta, la messa appunto di una procedura per la purificazione, la separazione della frazione da datare (il legante) e loro successiva caratterizzazione.

Attraverso questo interessante caso studio si è potuto delineare un protocollo per verificare a priori quali malte, se datate, possano fornire il periodo della loro messa in opera e quali invece possano portare a datazioni errate.

La caratterizzazione delle malte campionate ha evidenziato la loro eterogeneità tessiturale e composizionale dovuta all'utilizzo di diverse proporzioni tra calce e suolo argilloso durante la fabbricazione.

I campioni costituiti da una predominante frazione argillosa evidenziano la presenza di argille anioniche (LDH), presenti come prodotti di reazione pozzolanica che avviene durante la carbonatazione della malta.

La caratterizzazione delle malte campionate precedentemente alla procedura di separazione del legante comprende l'analisi petrografica delle sezioni sottili, l'analisi qualitativa e quantitativa delle fasi in diffrazione a raggi X da polveri, l'analisi in microscopia elettronica a scansione con microanalisi EDS per la valutazione dell'indice di idraulicità del legante e l'analisi in microscopia ottica in catodoluminescenza per l'individuazione di eventuali fasi carbonatiche di origine geologica.

I campioni separati, ottenuti mediante la procedura di separazione del legante per sedimentazione, sono stati analizzati per verificarne il grado di purificazione mediante l'analisi diffrattometrica a raggi X da polveri, l'osservazione in microscopia ottica in catodoluminescenza e l'analisi degli isotopi stabili in spettrometria di massa.

Dei 16 campioni di malta campionati solo una piccola parte è stata datata mediante spettrometria di massa con acceleratore (AMS). I seguenti separati gravimetrici TOR-4SG, TOR-7SG e TOR-10SG sono i campioni che hanno presentato il più basso grado di contaminanti, essendo infatti caratterizzati dalla presenza di calcite antropogenica, dall'assenza di argille anioniche e da un rapporto isotopico attorno a -20‰ (Pachiaudi *et al.* 1986, Kosednar-Legenstein *et al.* 2008).

I suddetti campioni provenienti dalla chiesa di Santa Maria di Torba presentano un'età calibrata compresa tra il 576 d.C. e il 777 d.C., in accordo con le supposizioni archeologiche (precedente al X secolo d.C., Brogiolo *et al.* 2013). Questi risultati dimostrano, da un lato, l'avvenuta separazione e purificazione del legante della malta dalla componente sabbiosa (sia essa di natura carbonatica o silicatica), dall'altro l'effettiva possibilità di prevedere l'affidabilità dei risultati attraverso la caratterizzazione mineralogica e isotopica dei separati gravimetrici.

La datazione condotta sul campione TOR-15SG risulta postdatata (1539 d.C. - 1635 d.C.) rispetto agli studi archeologici (Brogiolo *et al.* 2013), ciò si dimostra in accordo con le ipotesi elaborate alla luce delle analisi di caratterizzazione del separato gravimetrico, le quali evidenziano la presenza di argille smectitiche e argille anioniche (LDH).

Le argille smectitiche, nello specifico la saponite, presenti come materia prima della malta, sono materiali con potenziale attività pozzolanica (Changling H. *et al.* 1995), cioè sostanze silico-alluminose che, in presenza di acqua, reagiscono a temperatura ambiente con l'idrossido di calcio per formare composti idrati, quali fasi C-S-H ed argille anioniche (LDH). Durante la messa in opera della malta, l'idrossido di calcio (prodotto dall'idratazione della calce) si dissocia liberando in soluzione cationi Ca^{2+} e anioni OH^- che inducono un innalzamento del pH a 12.7. In tali condizioni le fasi argillose presenti liberano per idrolisi SiO_4^- e AlO_2^- , i quali si combinano con gli ioni calcio per formare fasi AFm ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$), che fanno parte del gruppo delle argille anioniche, e fasi C-S-H (silicato di calcio idrato) per loro idratazione e quindi indurimento (Massazza F. 2002).

Le argille anioniche, o *Layered double Hydroxides* (LDH), presentano strutture lamellari di tipo brucitico, costituite da ottaedri $\text{M}(\text{OH})_6$, dove M è un elemento metallico bivalente o trivalente, ad esempio Mg^{2+} e Al^{3+} . Il grado di sostituzione cationica è generalmente compreso tra 0,17 e 0,33 e causa un eccesso di carica positiva che viene compensata dalla presenza anioni interstrato (ad esempio CO_3^{2-}) ed acqua. Il carbonato può essere scambiato con altri anioni determinando una variabilità dello spessore degli strati a seconda del loro raggio ionico. L'idrotalcite fa parte della famiglia delle argille anioniche e ha formula $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$. La sua

struttura è costituita da tre strati ottaedrici coordinati con ioni Al^{3+} e Mg^{2+} alternati a molecole acqua e a anioni carbonato presenti negli interstrati della struttura (Budhysutanto W.N. *et al.* 2010).

Il macrogruppo delle argille anioniche comprende le fasi AFm, le quali sono costituite da lamelle a carica superficiale positiva $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6]^+$ e da cariche negative interstrato $[\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$, dove X è un anione monovalente o un mezzo ione divalente (Fig. 6.1, Baquerizo L.G. *et al.* 2015). Le principali fasi AFm che contengono anioni carbonato nelle zone di interstrato sono il monocarbonato (Mc, Fig. 6.2, Baquerizo L.G. *et al.* 2015) e l'emicarboalluminato (Hc). Il Mc è costituito da lamelle di cationi $[\text{Ca}_2(\text{Al})(\text{OH})_6]^+$ e anioni interstrato $[\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-} \times \text{H}_2\text{O}]$; l'emicarboalluminato ha una struttura molto simile al Mc nella quale metà del gruppo carbonato ($0,5\text{CO}_3^{2-}$) viene scambiato con un gruppo ossidrilico (Baquerizo L.G. *et al.* 2015).

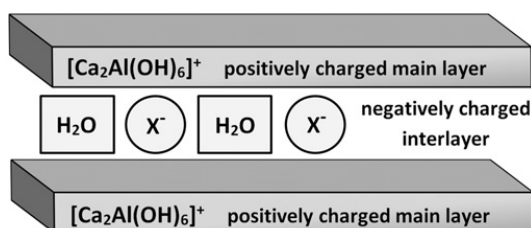


Fig. 6.1: Struttura lamellare delle fasi AFm (Baquerizo L.G. *et al.* 2015)

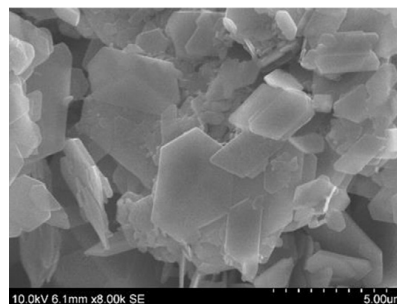


Fig. 6.2: Immagine SEM del monocarbonato (Baquerizo L.G. *et al.* 2015).

Lo studio eseguito ha permesso di identificare le fasi argillose e le argille anioniche tra i contaminanti principali delle malte. In particolare, la presenza di ioni carbonato nell'interstrato delle argille anioniche può alterare il rapporto isotopico del legante rendendo inaffidabile il risultato della datazione. La mobilità degli ioni carbonato presenti nell'interstrato delle argille anioniche, legati mediante legami idrogeno (Frost R. L. *et al.* 2005, Baquerizo L.G. *et al.* 2015) determina, infatti, un continuo scambio di carbonio con l'ambiente circostante anche dopo la carbonatazione della malta, producendo dei risultati postdatati.

La presenza delle argille anioniche può essere identificata dalle analisi descritte in precedenza o, in modo indiretto, attraverso l'analisi dell'eluato di filtrazione dei campioni. La misura del pH e della conducibilità, infatti, rappresenta il potere

elettrolitico della soluzione che è proporzionale alla concentrazione di particelle argillose disperse in soluzione. Le condizioni ideali, verificate nei campioni in studio, sono rappresentate da un pH compreso tra 5 e 8 e una conducibilità minore di 1.

La datazione del campione di legante selezionato allo stereomicroscopio (TOR-4L) è postdatata di 200 anni rispetto al separato TOR-4SG. L'inaffidabilità della datazione ottenuta è comprovata dalle analisi di caratterizzazione effettuate, le quali hanno evidenziato la permanenza di una forte contaminazione dalla frazione di aggregato evidenziata sia dall'analisi diffrattometrica che da quelle isotopiche.

L'età calibrata ottenuta dalla datazione dei *lump* fornisce risultati affidabili per il solo campione TOR-12P (876 d.C. - 1015 d.C.), in accordo con le analisi di caratterizzazione mineralogiche ed isotopiche. D'altro canto le datazioni ottenute per i campioni TOR-10P e TOR-7P, postdatate rispetto ai separati gravimetrici degli stessi campioni, sono da considerarsi non attendibili come evidenziato dalle analisi isotopiche e in catodoluminescenza. Dall'analisi dei *lump*, perciò, si deduce che il loro utilizzo ai fini della datazione va valutato in maniera molto accurata attraverso analisi di caratterizzazione, poiché spesso la loro carbonatazione avviene in fasi successive alla messa in opera della malta (Pecchioni E. *et al.* 2008), con conseguente postdatazione della fase di costruzione dell'edificio in esame.

Conclusioni

Lo studio svolto in questa tesi di laurea magistrale ha permesso di sviluppare un protocollo per la separazione del legante di malte finalizzata alla datazione al radiocarbonio.

Il sito archeologico di Torba, da cui provengono i campioni di malta sui quali è stata verificata la procedura, è costituito da numerose fasi costruttive che si estendono nell'arco temporale compreso tra l'Età Romana e l'Altomedioevo e, di conseguenza, si riscontrano diverse tecniche produttive. Nello specifico, le risultanze analitiche hanno evidenziato l'utilizzo di calce e fasi argillose come materia prima legante, le quali hanno prodotto sia calcite antropogenica mediante processo di carbonatazione della portlandite, sia fasi idrate (C-S-H e argille anioniche) mediante reazione pozzolanica tra la portlandite e la componente argillosa.

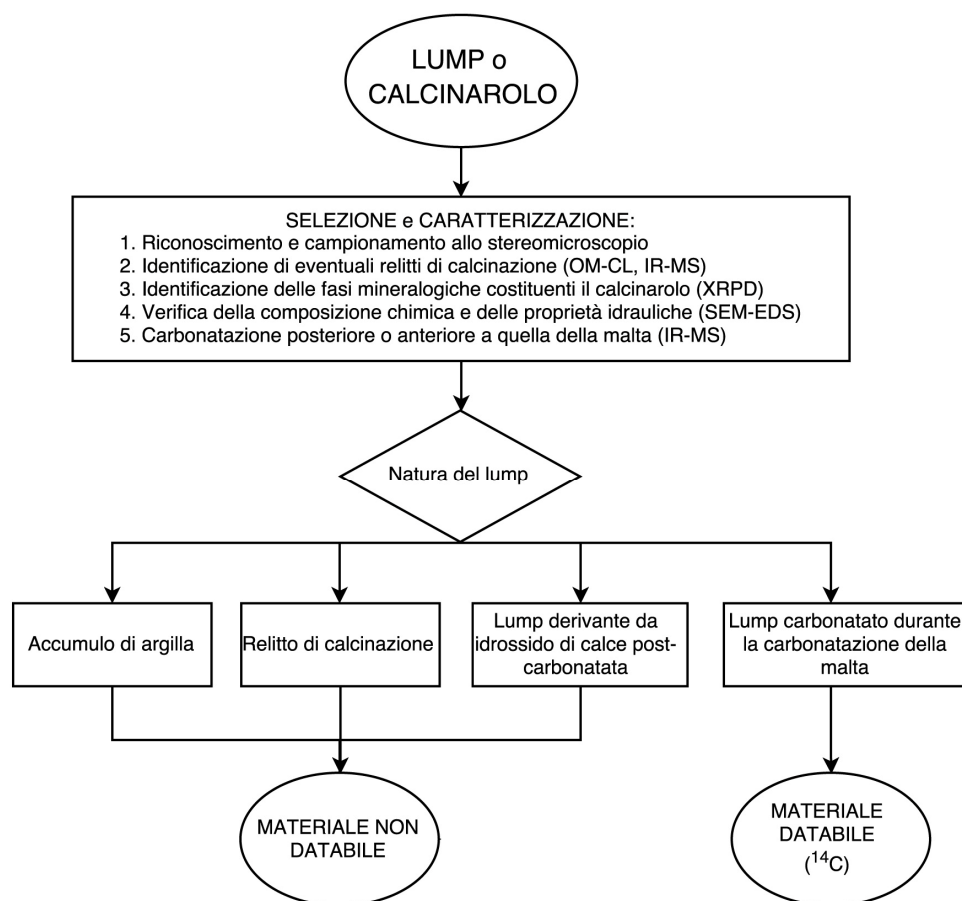
Le analisi di caratterizzazione hanno evidenziato che il protocollo di purificazione del legante per sedimentazione è particolarmente efficace per la purificazione del legante dalla frazione sabbiosa dell'aggregato, consentendo l'ottenimento di datazioni affidabili per malte in cui il processo di carbonatazione è predominante sulla reazione pozzolanica.

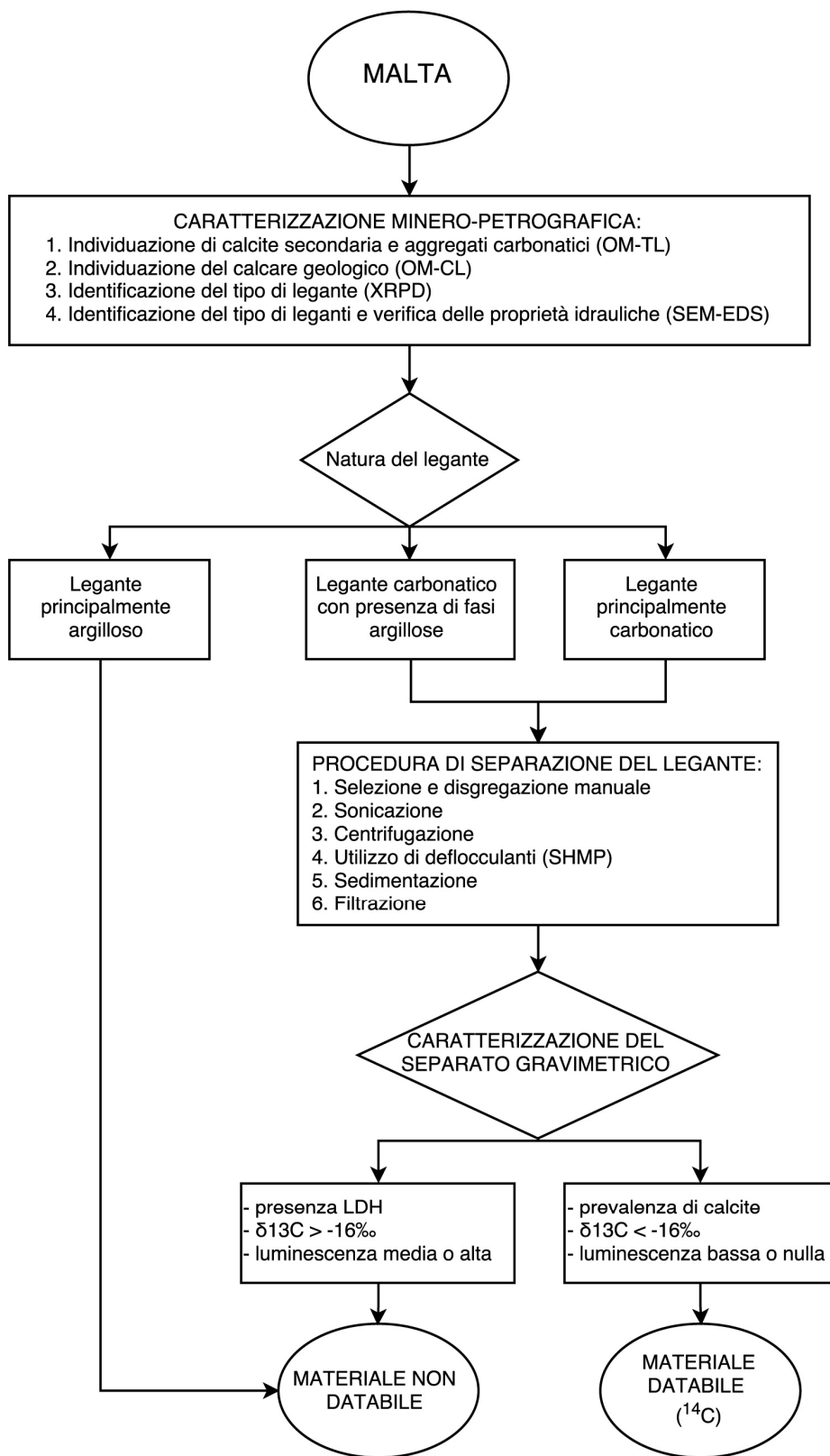
La caratterizzazione delle malte campionate ha evidenziato che le argille anioniche costituiscono uno dei principali contaminanti all'interno della frazione legante, portando a una postdatazione del periodo di messa in opera della malta. Ciò avviene a causa della loro interazione con la CO₂ atmosferica in tempi successivi alla carbonatazione del legante con conseguente continua variazione della composizione isotopica del carbonio presente nel campione. Si è osservato che la separazione per sedimentazione gravimetrica non è sempre sufficiente a separare il legante carbonatico dalle argille anioniche a causa delle dimensioni comparabili tra i cristalliti di tali fasi e quelli della calcite antropogenica. Per ovviare a tale problema è in corso la sperimentazione di una procedura che permetta il rilascio degli ioni carbonato mediante la decomposizione termica delle argille anioniche (Valente J.S. *et al.* 2012, Toshiyuki H. *et al.* 1995, Frost R. L. *et al.* 2005).

Le analisi di caratterizzazione condotte su campioni di legante tal quale selezionato manualmente hanno evidenziato una forte eterogeneità degli stessi e l'ottenimento di datazioni non corrispondenti ai periodi di messa in opera delle malte, confermando la necessità di trattare i campioni mediante processo di separazione gravimetrica.

La datazione di alcuni *lump* ha evidenziato risultati spesso postdatati rispetto alla data attesa, dovuti al verificarsi della reazione di carbonatazione in fasi successive alla messa in opera della malta (Pecchioni E. *et al.* 2008).

Nei *flow chart* seguenti sono schematizzate le procedure per un *lump*, o calcinarolo, e per un campione di malta, finalizzate alla datazione al radiocarbonio.





Appendice

L'analisi quantitativa delle fasi si basa sul concetto di onda elettromagnetica, la cui intensità è proporzionale al quadrato della sua ampiezza. Per la diffrazione dei raggi X vale la relazione:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (A.3)$$

in cui I_{hkl} e F_{hkl} sono rispettivamente l'intensità diffratta e il fattore di struttura associati al nodo del reticolo reciproco di coordinate (hkl) .

L'equazione che definisce l'intensità del picco di diffrazione (o riflesso) hkl in un campione policristallino monofasico, nel caso della geometria con campione piatto in riflessione (Bragg-Brentano), è la seguente:

$$I_{hkl} = K_e \times K_{hkl} \times \frac{1}{2\mu} \quad (A.4)$$

Dove:

K_e = costante strumentale che dipende da intensità incidente, lunghezza d'onda della radiazione, larghezza della fenditura del rivelatore, raggio goniometrico, raggio classico dell'elettrone ($= 7,9 \cdot 10^{-26}$ cm), carica e massa dell'elettrone, velocità della luce e dalla sezione del fascio trasversale;

K_{hkl} = costante del campione per il riflesso hkl , che dipende da volume del campione irraggiato, volume della cella elementare della fase, fattore di struttura del riflesso (hkl) , fattore di molteplicità del riflesso (hkl) , fattore di Lorentz-polarizzazione;

μ = coefficiente di assorbimento lineare della fase.

Nella geometria Bragg-Brentano il volume del campione irraggiato viene definito dal coefficiente di assorbimento lineare μ , che è costante per tutti i valori di 2θ poiché si assume che l'apertura delle fenditure divergenti sia fissa.

Nella miscela di più fasi cristalline (e non), l'intensità diffratta di un riflesso hkl per ciascuna fase cristallina α è proporzionale alla frazione in volume della stessa. Da cui, per una miscela polifasica la (A.4) si modifica come segue:

$$I_{(hkl)\alpha} = \frac{1}{2} \times K_e \times K_{(hkl)\alpha} \times X_\alpha \times \frac{1}{\mu_m} \quad (A.5)$$

Dove:

$K_{(hkl)\alpha}$ = costante del riflesso hkl per la fase α ;

x_α = frazione in volume della fase α ;

μ_m = coefficiente di assorbimento lineare della miscela [cm^{-1}] (il volume del campione, compreso quello della fase α , attraversato dai raggi X dipende dal coefficiente di assorbimento della miscela).

Per passare dalla frazione in volume, x_α , a quella in peso w_α (sarebbe più appropriato dire “in massa”), consideriamo la relazione $x_\alpha = \frac{V_\alpha}{V_s} = \frac{w_\alpha/\rho_\alpha}{\sum_i (w_i/\rho_i)} = \frac{w_\alpha}{\rho_\alpha} \times \rho_m$ con $\sum_i$ estesa a tutte le i-esime fasi nella miscela. Otteniamo quindi la seguente espressione:

$$I_{(hkl)\alpha} = K \times \frac{w_\alpha}{\rho_\alpha} \times \frac{1}{\mu_m^*} \quad (\text{A.6})$$

In cui:

$K = 1/2 \cdot K_e \cdot K_{(hkl)\alpha}$;

w_α = frazione in peso della fase α ;

ρ_α = densità della fase α ;

$\rho_m = \sum_i \rho_i$ = densità della miscela;

$\mu_m^* = \mu_m/\rho_m \sum_i X_i (\mu/\rho)_i [\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}]$ = coefficiente di assorbimento di massa della miscela;

Il coefficiente di assorbimento di massa della miscela (μ_m^*), in generale, è incognito perché dato dalla media ponderata dei valori del coefficiente di assorbimento lineare (μ^*) di tutte le fasi che costituiscono la stessa miscela.

La frazione in peso di una fase cristallina non può essere calcolata dalla misura dell'intensità diffratta se essa fa parte di una miscela polifasica, questo a causa dell'effetto matrice, per il quale se si impone lo stesso valore di w_α in miscele a diversi componenti, si ha un aumento o una diminuzione della $I_{(hkl)\alpha}$ rispetto a quanto misurato nelle stesse condizioni sperimentali su un campione di fase pura.

Tutti i metodi per l'analisi quantitativa tramite la diffrazione a raggi X hanno come obiettivo quello di determinare o eliminare il termine μ_m^* in modo da rendere l'equazione risolvibile.

I metodi tradizionali si basano sull'intensità determinata per i singoli picchi (nella relazione A.6), mentre il metodo Rietveld considera le informazioni sulla I_α ottenuta dall'elaborazione estesa a tutto il profilo. Nei diversi approcci sperimentali può essere aggiunto uno standard interno, metodo che si basa sul rapporto di due equazioni come la

(A.6) relative all'intensità dei riflessi (hkl) e (hkl)' appartenenti a due fasi distinte α e β ($I_{(hkl)\alpha}$ ed $I_{(hkl)'\beta}$) entrambe presenti nella miscela:

$$I_{(hkl)\alpha} / I_{(hkl)'\beta} = K \times w_{\alpha} / w_{\beta} \quad (A.7)$$

In cui:

α = fase da determinare,

β = standard interno.

Applicando la (A.7) a miscele binarie sintetiche con proporzioni note w_{α}/w_{β} , può essere ricavata la costante di proporzionalità tra α e β . Aggiungendo alla miscela in esame contenente α (ma non β) una quantità nota di β sarà quindi possibile ricavare la frazione in peso di α (e di tutte le altre fasi presenti) inserendo nella (A.6) i valori di K determinati per ciascuna fase rispetto a β ; la fase β viene usata quindi come standard interno (std). La fase scelta come standard interno deve essere diversa da quelle già presenti, avere pochi picchi non sovrapposti a quelli delle fasi in esame e, possibilmente, avere un coefficiente di assorbimento non troppo diverso da quello della(e) fase(i) analizzate (Cruciani G., Guagliardi A. 2006).

L'analisi quantitativa con il metodo Rietveld si basa sulla costruzione di un modello dell'intero pattern di diffrazione di un materiale policristallino e successiva ottimizzazione dei parametri del modello, mediante l'applicazione di algoritmi matematici, che minimizzino le differenze con il corrispondente pattern sperimentale. Il pattern di diffrazione, ottenuto dall'analisi in diffrazione da polveri, è costituito da singoli punti di misura (Y_i^{obs}), ciascun Y_i^{obs} viene messo in relazione con il corrispettivo Y_i^{calc} mediante la relazione:

$$Y_i^{calc} = k \times Y_i^{obs} \quad (A.8)$$

In cui k è il fattore di scala.

La funzione nella procedura di *fitting* tra pattern misurato e calcolato è:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i \times (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \quad (A.9)$$

In cui:

w_i = peso assegnato all' i -esimo punto misura;

n = numero totale punti misura, solitamente 103 – 104, dato dalla relazione $(2\theta_{max} - 2\theta_{min}) / (\Delta 2\theta + 1)$.

Il passaggio successivo è quello di ottimizzare tutti i parametri utilizzati per generare il pattern calcolato in modo da ridurre al minimo Φ (riduzione ai minimi quadrati).

Le componenti del profilo da considerare durante il raffinamento sono:

- la posizione e l'intensità dei picchi,
- l'allargamento dei picchi,
- le aberrazioni strumentali,
- il background.

Ogni componente è riconducibile ai parametri strutturali e strumentali che durante la procedura di analisi vengono variati (raffinati) al fine di far coincidere un profilo calcolato con il profilo di diffrazione misurato.

Il requisito fondamentale per l'applicazione dell'analisi quantitativa Rietveld è la disponibilità di modelli strutturali affidabili per ciascuna delle fasi da quantificare, reperibili in letteratura o da database.

Il calcolo del pattern di diffrazione segue le seguenti relazioni:

nel caso di una singola fase: $Y_{\text{calc}}(i) = b_i + k \sum_{j=1}^m I_j y_j(x_j)$ (A.10)

nel caso di una miscela di fasi: $Y_{\text{calc}}(i) = b_i + [\sum_{l=1}^p k_l \times \sum_{j=1}^m I_j y_j(x_j)]$ (A.11)

in cui:

i = i-esimo punto del pattern di diffrazione;

j = j-esimo riflesso di Bragg che contribuisce in quel punto;

$Y_{\text{calc}}(i)$ = conteggio calcolato allo step i-esimo;

b_i = contributo del background;

k = fattore di scala;

$y_j(x_j)$ = *peak shape function* (PSF), dalla quale dipende la forma di un picco misurato,

dove $X_j = 2\theta_i - 2\theta_j$;

I_j = intensità integrata del j-esimo riflesso di Bragg.

La PSF, $y_j(x_j)$, è descritta dalla convoluzione di vari parametri:

$$\text{PSF} = J(\theta) * W(\theta) * B(\theta) + b(\theta) \quad (\text{A.12})$$

dove:

J = funzione di allargamento strumentale,

W = funzione della dispersione angolare della lunghezza d'onda del raggio incidente,

B = contributo del campione,

b = contributo del fondo.

Le funzioni più utilizzate per descrivere la forma dei picchi sono: Gauss, Lorentz, Pseudo Voigt (combinazione lineare di G e L), Pearson VII.

La funzione dell'intensità dei riflessi di Bragg (I_j) dipende dalla relazione:

$$I_j = K_e \times 1/V_c^2 \times M_j \times L_\theta \times P_\theta \times V_s \times A_\theta \times O_j \times |F_j|^2 \quad (A.13)$$

In cui:

K_e = costante sperimentale che dipende da I_0 , λ , apertura fenditure di focalizzazione, raggio goniometrico;

V_c = volume di cella elementare della fase;

M_j = fattore di molteplicità del riflesso;

L_θ e P_θ = fattore di Lorentz e di polarizzazione, che dipendono rispettivamente da effetti geometrici e dalla polarizzazione parziale di onde elettromagnetiche in seguito a diffusione;

V_s = volume del campione irraggiato;

A_θ = fattore di assorbimento;

O_j = orientazione preferenziale, che viene corretta mediante la funzione *March-Dollase*;

F_j = fattore di struttura del j-esimo riflesso.

Il fattore di struttura (F_j) è descritto dalla relazione:

$$F_j = F_{hkl} = \sum_{a=1}^n f_a t_a \exp [2\pi i (hx_a + ky_a + lz_a)] \quad (A.14)$$

In cui n è il numero totale di atomi in cella elementare, mentre x_a , y_a , z_a sono le coordinate atomiche a-esimo atomo che sono parametri raffinati.

Riprendendo le equazioni (A.8), (A.5) e la (A.6) si ottiene:

$$S_j = K_e x_\alpha \times 1/2\mu_m = K_e \times w_\alpha/\rho_\alpha \times 1/\mu_m^* \quad (A.15)$$

Dove S_j è il fattore di scala della fase α della miscela, che è proporzionale all'intensità $I_{(hkl)\alpha}$.

Imponendo la condizione che siano presenti solo fasi cristalline ($\sum_j X_j = 1$) si può eliminare μ_m^* e ottenere:

$$w_\alpha = \frac{S_j \rho_\alpha}{\sum_j S_j \rho_j} \quad (\text{A.16})$$

dove S_j è il fattore di scala di ciascuna fase.

La (A.16) si può scrivere anche sostituendo a ρ_α e ρ_j rispettivamente $(ZMV_c)_\alpha$ e $(ZMV_c)_j$ (in cui Z = il numero di unità di formula nella cella elementare; M = massa dell'unità di formula, V_c = volume di cella).

Nonostante si disponga di modelli strutturali affidabili per tutte le fasi da quantificare, se l'assunzione di $\sum_j w_j = 1$ è sbagliata o se nel campione è presente fase amorfa, la percentuale delle fasi verrebbe sovrastimata. Perciò, spesso si ricorre al metodo dello standard interno, e quindi essendo il rapporto $w_{std, noto} / w_{std, raff}$ sempre minore di 1, si può rinormalizzare la frazione in peso delle singole fasi:

$$w_{\alpha, norm} = w_{\alpha, raff} \times \frac{w_{std, noto}}{w_{std, raff}} \quad (\text{A.17})$$

$$w_\alpha = \frac{w_{\alpha, norm}}{1 - X_{std, noto}} \quad (\text{A.18})$$

e la frazione in massa dell'amorfo verrà calcolata per differenza a 1 rispetto alla somma delle frazioni

in massa corrette delle fasi cristalline:

$$w_{amorfo} = 1 - \sum_j w_j \quad (\text{A.19})$$

dove $\sum_j w_j$ è la somma delle frazioni in peso di tutte le fasi presenti (Rietveld H. 1969).

Bibliografia

- Alexander L.E., Klug H.P (1948) Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures. *Analysis Chemistry*, 20 (10), p 886–889.
- Baquerizo L.G., Matschei T., Scrivener K. L., Saeidpour M., Wadsö L. (2015) Hydration states of AFm cement phases. *Cement and Concrete Research* 73, p 143–157.
- Berger R. (1992) 14C Dating Mortar In Ireland, *Radiocarbon*, Vol. 34(3), p 880-889.
- Bindu J., Aswathi B. (2010) Effect of Concentration of Dispersing Agent on the Grain Size Distribution of Fine Grained Soil, *Indian Geotechnical Conference*, December 16–18.
- Bragg W.L. (1913) The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 17, p 43-57.
- Brogiolo G.P., Chavvaria Arnau A., Giacomello F., Marinato M. (2013) Scavi e ricerche 2013-2014 del complesso di Torba (VA).
- Bruni S., Cariati F., Fermo P., Cariati P., Alessandrini G., Toniolo L. (1997) White lumps in fifth- to seventeenthcentury AD mortars from northern Italy. *Archaeometry* 39(1), p 1–7.
- Budhysutanto W.N., VanDenBruele F.J., Rossenaar B.D., VanAgterveld D., VanEnckevort W.J.P., Kramer H.J.M. (2011) A unique growth mechanism of donut-shaped Mg–Al layered double hydroxides crystals revealed by AFM and STEM–EDX. *Journal of Crystal Growth* vol. (318), p 110–116.
- Carta Geologica d'Italia in scala 1:100.000, fogli 15,16, 17, 31, http://193.206.192.231/carta_geologica_italia/nord.htm
- Changling H., Makovicky E., Osbaeck B. (1995) Pozzolan reaction of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research*, vol. 25, p 1691-1702.
- Charola A.E., Henriques F.M.A. (2000) Hydraulicity in lime mortars revisited, in: Bartos P., Groot C., Hughes J.J., *Proceedings of the International, RILEM workshop “Historic Mortars: Characteristics and Tests”*, Paisley, RILEM Publications: 5-105.
- Christidis G.E. (2011) *Advances in the Characterization of Industrial Minerals*, TMU notes in mineralogy, vol. 9, Mineralogical society, London.
- Cruciani G., Guagliardi A. (2006) *Analisi quantitativa: metodi tradizionali e Rietveld*.

- Dal Corso J., Gianolla P., Newton R.J. , Franceschi M., Roghi G., Caggiati M., Raucsik B., Budai T., Haas J., Preto N. (2015) Carbon isotope records reveal synchronicity between carbon cycle perturbation and the “Carnian Pluvial Event” in the Tethys realm (Late Triassic). *Global and Planetary Change* 127, p 79–90.
- De Marchi M.P. (2013) Castelseprio e Torba: sintesi delle ricerche e aggiornamenti - articolo: Per una storia religiosa di Castelseprio: il complesso di Torba e la chiesa di S. Maria *Foris Portas* di Brogiolo G.P. SAP Società Archeologica s.r.l., p 213-254.
- Dotsika E., Psomiadis D., Poutoukis D., Raco B., Gamaletsos P. (2009) Isotopic analysis for degradation diagnosis of calcite matrix in mortar. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* vol. 395, p 2227–2234.
- Fontana L. (2012) Relazione geologica e geotecnica a supporto interventi di ampliamento dei cimiteri di Carnago e Rovate mediante la realizzazione di nuovi loculi.
- Frencia R. (2012) Composizioni degli intonaci. Analisi macroscopica e osservazioni geologiche, Le indagini diagnostiche, p367-369.
- Frost R.L., Martens W. N., Erickson K.L. (2005) Thermal decomposition of the hydrotalcite - Thermogravimetric analysis and hot stage Raman spectroscopic study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 82, p 603–608.
- Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. (2005) *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Ed.Springer., Berlin Heidelberg, p 45-118.
- Hale J., Heinemeier J., Lancaster L., Lindroos A. e Ringbom Å. (2004) Dating Ancient Mortar. *American Scientist* vol.91, p 130-137.
- Heinemeier J., Ringbom Å., Lindroos A., Sveinbjörnsdóttir Á.E. (2010) Successful AMS ¹⁴C dating of non-hydraulic lime mortars from the Medieval churches of the Åland Islands, Finland. *Radiocarbon* 52(1), p 171-204.
- Hill R. J., Howard C. J. (1987) Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Applied Crystallography* 20, p 467-474.
- Jenkins R., Snyder R.L., (1996) *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. vol. 118 in *Chemical Analysis* J.D. Winefordner ed., Wiley-Interscience Publication, New York.
- Klug H.P., Alexander L.E. (1974) *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd Ed.,Cap.7, New York.

- Kosednar-Legenstein B., Dietzel M., Leis A., Stingl K. (2007) Stable carbon and oxygen isotope investigation in historical lime mortar and plaster – Results from field and experimental study. *Applied Geochemistry* vol.23, p 2425–2437.
- Kosednar-Legenstein B., Dietzel M., Leis A., Stingl K. (2008) Stable carbon and oxygen isotope investigation in historical lime mortar and plaster – Results from field and experimental study. *Applied Geochemistry*, vol. 23, p 2425–2437
- Lazzati M. (2014) Il carbonio-14 e le datazioni archeologiche, ver. 7.0.
- Libby W. F. (1952) Radiocarbon dating, Univ. Chicago Press.
- Lindroos A., Heinemeier J., Ringbom Å., Braskén M., Sveinbjörnsdóttir Á. (2007) Mortar dating using AMS 14C and sequential dissolution: Examples from medieval, non-hydraulic lime mortars from the Åland Islands SW Finland. *Radiocarbon* 49(1): 47-67.
- Lindroos A., Ranta H., Heinemeier J., Lill J. (2014) 14C chronology of the oldest Scandinavian church in use. An AMS/PIXE study of lime lump carbonate in the mortar. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 331, p 220–224.
- Litherland A. E. (1987) Fundamental od accelerator mass spectroscopy. *Phil. Trans. A-The Royal Society Publishing*, 323, p 5-21
- Madsen I.C., Scarlett N.V.Y., Cranswick L.M.D., Lwin T. (2001) Outcomes of the International Union of Crystallography. Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 1a to 1h. *Journal of Applied Crystallography*, vol. 34(4), p 409-426.
- Mannoni T. (1984) Metodi di datazione dell’edilizia storica, *Archeologia Medievale*, 11, pp. 396-403.
- Marzaioli F., Borriello G., Passariello I., Lubritto C., De Cesare N., D’Onofrio a., Terrasi F. (2008) Zinc reduction as an alternative method for ams radiocarbon dating: process optimization at circe. *Radiocarbon*, Vol. 50(1), p 139–149.
- Marzaioli F., Lubritto C., Nonni S., Passariello I., Capano M., Terrasi F. (2011) Mortar Radiocarbon Dating: Preliminary Accuracy Evaluation of a Novel Methodology. *Anal. Chem.* 83, p 2038–2045.
- Marzaioli F., Nonni S., Passariello I., Capano M., Ricci P., Lubritto C., De Cesare N., Eramo G., Castillo J.A.Q., Terrasi F. (2013) Accelerator mass spectrometry C-14 dating of lime

- mortars: Methodological aspects and field study applications at CIRCE (Italy). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 294, p 246-51.
- Massazza F. - Properties and applications of natural pozzolanas, in: *Structure and Performance of Cements* (2002), edited by Bensted J and Barnes P., cap. 13, p 326-352.
- Milanesio M. (2006) Diffrazione da materiali policristallini i: principi e campi di applicazione, nel libro "Analisi di Materiali Policristallini mediante Tecniche di Diffrazione".
- Muller A.R. (1977) Radioisotope Dating with a Cyclotron, *New Series*, Vol. 196(4289), p 489-494.
- Müller G. (1964) *Methoden der Sediment-Untersuchung*, Schweizerbart, Stuttgart.
- Munsell A. (1957), *Soil colour chart*, Baltimore.
- Nawrocka D., Czernik j., Goslar T. (2009) ¹⁴C dating of carbonate mortars from polish and israeli sites. *Radiocarbon*, vol. 51(2), p 857–866.
- Nonni S., Marzaioli F., Secco M., Passariello I., Capano M., Lubritto C., Mignardi S., Tonghini C., Terrasi F. (2013) ¹⁴C mortar dating: the case of the medieval Shayzar citadel, Syria. *Radiocarbon*, vol. 55(2–3), p 514–525.
- Norma UNI 11176 (2006) Beni culturali, Descrizione petrografica di una malta.
- Pachiaudi C., Marechal J., Van Strydonck M., Dupas M., Dauchot-Dehon M. (1986) Isotopic fractionation of carbon during co₂ absorption by mortar. *Radiocarbon*, vol. 28(2A) p 691-697.
- Parenti R. (1987) Una proposta di classificazione tipologica delle murature postclassiche, in *conoscenze e sviluppi teorici per la conservazione di sistemi costruttivi tradizionali in muratura*, Padova (pp 49-61).
- Park W.K., Koa S., Leea S. W., Choa K., Ahna J., HanbC. (2008) Effects of magnesium chloride and organic additives on the synthesis of aragonite precipitated calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth*, vol. 310(10), p 2593–2601.
- Passariello I., Marzaioli F., Lubritto C., Rubino M., D’Onofrio A., De Cesare N., Borriello G., Casa G., Palmieri A., Rogalla D., Sabbarese C., Terrasi F. (2007) Radiocarbon sample preparation at the CIRCE AMS laboratory in Caserta, Italy. *Radiocarbon*, vol. 49(2), p 225–232.
- Peccerillo A., Perugini D. (2005) *Introduzione alla petrografia ottica*, Morlacchi Editore, Perugia.

- Pecchioni E., Fratini F, Cantisani E. (2008) *Le malte antiche e moderne tra tradizione ed innovazione*, Bologna.
- Pesce A., Ball R. J., Quarta G., Calcagnile L. (2012) Identification, extraction, and preparation of reliable lime samples for ¹⁴C dating of plasters and mortars with the “pure lime lumps” technique. *Radiocarbon*, Vol 54(3–4), p 933–942.
- Pope G.A. (2013) Weathering and Sediment Genesis. In: John F. Shroder (ed.) *Treatise on Geomorphology*, Vol. 4, p. 284-293.
- Reed S. J. B. (2005) *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, Cambridge University Press.
- Rietveld H. (1969) A profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures.
- Ringbom Å. (2011) *The Voice of the Åland Churches– New light on Art, Architecture and History*, published by Ålands Museum, Form: April Kommunikation, Vaasa Graphics 2011, Chapter 3.
- Rozalén M.L., Huertas F.J., Brady P.V (2009) Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, p 3752–3766.
- Ruddiman W.F. (2013) *Earth’s climate, past and future*, Appendice 2.
- Sachan A., Mehrotra V. (2008) Evaluation of micro fabric of clay using atomic force microscopy. *Current Science*, Issue 95, p 1699-1706.
- Scarlett N.V.Y., Madsen I. C., Cranswick L.M.D., Lwin T., Groleau E., Stephenson G., Aylmore M., Agron-Olshina N. (2002) Outcomes of the International Union of Crystallography. Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 2, 3, 4, synthetic bauxite, natural granodiorite and pharmaceuticals. *Journal of Applied Crystallography* vol. 35, 383-400.
- Stuiver M., Polach H. A. (1977) Discussion: reporting of ¹⁴C data, *Radiocarbon* vol. 19 (3), p 3555-363.
- Takeno N. (2005) *Atlas of Eh-pH diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases* Geological Survey of Japan.
- Terrasi F., De Cesare N., D'Onofrio A., Lubritto C., Marzaioni F., Passariello I., Rogalla D., Sabbanese C., Borriello G., Casa G., Palmieri A(2008) High precision ¹⁴C AMS at CIRCE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266, p 2221–2224.

Tuniz C., Kutschera W., Fink D., Herzog G.F., Bird J.R. (1998) Accelerator Mass Spectrometry: Ultrasensitive Analysis for Global Science, CPR Press.

Van Strydonck M.J.Y., Dupas M. (1989) Isotopic fractionation of oxygen and carbon in lime mortar under natural environmental conditions. Radiocarbon, vol. 31(3), p 610-618.

Zuccoli L. (2000) - immagine - Geologia dei pianalti di Casterlseprio e Tradate (Provincia di Varese), Italian Journal of Quaternary Sciences 13(1-2), p 57-80.

Zussman J. (1977) Physical methods in determinative mineralogy, Academic Press, London.