



Università degli Studi di Padova

Dipartimento dei Beni Culturali:

Archeologia, Storia dell'Arte, del Cinema e della Musica

Corso di Laurea Triennale in
Archeologia

**CARATTERIZZAZIONE MINERALOGICA E
MICROSTRUTTURALE DI PIGMENTAZIONI FUNZIONALI
NEI PARAMENTI LAPIDEI DEL MAUSOLEO DI ADRIANO**

Relatore: Prof. Michele Secco

Co-relatore: Prof. Alfonso Zoleo

Co-relatore: Prof. Paolo Vitti

Laureanda:

Martina Fiore

Matricola: 2084542

Anno Accademico 2025/2026

INDICE

INTRODUZIONE	3
CAPITOLO 1.	5
IL MAUSOLEO: CONTESTO STORICO ED EVOLUZIONE DEL MONUMENTO	
1.1 Storia del monumento ed evoluzione architettonica	5
1.2 Struttura e caratteristiche costruttive	8
1.3 Malte e materiali da costruzione in età romana: definizione, caratteristiche delle malte (leganti e aggregati), uso di pigmenti e ocre in edilizia	11
1.4 L'uso delle ocre rosse nell'edilizia antica	13
CAPITOLO 2.	17
MATERIALI E METODI	
2.1 I materiali oggetto di studio e il campionamento	17
2.2 Metodi e tecniche analitiche impiegate	20
2.2.1 Microscopia digitale	20
2.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD-XRPD)	27
2.2.3 Spettroscopia Raman	30
2.2.4 Microscopia ottica (OM)	30
2.2.5 Microscopia elettronica a scansione con sonda a dispersione di energia (SEM-EDS)	34
CAPITOLO 3.	37
RISULTATI E DISCUSSIONE	
3.1 Risultati delle analisi in diffrazioni ai raggi X (Micro-XRD e XRPD)	37
3.2 Risultati delle analisi in spettroscopia Raman	41
3.3 Risultati delle analisi in Microscopia Elettronica a scansione con sonda a dispersione di energia (SEM-EDS)	44
CONCLUSIONI	51
BIBLIOGRAFIA	53

INTRODUZIONE

I primi scavi intrapresi su Castel Sant'Angelo si collocano tra la fine del XIX e la metà del XX secolo, quando l'obiettivo principale era diventato quello di smilitarizzare il complesso divenuto negli anni luogo di presidio militare¹. Durante le opere di isolamento all'esterno del monumento e lo sterro dell'ambulacro di Bonifacio IX e del cortile della Fucilazione, furono portate alla luce diverse parti del Mausoleo di Adriano, tra cui parte delle fondazioni sul lato ovest del basamento quadrato e una serie di celle radiali. Tra gli anni 50 e 60 del XX secolo vennero portati avanti principalmente interventi di manutenzione dell'edificio, che interessarono nello specifico gli ambienti radiali e la rampa elicoidale.

Si dovrà aspettare gli anni 70 – 80 per l'avvio di una campagna di scavi, promossa dalla direzione del Museo di Castel Sant'Angelo, in modo da documentare con maggior accuratezza le parti strutturali del Mausoleo e una prima catalogazione sistematica dei segni tecnici rinvenuti nel contesto dell'architettura romana.² In epoca adrianea era abbastanza frequente andare ad apportare segni, rubricature e/o campiture totali di pigmento rosso nei blocchi architettonici, molto probabilmente perché fungessero da indicatori per il loro futuro posizionamento, ma non è da escludere che venissero utilizzati per favorire la frizione tra i blocchi.

Dai primi anni 2000 a oggi, la Soprintendenza Speciale di Roma ha continuato a condurre scavi mirati, indagini stratigrafiche e diversi restauri strutturali, che hanno permesso di ricostruire la frequentazione antica e le modifiche apportate nei secoli³. Lo scopo principale di questa tesi è portare avanti un'indagine sulla microstruttura e la composizione dei pigmenti utilizzati per le rubricature, attraverso l'impiego di diverse tecniche analitiche (esplicate al Capitolo 2.) funzionali alla caratterizzazione della miscela pigmentante.

¹ In questo periodo è attestata l'espansione urbanistica e la costruzione dei muraglioni nel Tevere. (M. BERTINETTI, A. FABIANI, P. MARCHETTI, C. PALOMBI, M.L. SANTARELLI – Il Mausoleo di Adriano e l'area circostante. Le ricerche recenti, Bollettino di Archeologia Online, VI, 2015/1).

² M. BERTINETTI, A. FABIANI, P. MARCHETTI, C. PALOMBI, M.L. SANTARELLI – Il Mausoleo di Adriano e l'area circostante. Le ricerche recenti (pp. 62-70), BAO, VI, 2015/1

³ M. BERTINETTI, A. FABIANI, P. MARCHETTI, C. PALOMBI, M.L. SANTARELLI – Il Mausoleo di Adriano e l'area circostante. Le ricerche recenti (pp. 39-41), BAO, VI, 2015/1

Questi pigmenti per di più si presentano ben adesi alle superficie dei blocchi lapidei, anche su campioni molto alterati, ponendo interessanti questioni tecniche sulla tipologia di legante adoperato.

La sezione iniziale della tesi riporta una breve storia dell'evoluzione del monumento, da luogo di sepoltura dell'imperatore Adriano e la sua dinastia alla conversione in fortezza. Seguono poi alcuni paragrafi specifici sulla struttura architettonica del complesso e richiami teorici sull'utilizzo in antichità di malte e pigmenti a base d'ocra, per andare a introdurre quelli che saranno gli argomenti di studio nei capitoli seguenti. Nel secondo capitolo si comincerà infatti ad entrare nel vivo della ricerca, attraverso la spiegazione dei materiali campionati e delle tecniche analitiche impiegate per la loro caratterizzazione.

Con il terzo capitolo i dati raccolti dalle analisi verranno descritti. Infine, nelle conclusioni si trarranno le fila per evidenziare eventuali similitudini e/o differenze nella composizione dei materiali.

CAPITOLO 1. IL MAUSOLEO:

CONTESTO STORICO ED EVOLUZIONE DEL MONUMENTO

1.1 Storia del monumento ed evoluzione architettonica

Intorno al 130 d. C. l'imperatore Adriano diede inizio al progetto del proprio monumento funerario, in cui decise di racchiudervi tutti gli influssi della cultura greca che lo affascinavano⁴, in particolar modo i modelli ellenistici.

L'ispirazione prima però risulta essere il vicino Mausoleo di Augusto⁵, che non poteva contenere ulteriori spoglie imperiali causa la mancanza di spazio. Inoltre, il Campo Marzio, che ospitava sin dal I secolo a. C. le sepolture imperiali e dell'élite romana, risultava ormai saturo di monumenti⁶. Per ovviare a questa problematica Adriano fece ubicare il proprio Mausoleo nell'area più tranquilla di proprietà imperiale degli *Horti Domitiae*⁷ sulla sponda destra del fiume Tevere (Fig. 1).

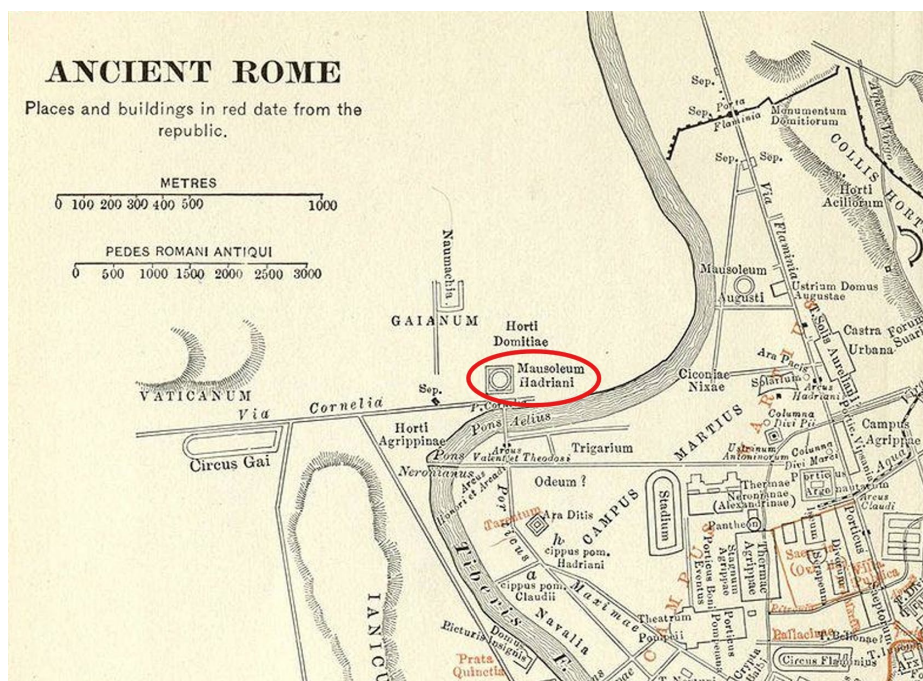


Fig. 1 – Collocazione del Mausoleo di Adriano nel Campo Marzio
(“Il Mausoleo di Adriano, Roma: una ricostruzione storico-archeologica”,
Dott.ssa CARMEN DI TERLIZZI, 2023, pp. 4)

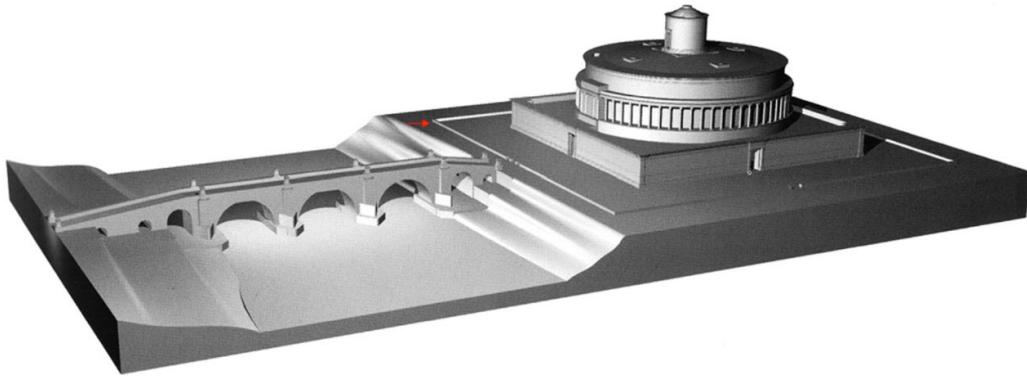
⁴ La sua era un'adesione intellettuale ed estetica che gli valse il soprannome di Graeculus, “grechetto”

⁵ Realizzato quasi un secolo e mezzo prima e situato sulla sponda opposta del Tevere

⁶ PAOLO VITTI, “Il Mausoleo di Adriano, costruzione e architettura”, in *Apoteosi. Da Uomini a Dei. Il Mausoleo di Adriano*, a cura di L. Abbondanza, F. Coarelli e E. Lo Sardo, Roma, Munus – Palombi Editori, 2014, pp. 245

⁷ vasta tenuta di giardini nell'*Ager Vaticanus*; (“Il Mausoleo di Adriano, Roma: una ricostruzione storico-archeologica”, Dott.ssa CARMEN DI TERLIZZI, 2023, pp. 2-4)

Per collegare il mausoleo all'antica area di sepolture venne costruito nel 134 d. C. il Ponte Elio, che inizialmente doveva agevolare l'approvvigionamento dei materiali durante i lavori di costruzione, ma in seguito assunse anche la funzione di esaltare l'ingresso del monumento.



*Fig. 2 – ricostruzione prospettiva tridimensionale del Mausoleo di Adriano e del Ponte Elio.
(Paolo Vitti, 2014)*

Alla morte dell'imperatore, avvenuta nel 138 d. C., i lavori non sono conclusi; infatti, fu il successore di Adriano, Antonino Pio (138-161 d. C.) a inaugurare il sepolcro e riporvi le spoglie del predecessore.

Le ultime sepolture ospitate dal Mausoleo sono di epoca severiana, agli inizi del III secolo.

Aureliano (270-275), cinquant'anni dopo, sotto la minaccia delle invasioni barbariche, ridefinisce il sistema difensivo dell'Urbe, ormai sviluppatasi oltre la cinta muraria serviana. Inizialmente, il monumento rimase escluso dal nuovo sistema difensivo, fino all'imperatore Onorio (395-423), il quale incluse il Mausoleo all'interno delle mura per sfruttarne la posizione e l'altezza, strategica per il controllo della città.

La sua nuova funzione di fortezza, così come il suo carattere simbolico, si rafforzò nei secoli con l'aggiunta di bastioni, torri e fossati, ad opera prima di papa Niccolò V⁸ e poi di papa Alessandro VI.

Successivamente, con l'introduzione delle armi da fuoco vengono apportate ulteriori trasformazioni.⁹

⁸ Intervenne sui lati nord-ovest, nord-est e sud-est più esposti con l'edificazione di torrioni (PAOLO VITTI, 2014, pp. 264)

⁹ PAOLO VITTI, "Il Mausoleo di Adriano, costruzione e architettura", in *Apoteosi*, 2014, pp. 245-247

Ad agevolare le ricostruzioni della facies originale del mausoleo, anche se con molta difficoltà, ci pensano i disegni di XV secolo. Nel bassorilievo del portale bronzeo per la Basilica petriana¹⁰, il Filarete rappresenta quella che si può considerare l'ultima rappresentazione abbastanza fedele dell'antica struttura del Mausoleo prima che altre alterazioni andassero ad intaccarne le caratteristiche architettoniche principali. Infatti, il podio quadrato non era ancora stato rinforzato dalle torri angolari di Niccolò V (1397-1455).

Intorno alla metà del 400 si attestano già diverse operazioni di spoglio, come per esempio accadde per il tamburo del Mausoleo, però la tradizione quattro-cinquecentesca riporta le attività di spoliazione già dall'epoca di Costantino (306-337), quando furono sottratte le colonne della peristasi¹¹.

Oggi, con notevoli difficoltà si riescono comunque ad identificare le strutture antiche, soprattutto nella parte bassa dove le murature sono rimaste a vista e di conseguenza risulta più semplice riconoscerle. Andando verso l'alto, invece, occorre affidarsi alle tracce di impressione rimaste sulle mura esterne in quanto gli interventi rinascimentali hanno apportato modifiche importanti, come già spiegato in precedenza.

La parte di più facile identificazione è il tamburo, in principio articolato in corpi di diametro decrescente e rivestito di marmo, impostato su un basamento di forma quadrata. Alla fine del Trecento, per volere di papa Bonifacio IX, il corpo cilindrico venne separato dal podio quadrato, dando così origine al cosiddetto ambulacro di Bonifacio IX; parallelamente, lo spoglio dei rivestimenti marmorei ha portato in evidenza il nucleo cementizio su cui è rimasta l'impronta dei blocchi di rivestimento (*Fig. 3*)¹².

¹⁰ chiesa scomparsa di Classe eretta intorno al V secolo, presso l'antico porto di Ravenna (PAOLO VITTI, 2014, pp. 247)

¹¹ informazione riportata anche dalla pianta di Sallustio Peruzzi conservata presso la galleria delle stampe degli Uffizi, ma non comprovata da documenti di epoca antica (PAOLO VITTI, 2014, pp. 259-260)

¹² PAOLO VITTI, 2014, pp. 248



*Fig. 3 – vista del nucleo cementizio sul tamburo del Mausoleo di Adriano.
(M. Bertinetti, A. Fabiani, P. Marchetti, C. Palombi, M.L. Santarelli –
Bollettino di archeologia online, VI, 2015/1, pp. 36)*

1.2 Struttura e caratteristiche costruttive

Secondo le ricostruzioni delle murature antiche, conservatesi per un'altezza di 44 m dalla fondazione, all'inizio il Mausoleo era alto 47,52 m e alla base presentava un podio quadrato di 85 x 11 m circa rivestito in marmo, ai cui vertici erano posti dei pilastri di lato 3m. Questi servivano principalmente come rinforzo, ma andavano anche a creare una piattaforma su cui erano posti dei gruppi scultorei.

Il muro perimetrale era caratterizzato da due strutture parallele separate da un cavedio di circa 2,50 m. La parte esterna era realizzata in opera quadrata con blocchi di peperino posti con la parte liscia verso l'esterno, mentre verso l'interno mostravano il loro profilo irregolare. La struttura più interna era in cementizio con paramenti in laterizio. Questa sorta di intercapedine fungeva da isolante durante le piene del fiume¹³.

Al perimetro si addossavano poi una serie di ambienti cuneiformi radiali coperti da volte che dovevano sostenere il terrazzo del tamburo centrale soprastante. Inoltre, si ipotizza l'accesso a questi setti radiali solo dalle entrate secondarie per via della mancanza di un passaggio tra vestibolo principale e celle radiali, congettura avanzata dallo studio degli unici ambienti conservatisi sul lato meridionale (fig. 4).

¹³ PAOLO VITTI, 2014, pp. 248-250

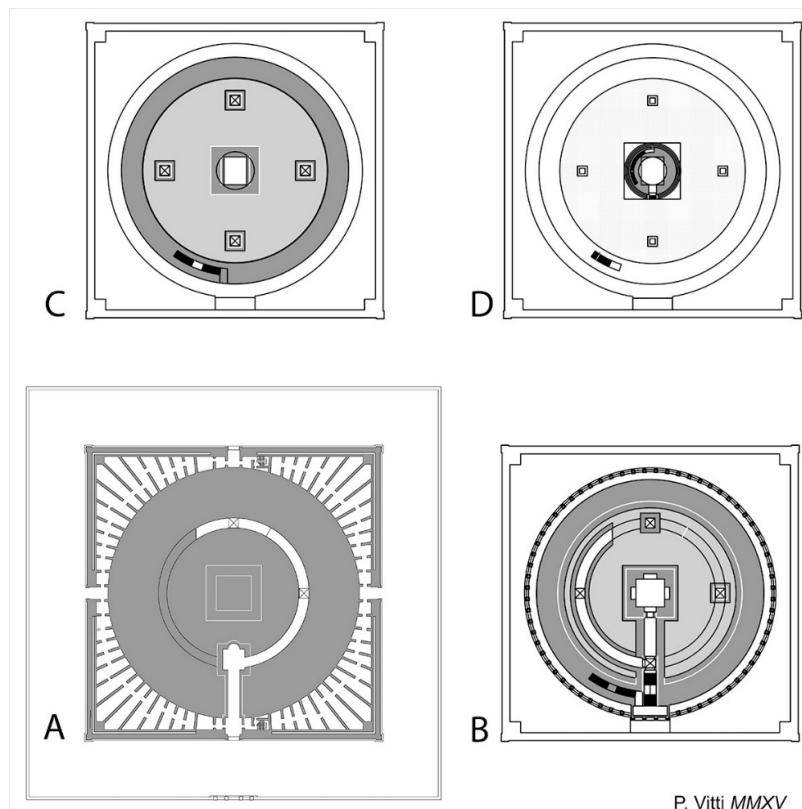


Fig. 4 – Restituzione della pianta del Mausoleo di Adriano ai diversi livelli: A. pianta del basamento quadrato, costituito dalle celle radiali convergenti verso il centro; B. pianta della camera sepolcrale; C. pianta del tumulo e dell'ambiente intermedio; D. pianta della rotonda. (Paolo Vitti, 2015)

L'ingresso principale presentava una copertura a botte più alta rispetto agli altri ambienti circostanti ed era in diretto collegamento con il Ponte Elio, a circa 30 m di distanza con orientamento nord-est. Una volta varcata la soglia si arrivava a un primo vestibolo, detto esterno, di forma quadrata ornato da un varco modanato. Dal vestibolo esterno si arrivava a un dromos¹⁴ che conduceva al centro del Mausoleo. Subito dopo il dromos si trovava il vestibolo interno su cui si innestava una rampa elicoidale, che conduceva alla camera sepolcrale posta ad un livello rialzato rispetto ad altri mausolei più antichi, che invece avevano la camera funeraria allo stesso livello dell'ingresso, come si nota nel caso del Mausoleo di Augusto.

La rampa andava quindi formando un angolo giro con il vestibolo superiore posto esattamente al di sopra a quello di partenza, cioè quello interno.

¹⁴ Un corridoio

Questo percorso era completamente privo di finestre e per permettere il ricircolo di aria erano stati realizzati quattro sfiatatoi in opera quadrata con un andamento a gradoni (fig. 5), da cui avrà poi inizio l'azione di spoglio.

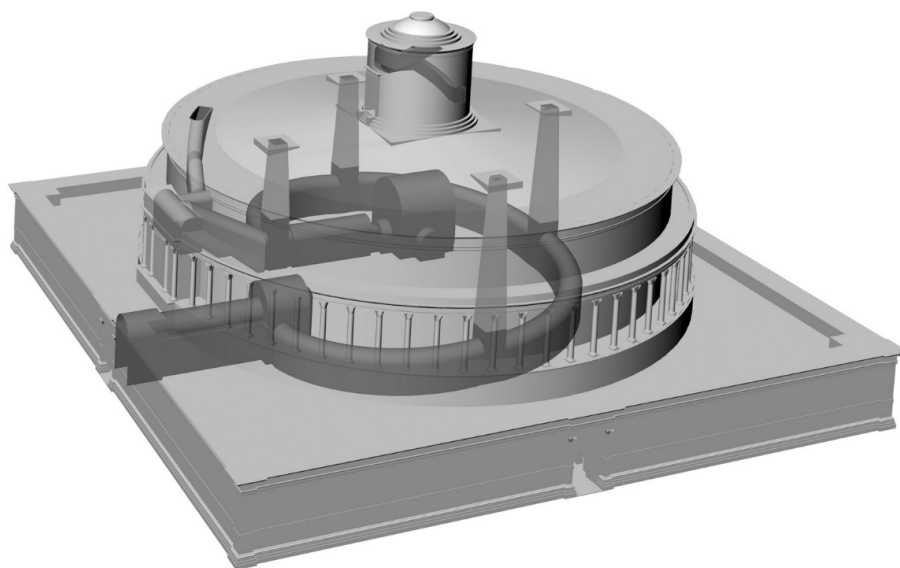


Fig. 5 – restituzione tridimensionale del Mausoleo e dei suoi percorsi interni, compresi i quattro sfiatatoi che salgono verso l'alto. (Paolo Vitti, 2014)

I tre sfiatatoi connessi alla rampa erano in travertino, mentre quello collegato al vestibolo superiore era in marmo bianco.

Appena oltre il vestibolo superiore, che segnava il termine della rampa elicoidale, si diramava in origine un solo corridoio, che conduceva alla camera sepolcrale dell'imperatore, completamente ricoperta da lastre di marmo e dotata di tre nicchie, più una quarta posta in corrispondenza dell'ingresso.

Lungo il perimetro della cella si possono osservare i resti di quello che doveva essere la pavimentazione fatta in blocchi di peperino posato sopra una preparazione in cementizio, oggi a vista sul resto del piano di calpestio¹⁵.

Sulla sommità del Mausoleo si ergeva al centro del tamburo una rotonda, al cui apice era posta una statua in bronzo dorato raffigurante l'imperatore su una quadriga in veste di divinità. Questa rese il mausoleo non solo un luogo di sepoltura, ma anche un vero e proprio tempio a cielo aperto, dove venerare l'imperatore e i suoi discendenti.

Le strutture antiche della rotonda sono state rinvenute dopo l'apertura di alcuni saggi nella Sala del Tesoro e lungo la rampa elicoidale che portava in cima, dove un corpo cilindrico

¹⁵ PAOLO VITTI, 2014, pp. 253-255

è rimasto inglobato nella torre quadrata voluta da Bonifacio IX alla fine del XIV secolo per incrementare il sistema difensivo¹⁶.

Le pareti del tempio erano realizzate in cementizio per uno spessore di 2,90 m, che andavano a sostenere una cupola di diametro 8,20 m.

Dei due percorsi interni che il Mausoleo presentava, oggi si conserva solo quello nella parte bassa del monumento destinato allo svolgimento dei cortei funerari, che portavano alla camera sepolcrale in una sorta di percorso ascensionale; mentre il percorso che collegava vestibolo superiore e la sommità molto probabilmente era nascosto così da trasmettere ai fedeli una sensazione di inavvicinabilità del luogo di culto¹⁷.

1.3 Malte e materiali da costruzione in età romana: definizione, caratteristiche delle malte (leganti e aggregati), uso di pigmenti e ocre in edilizia

Le prime attestazioni delle malte in campo edilizio nella civiltà romana si riscontrano a partire dalla fine del III secolo a. C., quando cominciarono le prime conquiste militari romane nel Mediterraneo. Alcuni studiosi hanno individuato proprio in queste espansioni la spiegazione per la grande produzione di malta, poiché queste portarono notevole afflusso di schiavi e ricchezze su cui ebbero poi modo di svilupparsi molti investimenti edilizi. Tale splendore architettonico raggiunse il suo apice nel III secolo d. C. per poi avviarsi verso un lento declino economico a partire dal 331 d. C., quando la capitale dell'impero fu spostata a Bisanzio.

Inizialmente, proprio per l'impiego di schiavi, il lavoro non era specialistico e ciò rese necessaria l'adozione di soluzioni costruttive più veloci come i muri in pietra grezza e la malta.

Oggi la definizione di malta è data dalla norma UNI 10924 del 2001, "*Malte per elementi costruttivi e decorativi: classificazione e terminologia*", la quale riporta che la malta è: «una miscela di leganti inorganici od organici, aggregati prevalentemente fini, acqua ed eventuali aggiunte di additivi organici e/o inorganici in proporzioni tali da conferire all'impasto, allo stato fresco un'opportuna lavorabilità e, allo stato indurito, adeguate caratteristiche fisiche meccaniche, di aspetto, di durabilità ecc.»¹⁸.

¹⁶ PAOLO VITTI, 2014, pp. 256

¹⁷ PAOLO VITTI, 2014, pp. 256-258, 261

¹⁸ E. PECCHIONI, F. FRATINI ed E. CANTISANI, "Le malte antiche e moderne tra tradizione ed innovazione", Pàtron Editore, Bologna, 2008, pp. 17-24

Dunque, le malte intese come impasti resi plastici dall'apporto di acqua e aggiunta di un legante, possono avere varia composizione e perciò viene attuata una classificazione che comprende anche l'ambiente di collocazione finale e la funzione, poiché la miscela legante viene adattata in base alle esigenze di costruzione.

Una volta classificate sulla base dell'ambiente e la funzione esse si discriminano in base alla composizione, prendendo in considerazione il legante utilizzato. Tra questi si distinguono: leganti organici, leganti argillosi, gesso, calce aerea, leganti idraulici e calce aerea con materiali a comportamento pozzolanico¹⁹.

Nella famiglia delle calci aeree si possono trovare calci magnesiache o dolomitiche e calci calciche. Quest'ultime sono prodotte dalla calcinazione in appositi forni che in antichità potevano arrivare fino a un massimo di 900° C, in questo modo la calcite (CaCO_3) si dissocia per reazione endotermica e origina calce viva (CaO). In base alla facilità o difficoltà della fuoriuscita della CO_2 la porosità della calce viva ottenuta varia: nel primo caso il materiale risulterà più poroso, nel secondo la porosità risulterà minore. Nell'eventualità che la CO_2 non riesca ad allontanarsi abbastanza velocemente dall'interfaccia di reazione, il gas vien trattenuto e si fissa sulla superficie dei cristalli di ossido di calcio, favorendo la carbonatazione.

Per ottenere una completa trasformazione in calce viva è necessaria una lunga permanenza nel forno, in modo da fornire un prodotto facilmente idratante attraverso il processo di estinzione o spegnimento, rendendo successivamente la calce utilizzabile come legante. Con l'aggiunta di acqua si dà il via a una reazione esotermica, che sviluppando calore restituirà poi un prodotto finale chiamato calce spenta, cioè idrossido di calcio (Ca(OH)_2)²⁰.

Durante il processo di idratazione, che provoca un aumento di volume, parte dell'acqua evapora mentre una parte diventa una pellicola filmica intorno alle particelle, permettendo la formazione di calce idrata in pasta o di grassello.

Il grassello viene spento tramite un processo tradizionale che prevede l'apporto di un eccesso di acqua, che favorisce una consistenza plastica e untuosa bianca, poi lasciato maturare in apposite vasche scavate nel terreno, anche dette calcinaie.

¹⁹ PECCHIONI, FRATINI, CANTISANI, "Le malte antiche e moderne tra tradizione ed innovazione", 2008, pp. 24 e 27

²⁰ PECCHIONI, FRATINI, CANTISANI, "Le malte antiche e moderne tra tradizione ed innovazione", 2008, pp. 28, pp. 32-33

Un altro prodotto che si può ricavare dalla calce idrata in polvere o in pasta e dal grassello è il latte di calce, cioè una sospensione acquosa dall'aspetto lattiginoso composto da idrossido di calcio²¹.

1.4 L'uso delle ocre rosse nell'edilizia antica

Le pitture in ocre rosse presenti su bocchi di travertino di diversi edifici antichi, tra cui anche il Mausoleo di Adriano, sono state di rado prese in considerazione, almeno fino al 1957 quando Lugli, nella sua opera sulle tecniche di costruzione di epoca romana, evidenzia questa particolarità anche se con qualche errore di valutazione²².

Lugli, infatti, aveva dato vaga indicazione su quali superfici erano state applicate le ocre, tant'è che associò lo strato rosso alla pratica di “spalmare le superfici superiori dei blocchi già posati con uno strato sottile di calce pura [...], prima di posare una nuova fila di blocchi sopra di essi”. Dunque, una spiegazione che è risultata poco convincente dato che oggi ritroviamo la presenza di coloriture prevalentemente sulle superfici inferiori e su una parte verticale di ciascun blocco.²³

A confutare l'argomentazione di Lugli ci pensò il professor Pier Luigi Tucci²⁴, nel 2011, che evidenziò come queste campiture di colore rosso fossero state trovate in sette monumenti importanti nella città di Roma e come queste servivano a contrassegnare le superfici dei blocchi che venivano approvati dall'architetto prima della messa in opera. I monumenti in esame per il suo studio sono: il Mausoleo e il Tempio di Adriano, il Tempio del Divus Antoninus e Diva Faustina, il Templum Pacis, il podium presso l'Arco di Tito e l'Arco di Settimio Severo. Sono tutti edifici realizzati su commissione imperiale tra il II secolo d. C. e l'inizio del III secolo d. C.²⁵: ciò farebbe pensare che l'interpretazione di Lugli in merito all'utilizzo di ocre per la segnalazione di blocchi sia coerente sulla base della successione cronologica.

Lo stesso studio specifico portato avanti sull'Anfiteatro Flavio, edificato nel 71 d. C. e restaurato a seguito dell'incendio del 217 d. C., ha permesso di appurare che la tecnica

²¹ PECCHIONI, FRATINI, CANTISANI, “Le malte antiche e moderne tra tradizione ed innovazione”, 2008, pp. 34-37

²² GIUSEPPE LUGLI, “La tecnica edilizia romana: con particolare riguardo a Roma e Lazio”, volume II, Roma, Giovanni Bardi Editore, 1957

²³ PIER LUIGI TUCCI, “Red-Painted Stone in Roman Achitecture”, American Journal of Archaeology, Vol. 115, No. 4, 2011, pp. 589-590

²⁴ Assistente professore presso il Dipartimento di Storia dell'Arte alla Johns Hopkins University a Baltimora

²⁵ TUCCI, “Red-Painted Stone in Roman Achitecture”, 2011, pp. 590-592

edilizia della marcatura dei blocchi non era ancora in uso nel I secolo d. C., in quanto alcuni degli elementi architettonici originali non presentano alcuna traccia di rubricatura, però è riscontrabile in quegli elementi posti durante il restauro. Tuttavia, questo dato non può essere preso in considerazione per una datazione degli edifici, poiché le ocre usate per le marcature dei blocchi possono essere anche attribuibili a elementi di manutenzione o restauro successivi.

In ogni caso il procedimento studiato può essere associato a particolari materiali da costruzione, come per esempio il Lapis Albanum²⁶ e il Lapis Tiburtinus²⁷.

Una volta presa in considerazione questa evenienza, Tucci riferisce che non risulta più corretta l'interpretazione di Lugli e, in secondo luogo, la pittura viene applicata quando i blocchi non sono ancora posati e, se la campitura era effettivamente composta da acqua e terra, appare difficile la sua conservazione sino ai giorni nostri.

Per quanto riguarda invece l'utilizzo di pigmenti rossi nel Mausoleo di Adriano, probabilmente ocre, il tutto sembra avvenire in modo più sistematico; infatti, i blocchi venivano contrassegnati, come già detto, sulla superficie inferiore e verticale di contatto indipendentemente dal tipo di materiale, e per di più l'operazione non sembra mai interessare superfici finite.

Sul lato ovest del tamburo, il cui nucleo in calcestruzzo è stato messo a nudo in seguito all'attività di spoglio nei secoli (rimanda al paragrafo 1.2), si nota come le campiture di rosso siano spesso a contatto con il calcestruzzo e quindi non potevano svolgere la funzione di facilitare un qualche tipo di scivolamento dei blocchi, né di cementarli per tenerli assieme²⁸.

Questi blocchi verniciati si possono trovare nell'atrio d'ingresso del mausoleo, nel vestibolo e nella camera funeraria dell'imperatore, dove anche il travertino è dipinto in ocra rossa²⁹.

²⁶ Oggi noto come peperino

²⁷ Meglio conosciuto come travertino (TUCCI, "Red-Painted Stone in Roman Architecture", 2011, pp.596)

²⁸ TUCCI, "Red-Painted Stone in Roman Architecture", 2011, pp. 593

²⁹ Altri elementi che presentano verniciature sono i conci delle volte e dei archi della camera sepolcrale.

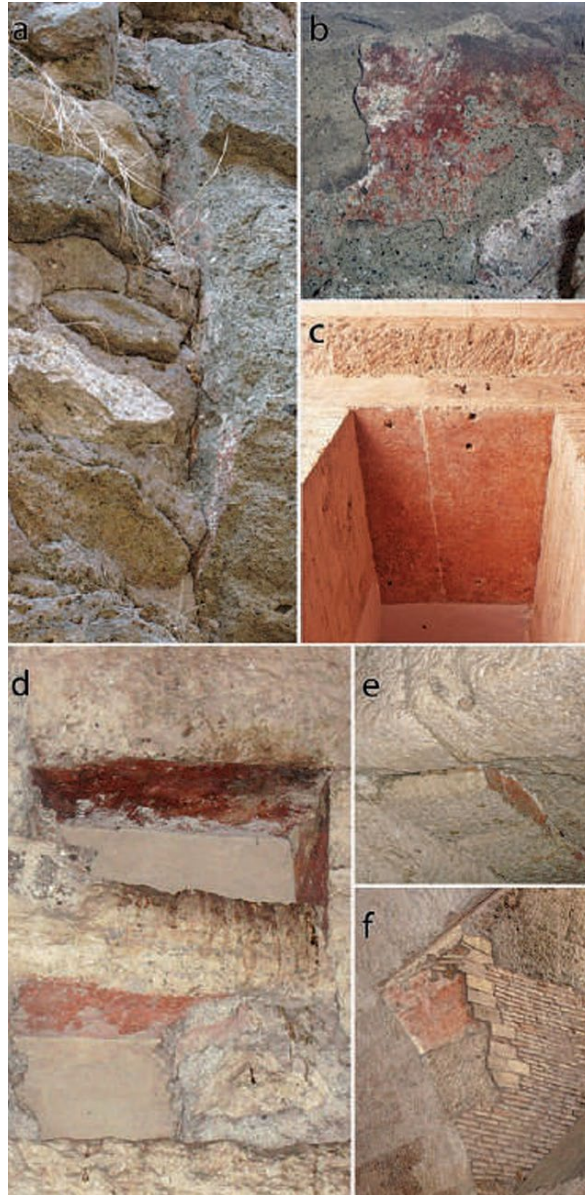


Fig. 6 – Blocchi dipinti di rosso del Mausoleo di Adriano: a. – b. Blocchi inseriti nel nucleo cementizio della rotonda sul lato ovest; c. faccia inferiore di un blocco di travertino campito di rosso posto sopra un passaggio moderno del corridoio all’ingresso; d. – f. blocchi di travertino nella camera funeraria segnati con l’ocra rossa. (TUCCI, 2011, pp. 593)

Spesso la vernice rossa si trova anche all’interno dei fori che venivano praticati per inserire i tasselli di ferro nei blocchi, a dimostrazione che la stesura della pittura veniva fatta prima della messa in opera quando il blocco era ancora appoggiato a terra.

CAPITOLO 2. MATERIALI E METODI

2.1 I materiali oggetto di studio e il campionamento.

Il prelievo dei campioni dal Mausoleo di Adriano è avvenuto in seguito a un'indagine in loco congiunta tra la squadra dell'Università di Padova e il Professor Vitti nel maggio del 2023. L'obiettivo principale era quello di documentare e raccogliere da diverse aree campioni rappresentativi dell'edificio. Nello specifico i campioni sono stati prelevati dal cavo ascensore, aperto nel Cinquecento e scavato sulla parete occidentale dell'atrio d'ingresso³⁰, grazie a cui è possibile raggiungere facilmente i vari livelli, dalle fondamenta al podio quadrato su cui si innalza il mausoleo.

All'interno del vano ascensore sono stati quindi raccolti alcuni campioni denominati in tale modo: MA_P_01, MA_P_02 e MA_P_03. Nella figura che segue (Fig.7) è riportata la localizzazione di questi primi tre prelievi, mentre in figura 8 si vedono le aree da cui sono stati asportati frammenti di pellicole pittoriche.

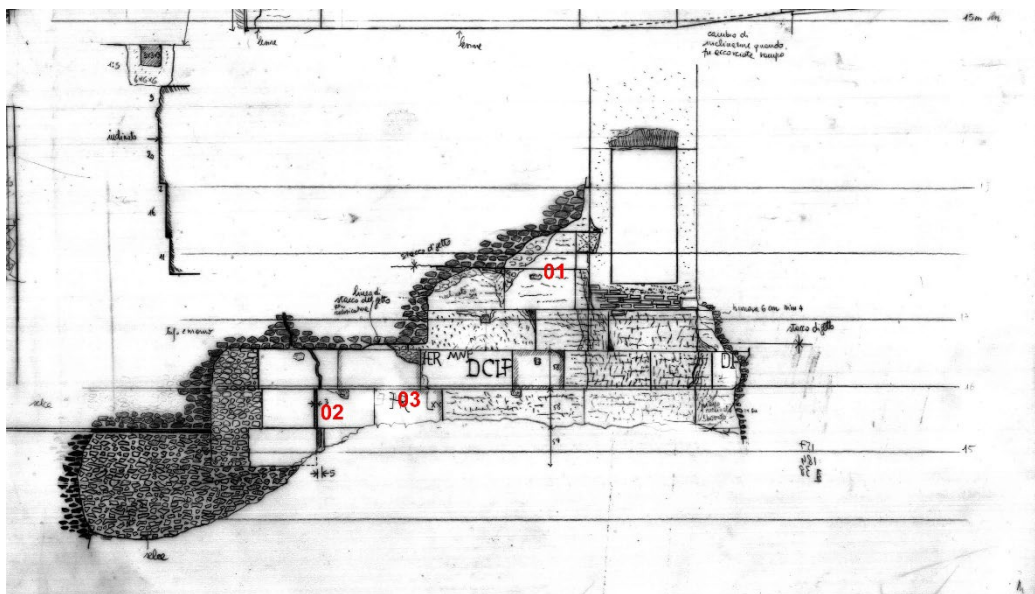


Fig. 7 – prospetto del cavo ascensore da cui sono stati prelevati i campioni MA_P_01, MA_P_02 e MA_P_03 (disegno: prof. Vitti).

³⁰ in opera cementizia

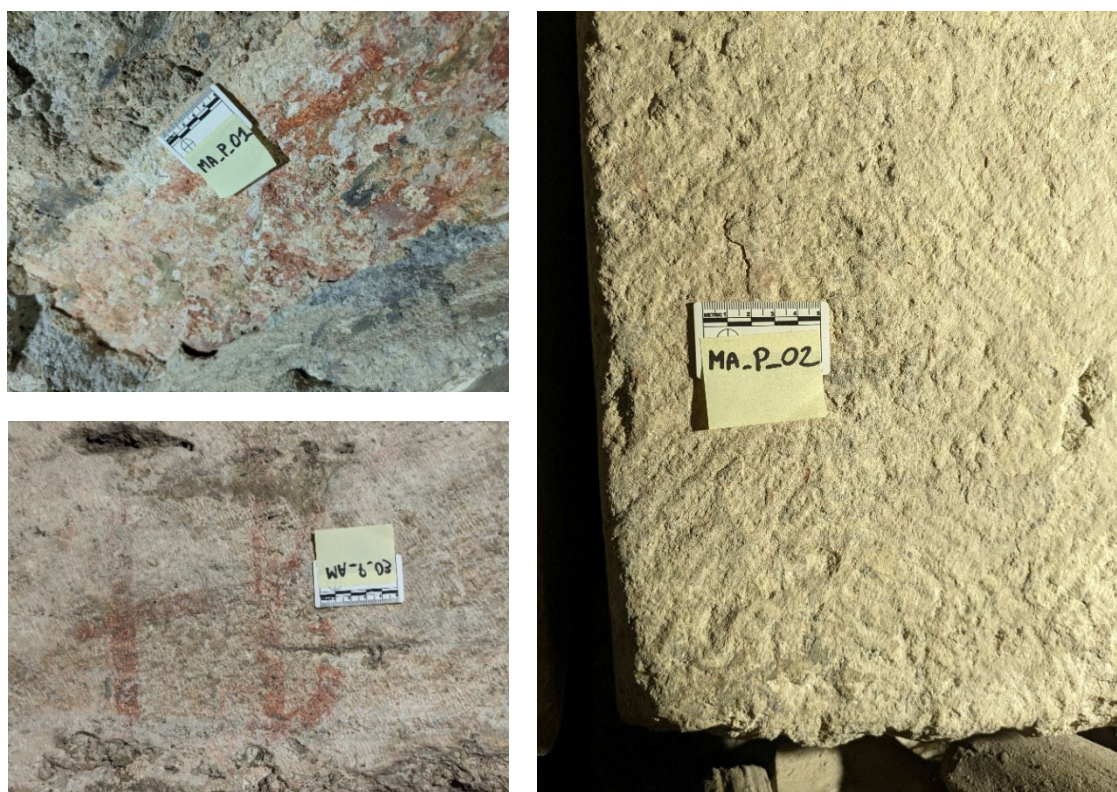


Fig. 8 – prelevamento campioni MA_P_01, MA_P_02 e MA_P_03

Gli altri campioni provengono invece da diversi blocchi lapidei dismessi e deposti esternamente al Mausoleo, come si vede nella figura 9, probabilmente perché potevano tornare utili come materiale da costruzione per i restauri della ormai fortezza papale.



*Fig. 9 – pianta localizzazione blocchi in scala 1:50
(fotogrammetria eseguita da Dario Di Girolamo e Noemie Gabay).*

Questi campionamenti vanno ad includere ulteriori marcature e campiture rosse presenti anche dentro i fori dei blocchi, in cui erano inserite delle grappe metalliche.

I prelievi in questione sono i seguenti: MA_P_04_06, MA_P_05, MA_P_07, MA_P_19, MA_P_59_7, MA_P_64_06, MA_P_79_5, B.59_7 e B.79_5 (fig. 10).

In questo modo si è raggiunto un totale di 12 campioni.

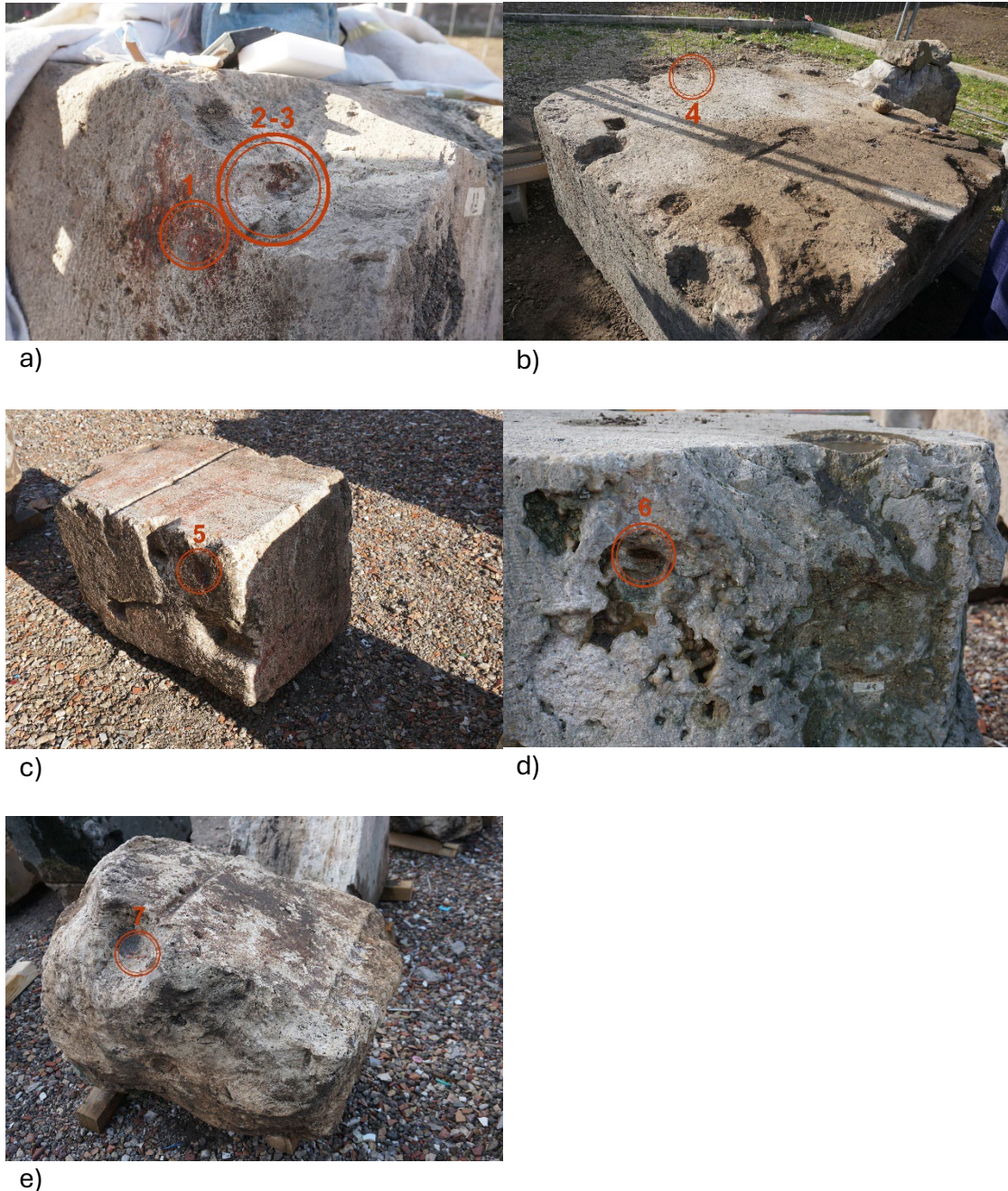


Fig. 10 – punti prelievo di alcuni blocchi: a) MA_P_19 = campionamento di due zone di pigmento rosso (lato sinistro) e foro con ruggine (lato destro); b) MA_P_04_06 = raccolta di tracce metalliche; c) B.79_5 = tracce di pigmento rosso; d) B.64_06 = grappa metallica; e) B.59_7; (foto effettuate da Dario Di Girolamo e Noemie Gabay).

2.2 Metodi e tecniche analitiche impiegate.

Lo studio dei materiali è stato intrapreso in modo graduale, partendo da un'osservazione preliminare della morfologia dei campioni attraverso la raccolta di micrografie con l'ausilio del microscopio digitale Dino-lite. Successivamente, per la caratterizzazione chimico-strutturale e mineralogica, sono state effettuate analisi di diffrazione a raggi X (XRD), prima su campioni tal quali e poi su una selezione di materiali in polvere (diffrattometria ai raggi X delle polveri – XRPD). Oltre all'XRD si è impiegata anche la spettroscopia Raman, per determinare e identificare composti non rilevabili tramite XRD.

In seguito, con il Microscopio Ottico a luce riflessa (OM), i campioni sono stati ulteriormente indagati in merito all'aspetto stratigrafico e microstrutturale osservabile dalle sezioni.

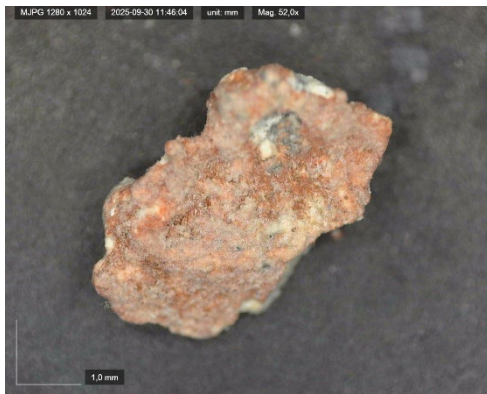
Infine, con il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM), si è posta più attenzione all'analisi ad alta risoluzione della morfologia e alla composizione chimica semi-quantitativa dei campioni scelti.

2.2.1 Microscopia digitale.

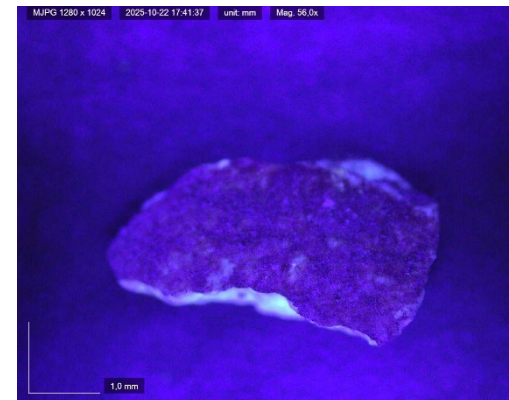
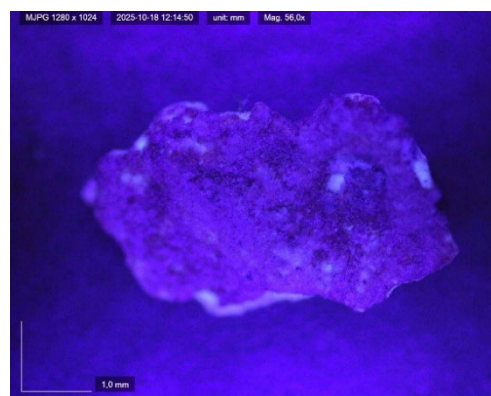
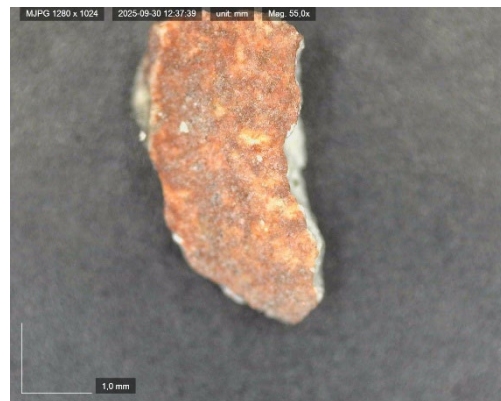
In primo luogo, si è proceduto ad acquisire materiale fotografico dei campioni con l'ausilio del Dino-lite, ovvero un microscopio digitale portatile, utile in quanto permette di misurare e osservare la morfologia del materiale prelevato. Lo strumento può arrivare fino a un ingrandimento di 900x e ad una risoluzione di 5 megapixel.

Le luci che si possono utilizzare per illuminare il campione sono: luce bianca standard, luce UV, e luce a infrarossi. Nel seguente caso di studio le luci impiegate per acquisire le micrografie sono state la luce bianca standard e l'UV, che consente di individuare eventuali micro-tracce organiche in base alla risposta di fluorescenza.

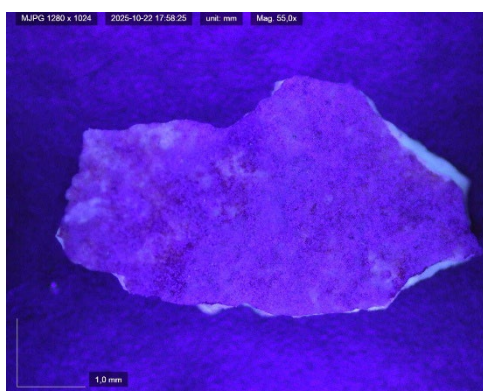
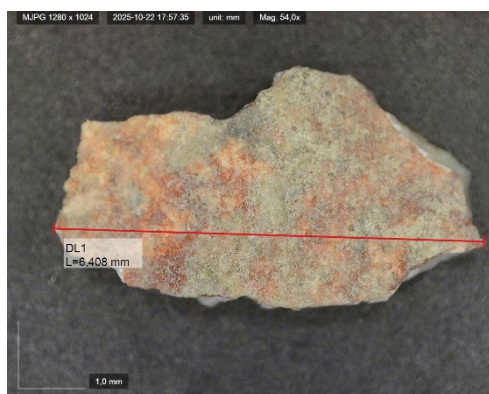
MA_P_01



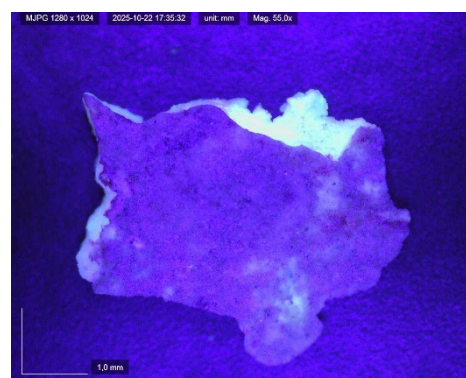
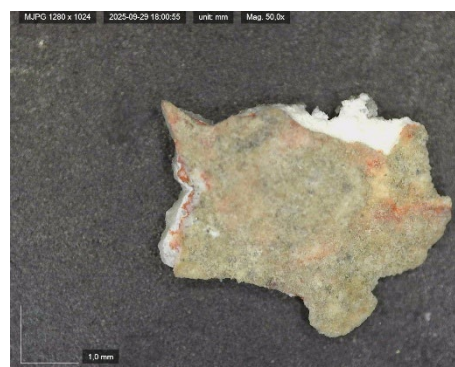
MA_P_01_XRD



MA_P_02



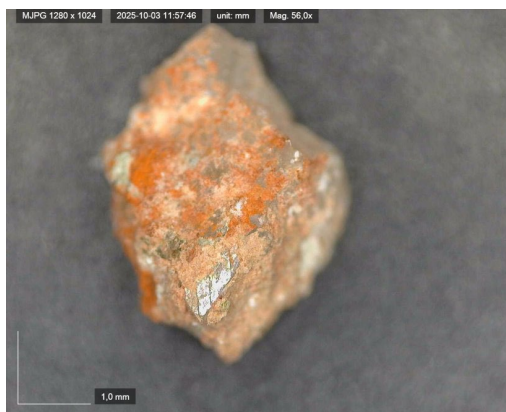
MA_P_02_XRD



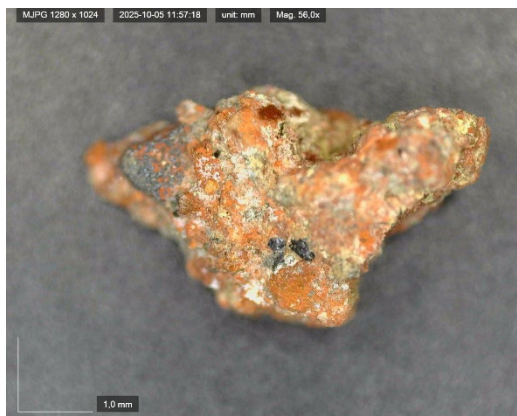
MA_P_04_06



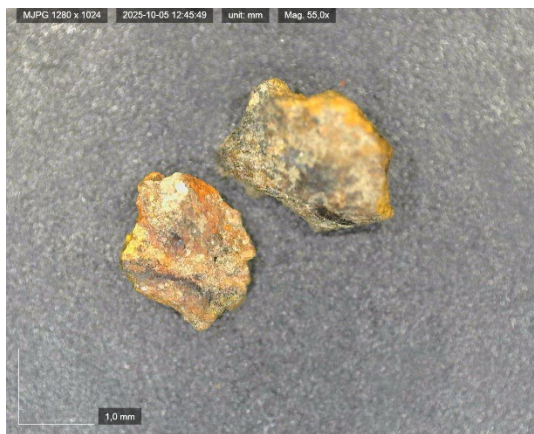
MA_P_05_XRD



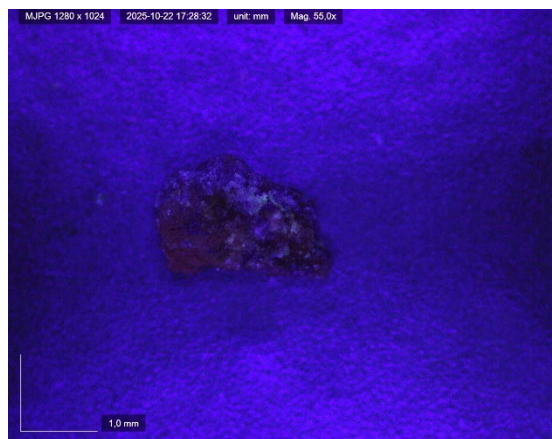
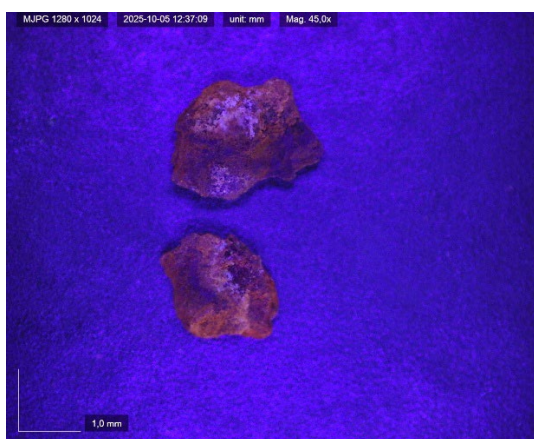
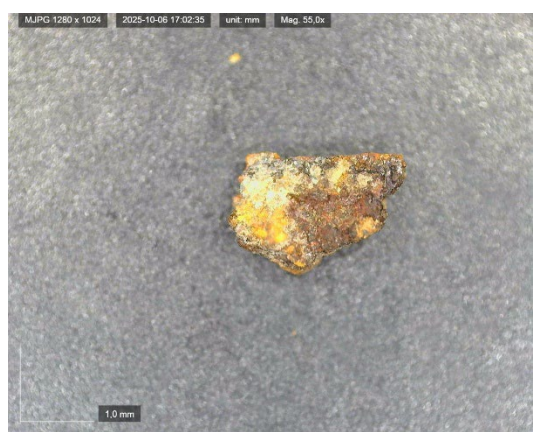
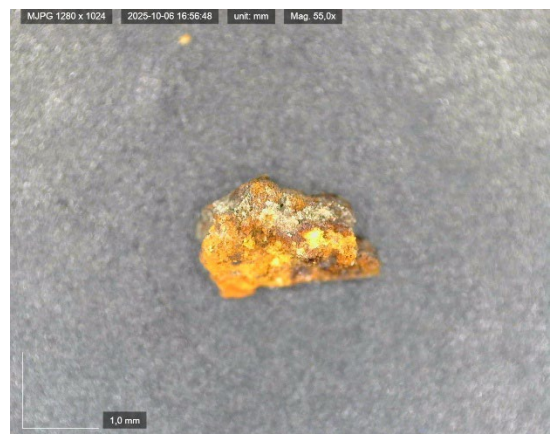
MA_P_07_XRD



MA_P_19



MA_P_19_XRD



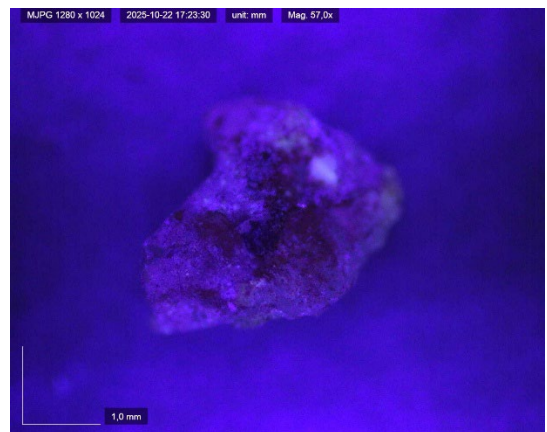
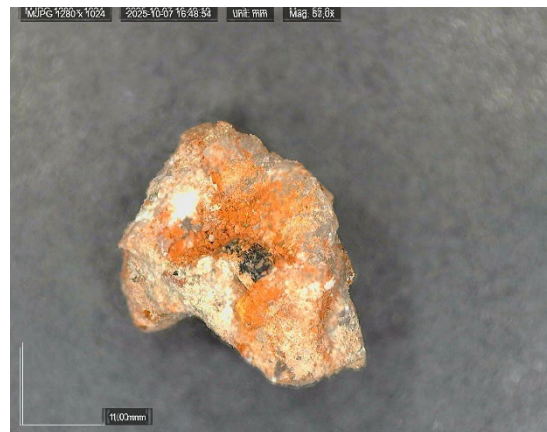
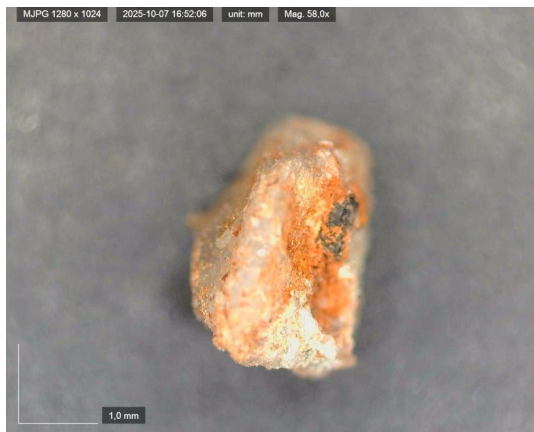
MA_P_59_7_XRD



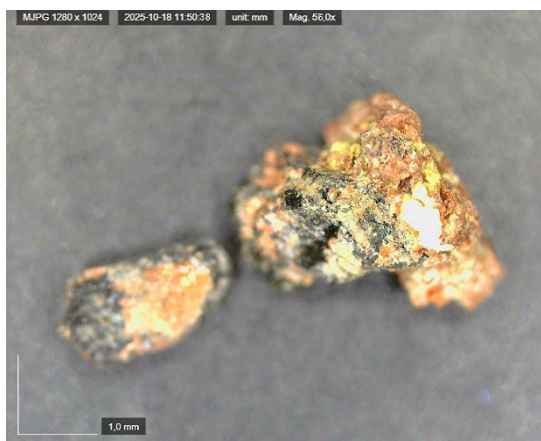
MA_P_64_06



MA_P_79_5_XRD



B. 59_7



B.79_5



Fig. 11 – le micrografie qui riportati sono state acquisite, catturando la fronte e il retro di ciascun campione, da un microscopio digitale con una sorgente di luce bianca standard. Campioni in luce bianca standard: tutti; Campioni in luce UV: MA_P_01, MA_P_01_XRD, MA_P_02, MA_P_02_XRD, MA_P_19, MA_P_19_XRD, MA_P_79_5_XRD

Una volta ottenute tutte le micrografie necessarie si è effettuata l'analisi in diffrazione ai raggi X, trattata nel paragrafo che segue.

2.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD).

Per riuscire a determinare la struttura atomica e molecolare dei materiali cristallini presenti all'interno del campione è molto utile applicare la diffrazione ai raggi X, una tecnica che funziona tramite l'ausilio di un fascio di raggi X, che andando a colpire il campione subisce una diffusione elastica influenzata dalla disposizione degli atomi presenti nel materiale.

Più il materiale è cristallino più la diffusione avviene in maniera ordinata restituendo degli effetti precisi, in cui le onde diffratte si sommano in modo costruttivo, generando segnali intensi registrati da un rilevatore che restituirà un diffrattogramma. Una volta ottenuto quest'ultimo si ricavano le distanze tra i piani cristallini e si identificano le fasi cristalline presenti tramite confronto con altri pattern reperibili in appositi database.

Nell'eseguire l'analisi di diffrazione si è pensato di procedere prima con l'analisi su cinque campioni massivi (bulk), in modo da preservarne l'integrità. I campioni analizzati sono i seguenti: MA_P_01, MA_P_02, MA_P_05, MA_P_07, MA_P_19, MA_P_59-7 e MA_P_79-5.



Fig. 12 – Diffrattometro a raggi X

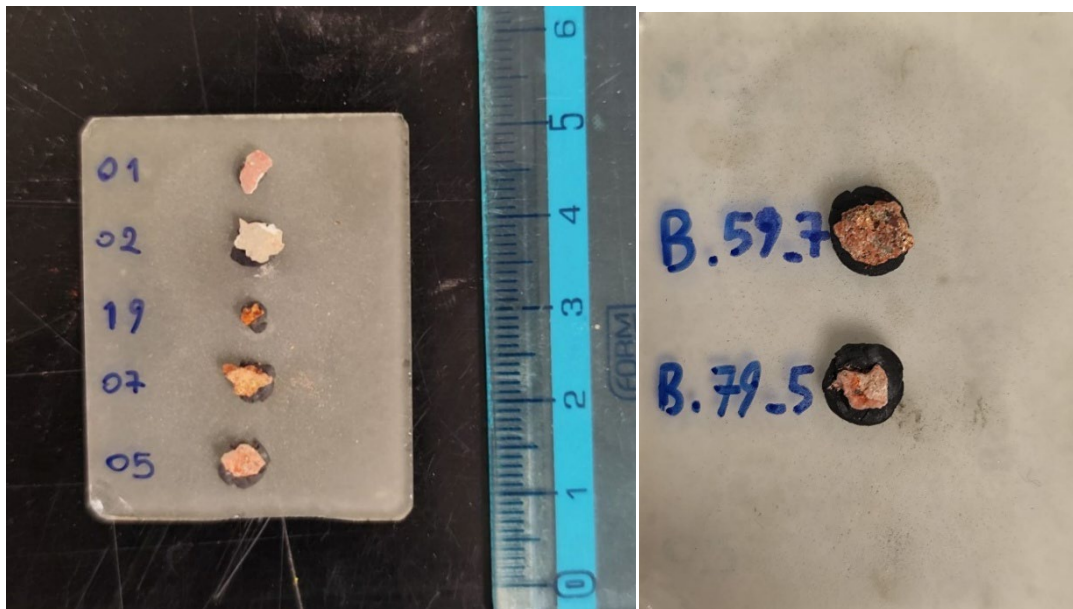


Fig. 13 – i campioni sono stati montati sui vetrini utilizzando plastilina

Sono stati presi in esame tali campioni perché ad una prima osservazione presentavano una forte pigmentazione rossa e quasi tutti una patina grigiastra superficiale; perciò, una domanda

iniziale a cui si voleva rispondere era quella di capire se essa fosse una deposizione avvenuta nel tempo, oppure una componente della stessa pellicola pittorica alteratasi nei secoli. Tuttavia, una limitazione di questa tecnica è che le rugosità presenti sulla superficie del campione, superfici alterate e le orientazioni preferenziali dei cristalli possono restituire picchi di diffrazione poco puliti e con intensità meno rappresentative della composizione reale.

In seguito, si è scelto di effettuare una seconda analisi in diffrazione, però questa volta i campioni sono stati preparati in forma di polvere mediante macinazione in mortaio d'agata. I campioni in questione sono i seguenti: MA_P_03, MA_P_04-06, MA_P_19-02, MA_P_19-03 e MA_P_64-06.

Una volta che la macinazione ottimale è stata raggiunta (con consistenza simile al talco), la polvere viene caricata su un supporto costituito da silicio monocristallino e pressata, per ottenere una superficie liscia perfettamente a livello con il supporto.

Il vantaggio di questa tecnica è che il supporto non produce alcun effetto di diffrazione e il background del diffrattogramma è molto basso, oltre che più pulito. Di conseguenza i picchi saranno netti e più facilmente identificabili restituendo una composizione più accurata. Una limitazione invece sarà l'impossibilità di distinguere i componenti del legante e/o aggregato dal pigmento.³¹

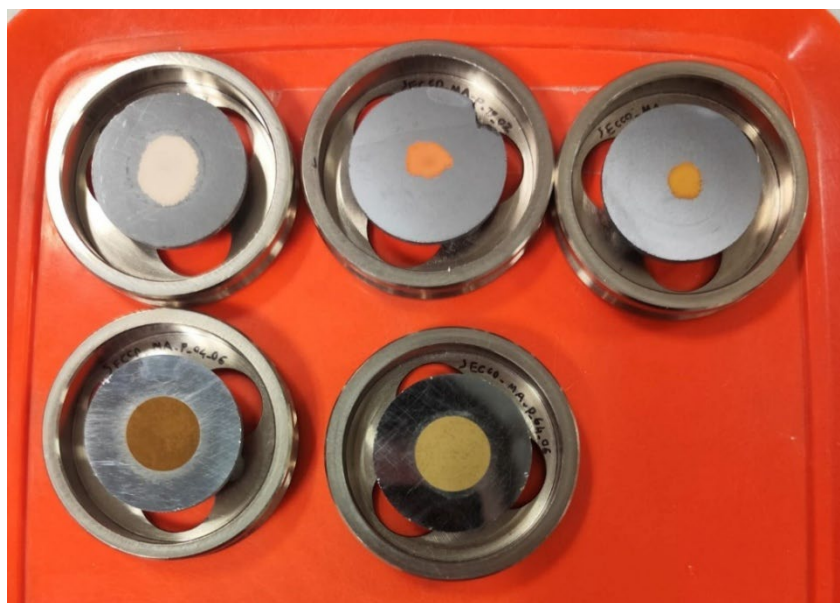


Fig. 14 – campioni polverizzati montati su dischetti di silicio monocristallino, per l'analisi XRD in zero background

³¹ PECCHIONI, FRATINI, CANTISANI, “Le malte antiche e moderne tra tradizione ed innovazione”, 2008, pp. 165

2.2.3 Spettroscopia Raman.

La spettroscopia Raman si basa sullo sfruttamento della diffusione anelastica (scattering Raman) di una luce monocromatica (solitamente un laser) incidente sul campione in esame.

Quando un campione viene colpito da un laser, che interagisce con gli elettroni delle molecole interne al frammento, la maggior parte dei fotoni viene diffusa conservando la stessa energia di quelli incidenti (diffusione di Rayleigh); però una quantità più piccola di questi fotoni si combina con la vibrazione delle molecole mutando energia e dando origine all'effetto Raman o diffusione Raman.

Una volta registrato l'effetto Raman attraverso appositi componenti ottici interni allo spettrometro, vengono rilevate le lunghezze d'onda e le intensità dei contributi spettroscopici, ottenendo uno spettro con picchi caratteristici.

La scelta dei campioni è ricaduta su quelli che erano stati analizzati in diffrazione già in precedenza, in parte per verificare e incrociare i dati XRD, ma anche per approfondire lo studio dal punto di vista della struttura cristallina, delle sue fasi e della composizione molecolare, ed identificare eventuali composti organici a cui lo strumento è particolarmente sensibile.

Le zone dei campioni sotto esame sono state soprattutto quelle più composite, che presentavano numerose aree scure, macchie di un rosso più chiaro alternate ad altre scure, o ancora aree grigie e verdastre.

I campioni analizzati al Raman sono stati: MA_P_01, MA_P_05, MA_P_07, MA_P_59_07 e MA_P_79_05. Ciasuno di questi è stato innanzitutto osservato tramite microscopio a partire da un basso ingrandimento di 5X fino a un medio ingrandimento di 50X, mentre per quanto riguarda il laser si è raggiunto solo in alcuni campioni (MA_P_05, 07, 59_07) la potenza del 100%.

2.2.4 Microscopia ottica (OM).

Per l'osservazione e l'acquisizione di micrografie al microscopio ottico i campioni sono stati precedentemente preparati in sezione trasversale³² tramite immersione all'interno di una matrice polimerica (resina epossidica), in seguito lucidata³³. Ciò ha permesso, utilizzando il microscopio ottico in luce riflessa (LR), il cui ingrandimento va da 5X a 50X, di raccogliere

³² La preparazione dei campioni in sezione sottile e la loro immersione in resina epossidica è stata fatta dalla Dott.ssa Caterina Canovaro

³³ PECCHIONI, FRATINI, CANTISANI, "Le malte antiche e moderne tra tradizione ed innovazione", 2008, pp. 160-161.

informazioni utili sulla sequenza stratigrafica, la morfologia dei campioni MA_P_01, 02,05,07 e MA_P_79_5, e trarre elementi utili a un'eventuale interpretazione delle tracce pigmentate e del legante impiegato.

Si è operato raccogliendo sia micrografie in dark field (campo scuro) che in bright field (campo chiaro). La prima modalità è molto utile per evidenziare cristalli, pellicole pittoriche, la dimensione delle particelle di aggregato ed alcuni additivi; mentre la seconda permette di visualizzare meglio la porosità e di distinguere più facilmente le differenti componenti del campione, specialmente se si va ad aumentare il contrasto con un'intensità della luce maggiore.

Il processo analitico è consistito in un preliminare ingrandimento a 5X, raccogliendo una prima micrografia rappresentativa del campione complessivo, per poi andare ad aumentare gli ingrandimenti fino a raggiungere i 20X e collezionare più dati in dettaglio, ponendo particolare attenzione alla pellicola pittorica (fig. 14, 15, 16).

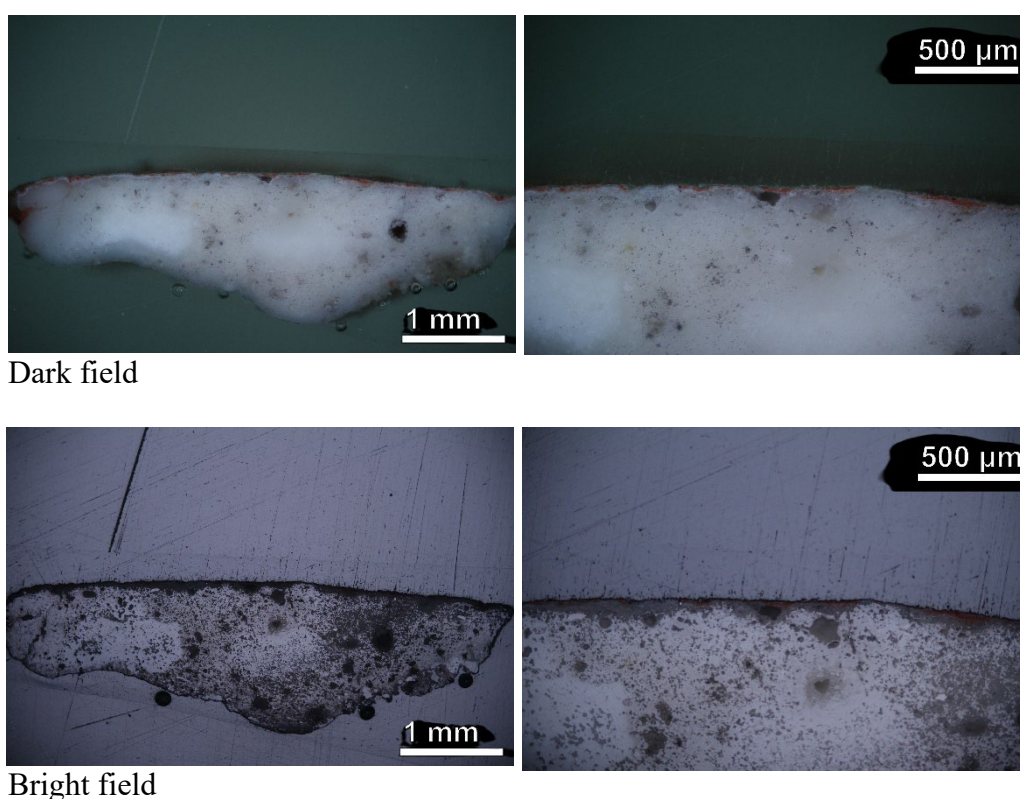


Fig. 14 – micrografie a ingrandimento 5X e 10X del campione MA_P_01, sia in dark field che in bright field

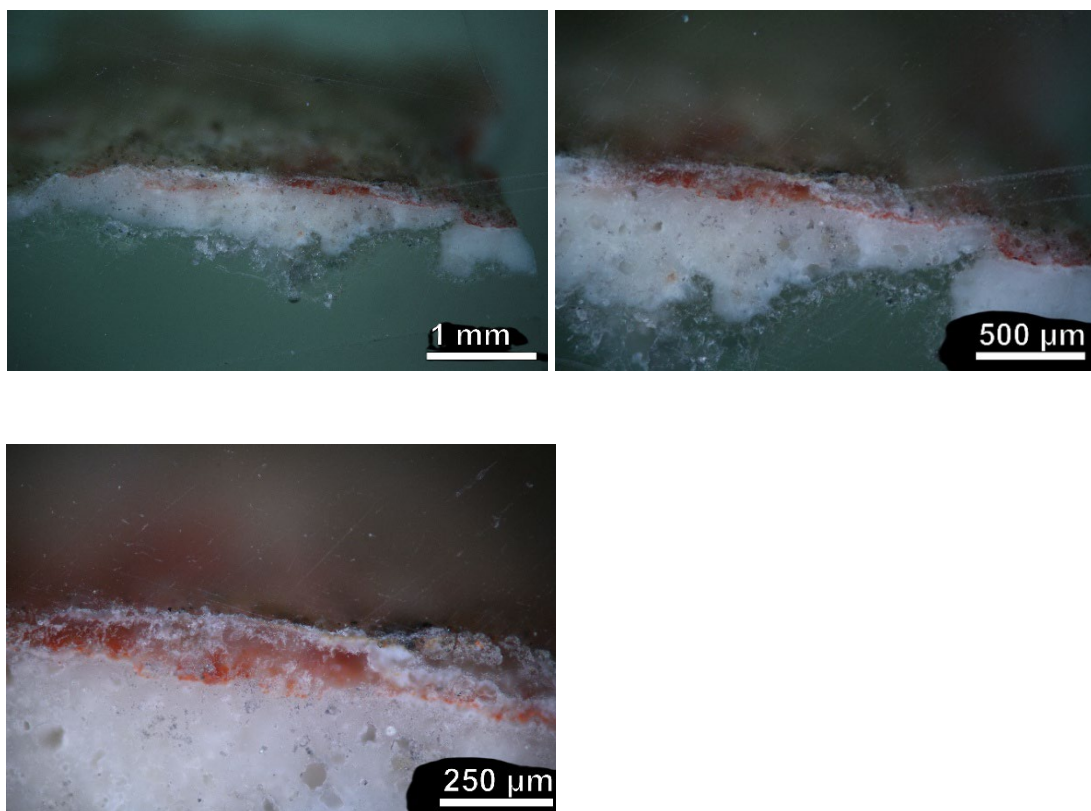


Fig. 15 – micrografie a ingrandimento 5X, 10X e 20X del campione MA_P_02.

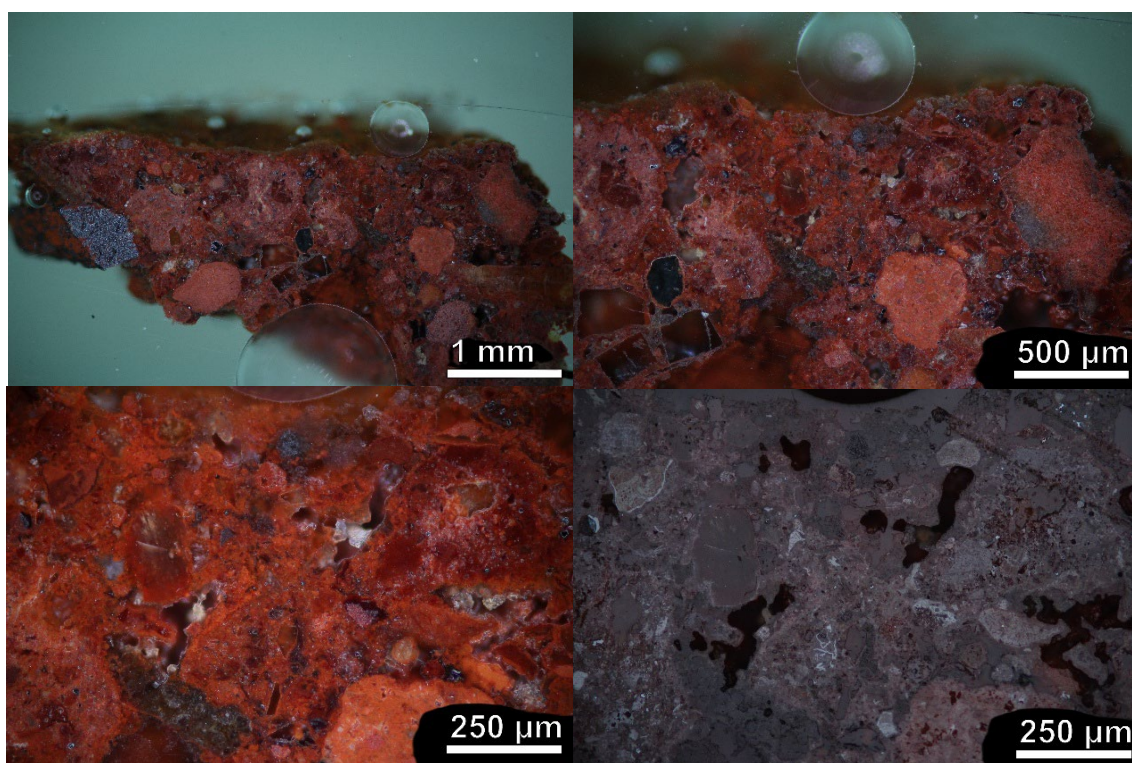


Fig. 16 – campione MA_P_07 a ingrandimento 5X, 10X e 20X, con una micrografia anche in campo chiaro.

Sono state acquisite anche micrografie in bright field, da cui si riesce a vedere con più chiarezza la porosità del materiale sopra cui l'ocra rossa veniva applicata e questo ha permesso di osservare anche come i supporti su cui veniva stesa cambiassero.

Infatti, nei campioni gemelli denominati MA_P_05 e MA_P_79_5, si può notare in bright field come la struttura dei cristalli di calcite del supporto sia quella tipica del marmo, e come l'ocra sia stata applicata in modo più grossolano rispetto ai campioni visti in precedenza.

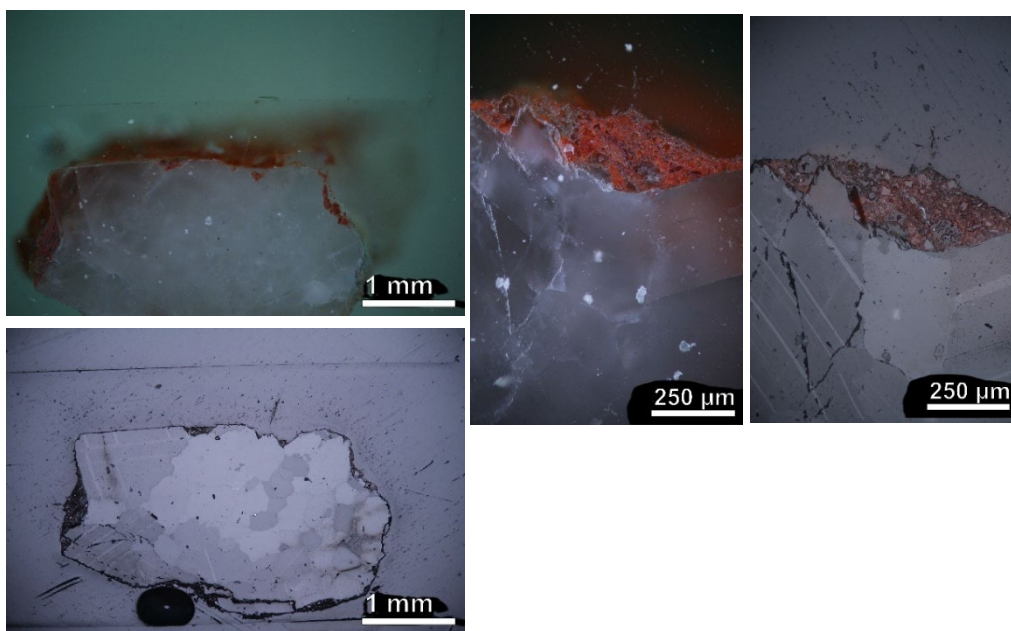


Fig. 17 – micrografie a ingrandimento 5X e 20X del campione MA_P_05

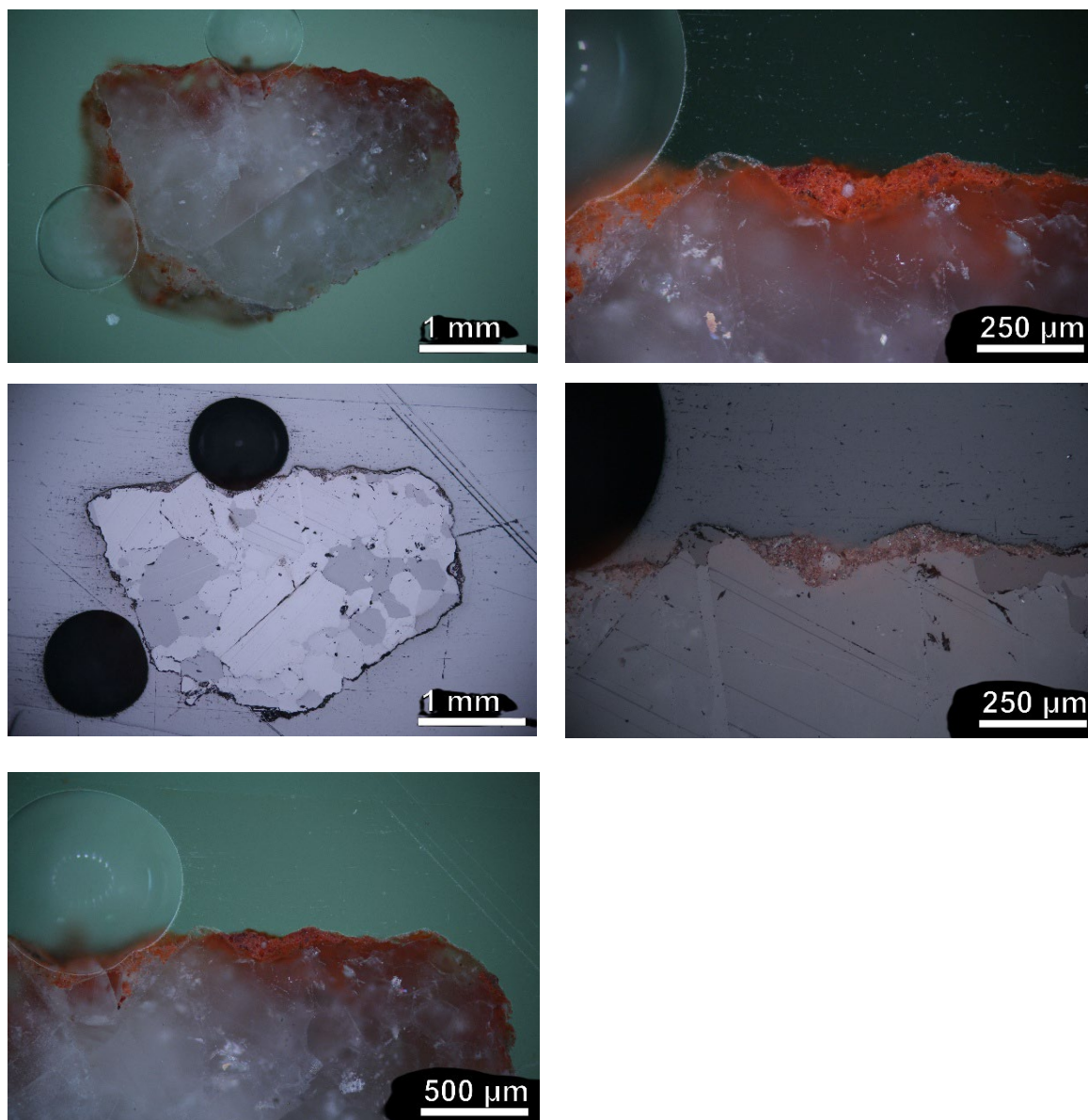


Fig. 18 – campione MA_P_79_5 a ingrandimento 5X, 10X e 20X, in campo chiaro e in campo scuro.

Queste acquisizioni torneranno molto utili, poiché consentono di osservare i campioni a colori e individuare caratteristiche preliminari, facilitando l'orientamento durante le analisi al SEM, quando il campione verrà restituito in scala di grigi e con percezione di tridimensionalità della superficie.

2.2.5 Microscopia elettronica a scansione con sonda a dispersione di energia (SEM-EDS).

Questa è una tecnica di indagine micro-distruttiva applicabile a materiali organici e inorganici tal quali, ma anche preparati in sezione sottile lucida. Prima di caricare il campione nello strumento, questo deve essere metallizzato per deposizione catodica (o sputtering) con grafite,

oro o platino. È un procedimento fondamentale perché il materiale deve diventare conduttore per permettere ai fasci di elettroni, sfruttati come sorgente dal microscopio elettronico, di scaricarsi a terra. Senza lo strato conduttore gli elettroni si accumulerebbero sulla superficie impedendo la registrazione dell'immagine.

Una volta nebulizzato il metallo nobile, in questo caso l'oro (Au), si procede al caricamento del campione all'interno della camera a vuoto, dove una sorgente di radiazione costituita da un filamento, emettendo un fascio di elettroni primari, va a bombardare una o più aree specifiche della superficie del campione.

Quando quest'ultimo viene colpito avvengono principalmente due fenomeni: l'interazione degli elettroni con la materia e la scansione della superficie. Con questo strumento l'immagine prende forma, in scala di grigi, sommando i segnali elettrici originati da un rilevatore in grado di misurare la quantità di elettroni rimessi dal campione; quindi, ci si basa sull'interazione tra elettroni – materia e non su luce – materia.

Con la seguente tecnica si è posta l'attenzione sui campioni MA_P_01, MA_P_02, MA_P_05, MA_P_07 e MA_P_79_05.

Inoltre, attraverso l'uso di accessori analitici come la sonda EDS (Spettroscopia a dispersione di energia), è stato possibile ottenere un'analisi della composizione chimica, della concentrazione e distribuzione degli elementi presenti nei campioni, con l'acquisizione di mappe composizionali in falsi colori.

Grazie a queste indagini sono emerse notevoli novità in merito al legante e alle ocre impiegate; infatti, le mappe hanno permesso di localizzare con elevata precisione composti non rilevati dalle indagini XRD, e solo debolmente rivelati tramite spettroscopia Raman.

CAPITOLO 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Risultati delle analisi in diffrazioni ai raggi X (Micro-XRD e XRPD)

I primi dati riscontrati dalle analisi dei campioni massivi MA_P_01, 02, 05, 07, 19, 59-7, 79-5, seppur con qualche differenza di intensità, mostrano tutti alte concentrazioni di calcite, fatta eccezione per il frammento MA_P_02, che invece presenta abbondante gesso associato ad aliquote minori di quarzo e muscovite.

Un altro campione in cui è stato rilevato gesso in concentrazioni compatibili a quelle del campione MA_P_02 è l'MA_P_01.

La differenza da evidenziare è che già dalle primissime osservazioni al microscopio digitale si poteva notare una patina superficiale, molto probabilmente di alterazione, su ciascuno di questi due campioni. Questo potrebbe aver impedito ai raggi X di penetrare adeguatamente il campione e di conseguenza restituire informazioni sulla pellicola pittorica sottostante. Il problema si presenta soprattutto per il campione MA_P_02, poiché il degrado superficiale è più importante ed evidente rispetto al campione MA_P_01³⁴, dove la diffrazione è riuscita comunque a registrare debolissimi segnali di ematite.

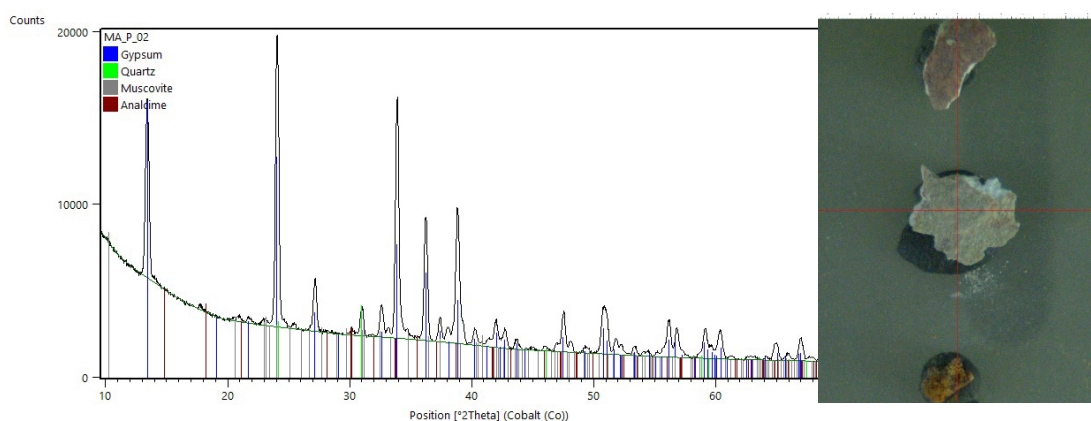


Fig. 19 – diffattogramma del campione MA_P_02, dove si legge solo la componente della patina superficiale, e indicazione del punto di incidenza del raggio X

³⁴ Vedi tabella campioni al paragrafo 2.2.1, dove la pellicola pittorica del campione MA_P_02 si può osservare meglio dal retro del prelievo.

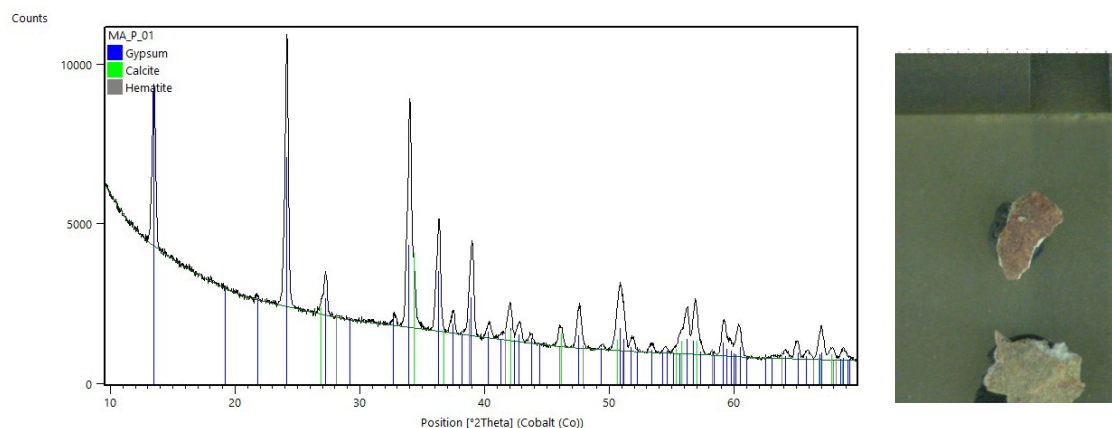


Fig. 20 – diffrattogramma del campione MA_P_01, in cui il segnale dell’ematite (grigio) è a malapena restituito.

Infatti, nei campioni che non presentano evidenti depositi superficiali i picchi dell’ematite si fanno più intensi, specialmente nei campioni MA_P_59-07 e MA_P_79-5, vedi diffrattogramma in figura 21. Questa evidenza però potrebbe essere legata all’orientamento preferenziale dei cristalli, in quanto se orientati con una posizione favorevole possono restituire segnali più elevati.

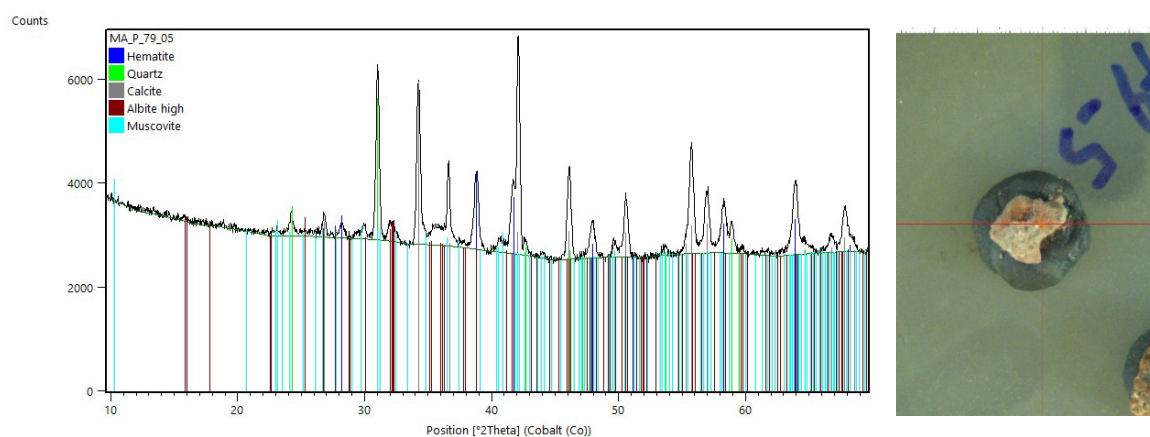


Fig. 21 – diffrattogramma del campione MA_P_79-5, con i segnali più intensi di ematite (blu). Sulla destra il campione con il puntamento del raggio.

Un esempio concreto di quanto appena detto lo vediamo nel campione MA_P_07, che ad un primo impatto sembrerebbe avere una concentrazione importante di ematite. I segnali invece non sono troppo intensi.

Per giunta questo frammento, in confronto agli altri, presenta un'elevatissima quantità di calcite e alcuni segnali discretamente intensi di idrossiapatite, i quali potrebbero indicare la mescolanza di nero d'ossa alla miscela pigmentante.

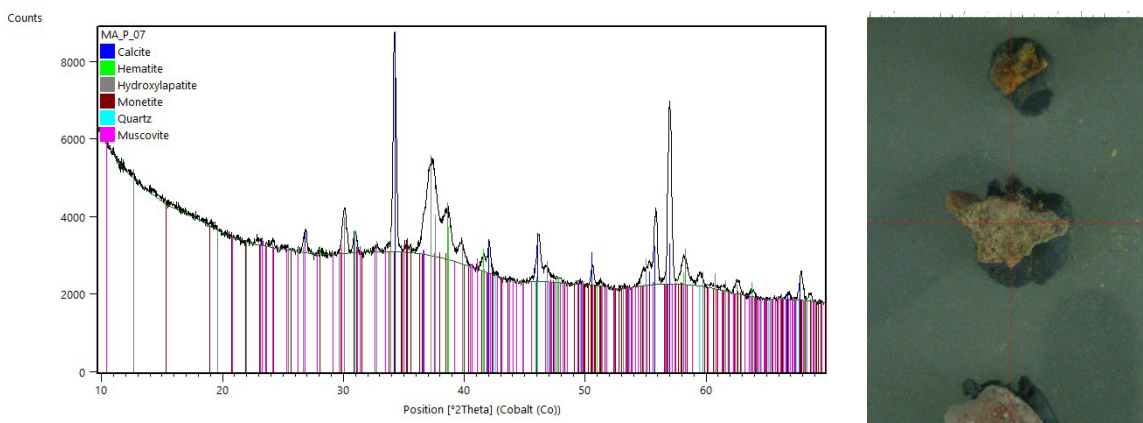


Fig. 22 – diffattogramma del campione MA_P_07, che contiene un'elevata quantità di calcite (blu) insieme a ematite (verde) e idrossiapatite (grigio).

Per il campione MA_P_19 la situazione varia leggermente in quanto presenta due elementi principali: il carbonato di calcio, come gli altri campioni attribuibile al supporto lapideo, e la goethite, un minerale composto da ossidrossido di ferro che si forma a seguito dell'alterazione della magnetite (*fig. 23*). Infatti, andando a confrontare questi esiti con i dati raccolti dall'analisi in diffrazione dei campioni in polvere, possiamo riscontrare non solo la presenza di goethite, ma anche di magnetite nei campioni 19-03, 64-06 e segnali ancora più forti nell'MA_P_04-06, come riportato di seguito nella figura 24.

Oltre a queste tracce di ossidazione del ferro, nella composizione di questi campioni continua ad esserci il carbonato di calcio in grandi quantità, mentre i picchi del gesso calano di intensità rispetto alle diffrazioni effettuate sui campioni in forma massiva. Questo molto probabilmente è dovuto alla preparazione per polverizzazione, più statisticamente rappresentativa, permettendo all'analisi di restituire un diffattogramma rappresentativo della composizione media di ciascun campione.

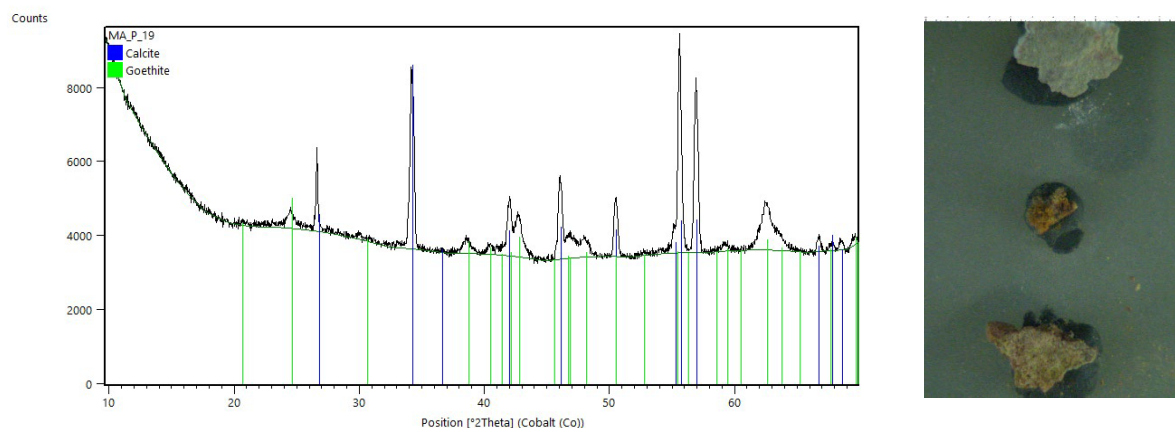


Fig. 23 – diffattogramma del campione MA_P_19, contenete calcite (blu) e goethite (verde), componente principale della ruggine.

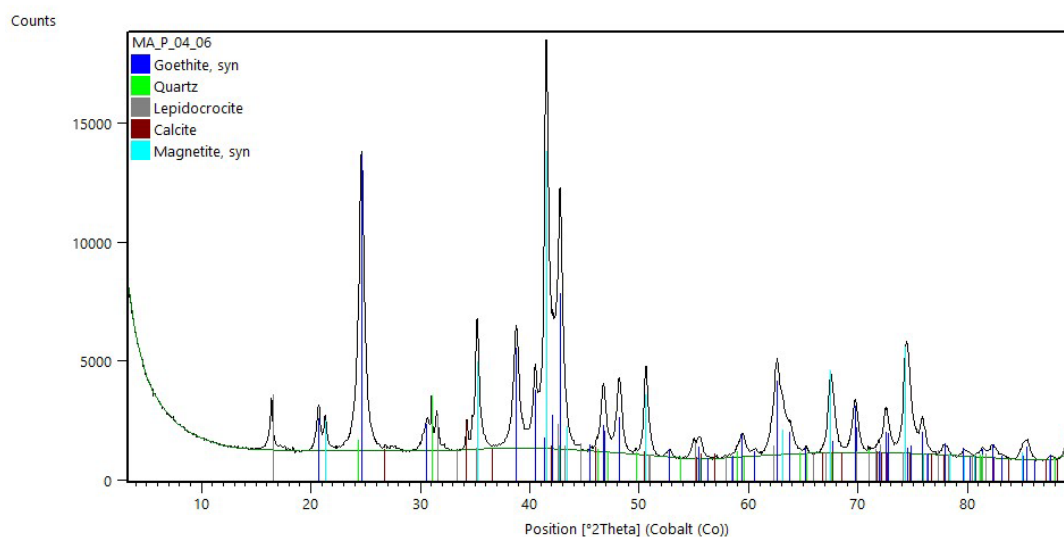


Fig. 24 – diffattogramma del campione MA_P_04-06, in cui i segnali della magnetite e della goethite sono molto elevati.

In merito alla componente cromofora, in questa serie di analisi l'unico campione in cui è stata trovata dell'ematite è l'MA_P_19-02, sempre a delle intensità abbastanza ridotte contrariamente a quanto ci si aspetterebbe (fig. 25).

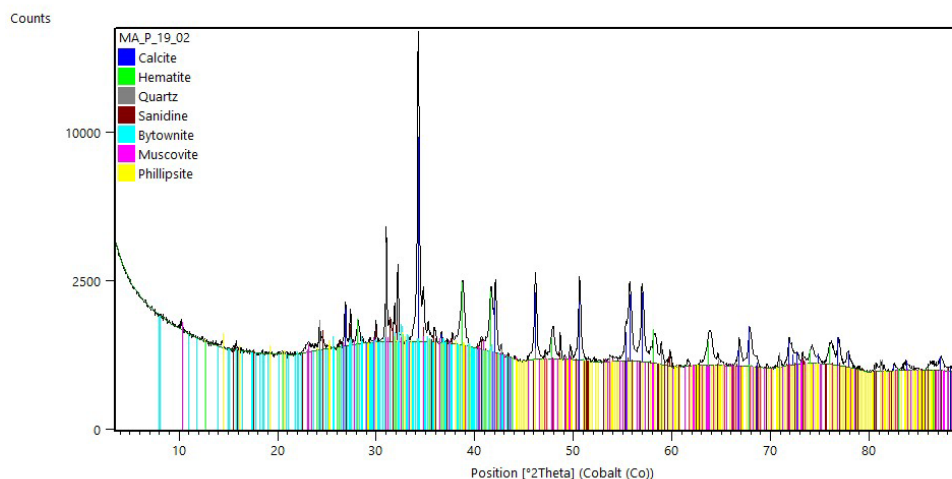


Fig. 25 diffattogramma del campione MA_P_19-02, con i picchi principali della calcite (blu), seguiti dai diversi segnali diffrattometrici dell'ematite.

3.2 Risultati delle analisi in spettroscopia Raman

Nello svolgimento delle analisi Raman si sono andate ad indagare diverse aree dei campioni, con una predilezione per le zone rosse nel tentativo di caratterizzare meglio le componenti cromofore. Tuttavia, si è posta notevole attenzione anche alle aree chiare (alcune quasi bianche) e alle zone più scure, tendenti al nero. Questo perché dopo aver rilevato, insieme a una mescolanza di ocre, dell'idrossiapatite nel campione MA_P_07 (come riportato nel paragrafo precedente), si è ipotizzata la presenza del nero d'ossa.

Analizzando i segnali riportati nei due spettri rosso e verde scuro del campione MA_P_07, ciò che si può osservare sono i picchi tipici dell'ocra rossa (ematite), che compaiono nel primo spettro a 292.54 cm⁻¹ e 225.40 cm⁻¹, ma non risultano visibili nel secondo. I picchi dell'ematite risultano evidenti ad intensità minori nello spettro arancione e viola scuro.

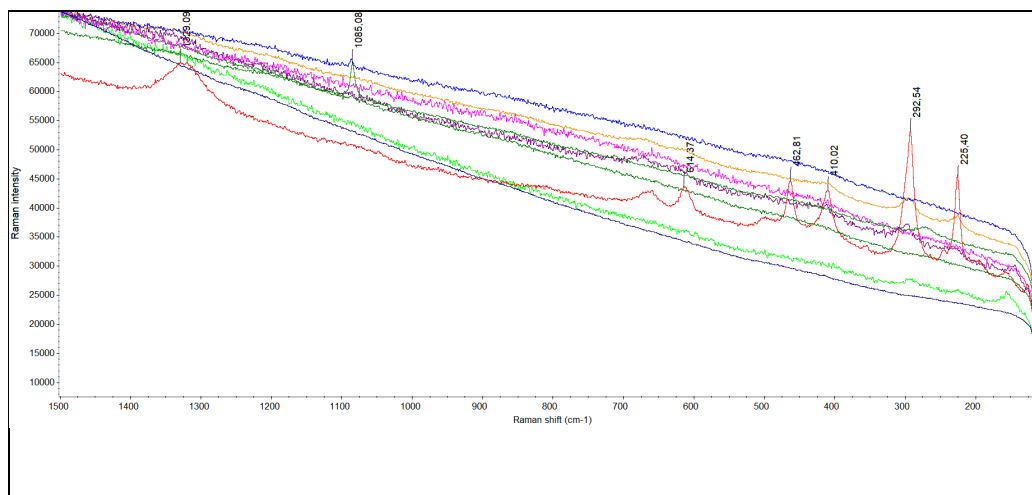


Fig. 26 – confronto tra gli spettri Raman del prelievo MA_P_07, in cui si distinguono i picchi dell'ematite (rosso)

Una situazione simile la vediamo nello spettro rosso del campione MA_P_59-7, in cui i segnali dell'ematite risultano leggermente spostati, restituendo due picchi dominanti verso i 214.10 cm-1 e 279.02 cm-1. Questo spostamento potrebbe indicare la presenza di materiale argilloso.

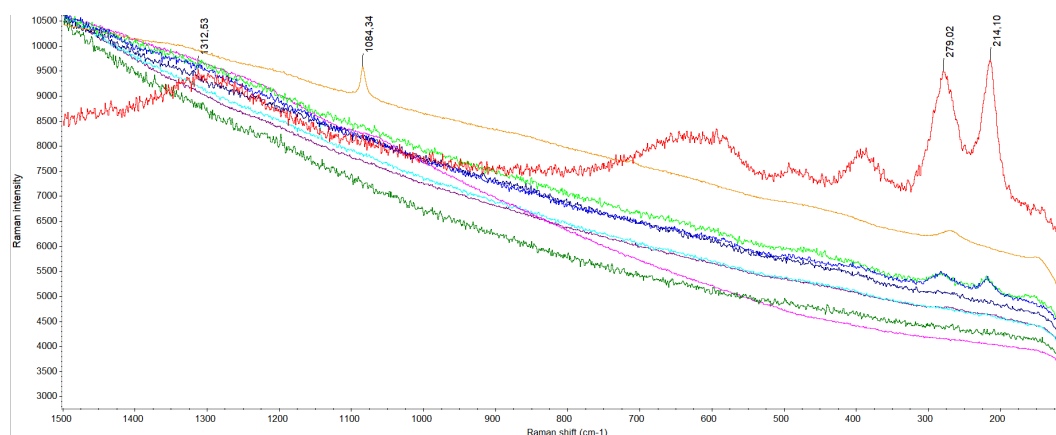


Fig. 27 – spettri Raman sovrapposti del campione MA_P_59-7. Evidenziati i picchi principali della calcite (arancione) e delle fasi di ossidi di ferro (rosso)

Il fatto che il segnale dell'ossido di ferro (Fe_2O_3) sia più definito solo in alcune zone indicherebbe che l'ematite è più cristallina solo in alcuni punti del campione, restituendo infatti segnali più intensi, mentre nelle aree in cui è meno cristallina si riconoscono delle bande più larghe.

Diversi picchi dell'ematite vengono rilevati anche nelle aree nere del campione MA_P_01, e sono associati ad un segnale interpretabile come parte della patina di alterazione.

Per quanto riguarda il carbonato di calcio, il suo picco dominante viene riscontrato in tutti i campioni tra i 1085 cm⁻¹ e i 1088 cm⁻¹, però i campioni in cui la calcite risulta essere più intensa sono l'MA_P_05 e 79-5. Particolare molto interessante è che le aree di osservazione scelte per entrambi questi campioni sono delle zone nere e per questo si è supposto che il carbonato di calcio si sia alterato nel tempo cristallizzandosi (pigmento nero carbonatato).

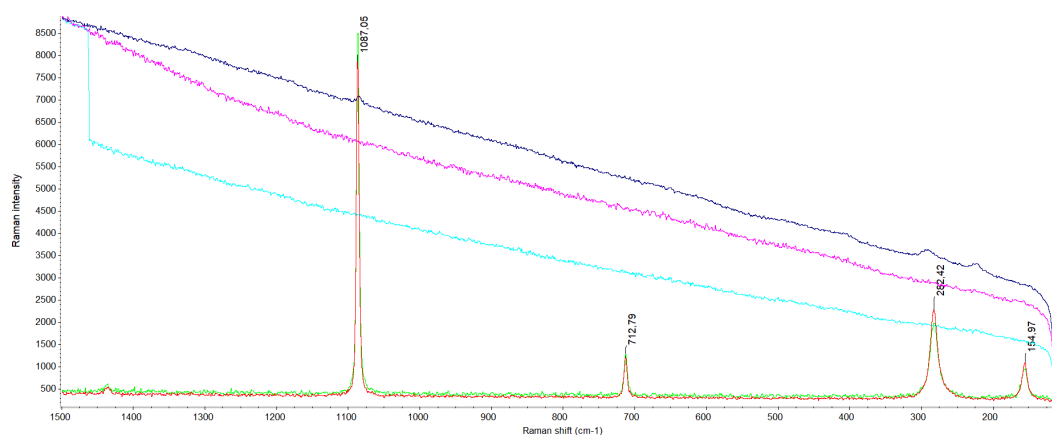


Fig. 28 – spettri Raman del campione MA_P_05, con l'identificazione dei picchi caratteristici della calcite (verde e rosso)

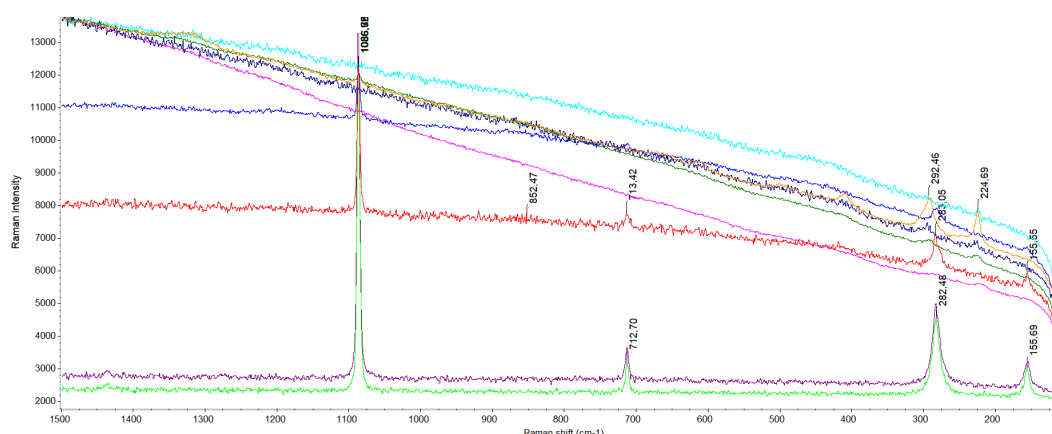


Fig. 29 – spettri di micro-spettroscopia Raman del frammento MA_P_79-5, caratterizzati dalle bande della calcite e degli ossidi di ferro.

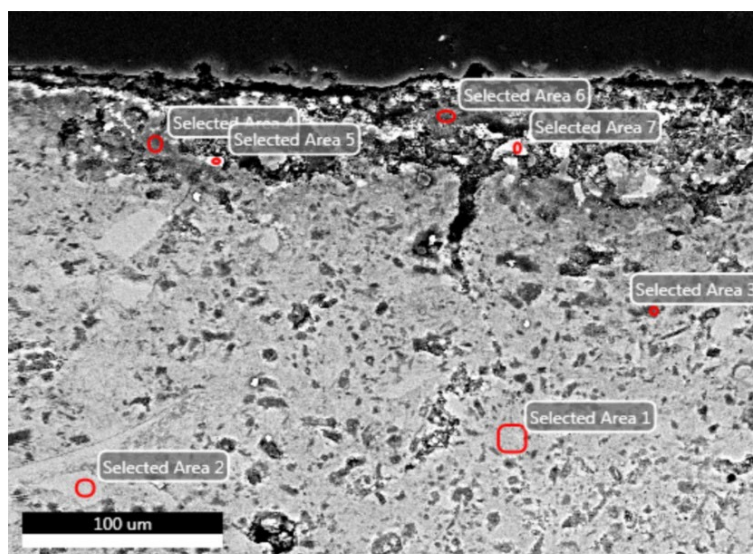
3.3 Risultati delle analisi in Microscopia Elettronica a scansione con sonda a dispersione di energia (SEM-EDS)

Tramite le analisi al microscopio elettronico si è voluto verificare quanto già riscontrato nelle precedenti analisi, e indagare in maniera più approfondita la componente delle ocre e del legante scelto per farle aderire alle superfici.

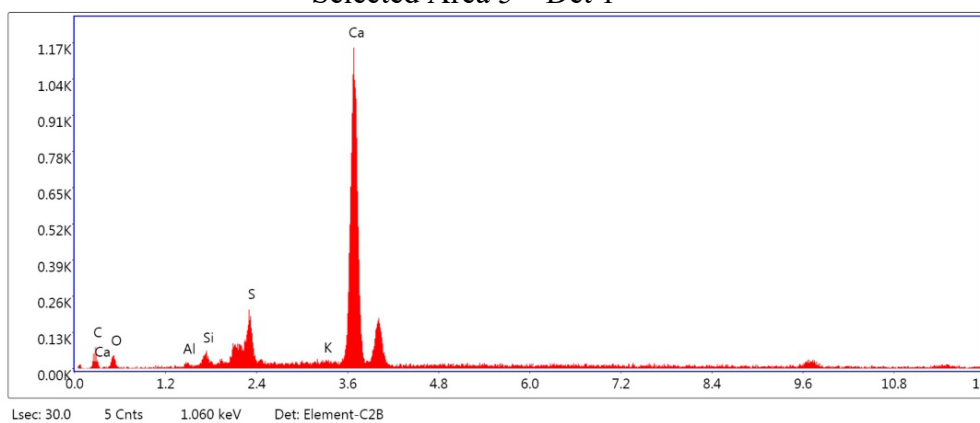
Nel campione MA_P_01 sono stati presi in considerazione sette punti analisi, a un ingrandimento di 500X, localizzati in prossimità della matrice e in aree più scure della pellicola pittorica. I risultati ottenuti da questa microanalisi hanno confermato la presenza del carbonato di calcio (CaCO_3) nella matrice e di una zona in cui un clasto probabilmente di sabbia carbonatica è stato inglobato nel processo di sedimentazione del travertino.

Le analisi sulle parti scure di questo campione, invece, permettono di ipotizzare la presenza di illite, la componente non cromofora dello strato pittorico che contiene silicio (Si), alluminio (Al) e potassio (K), e un'elevata quantità di calcio, la quale potrebbe essere attribuita solo a un legante a base di calce. Ciò andrebbe ad escludere l'impiego di leganti organici quali gli olii siccativi.

Il microscopio registra inoltre un segnale di zolfo che può essere attribuito al gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), che si è formato come strato di alterazione. Spostandoci verso la superficie del campione notiamo infatti che il segnale dello zolfo sale, esattamente come il calcio; quindi, oltre all'occorrenza della calcite di carbonatazione della calce, risulta confermata anche l'occorrenza di una componente di solfato di calcio, dovuta ad una deposizione di gesso superficiale. In più, risulta rilevabile il ferro della componente cromofora dell'ocra.



Selected Area 5 – Det 1



Selected Area 6 – Det 1

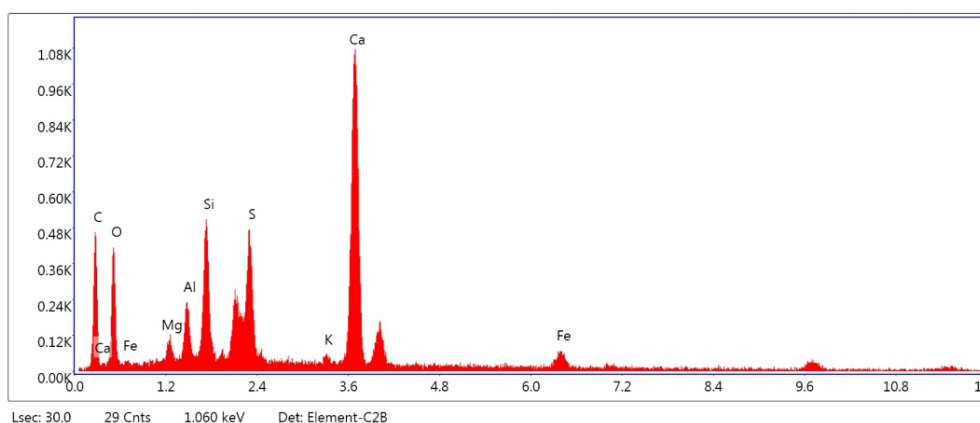


Fig. 30 – spettri ai punti prelievo cinque e sei del campione 01. I picchi dello zolfo salgono insieme agli elementi dei minerali delle argille

Con l'acquisizione di una mappa composizionale si è osservata meglio la disposizione e concentrazione degli elementi trovati, prestando particolare attenzione allo zolfo che non risulta omogeneo. Di conseguenza lo zolfo non appartiene alla componente legante, perché lo vediamo accumularsi più facilmente nelle zone ad alta porosità del supporto lapideo. Il calcio invece è onnipresente, perché componente principale del travertino e si trova anche nello strato pittorico a conferma dell'impiego del latte di calce come legante. L'ematite (Fe_2O_3) non si presenta in particelle vere e proprie, forse perché è stata macinata finemente ed è ben dispersa all'interno dell'ocra.

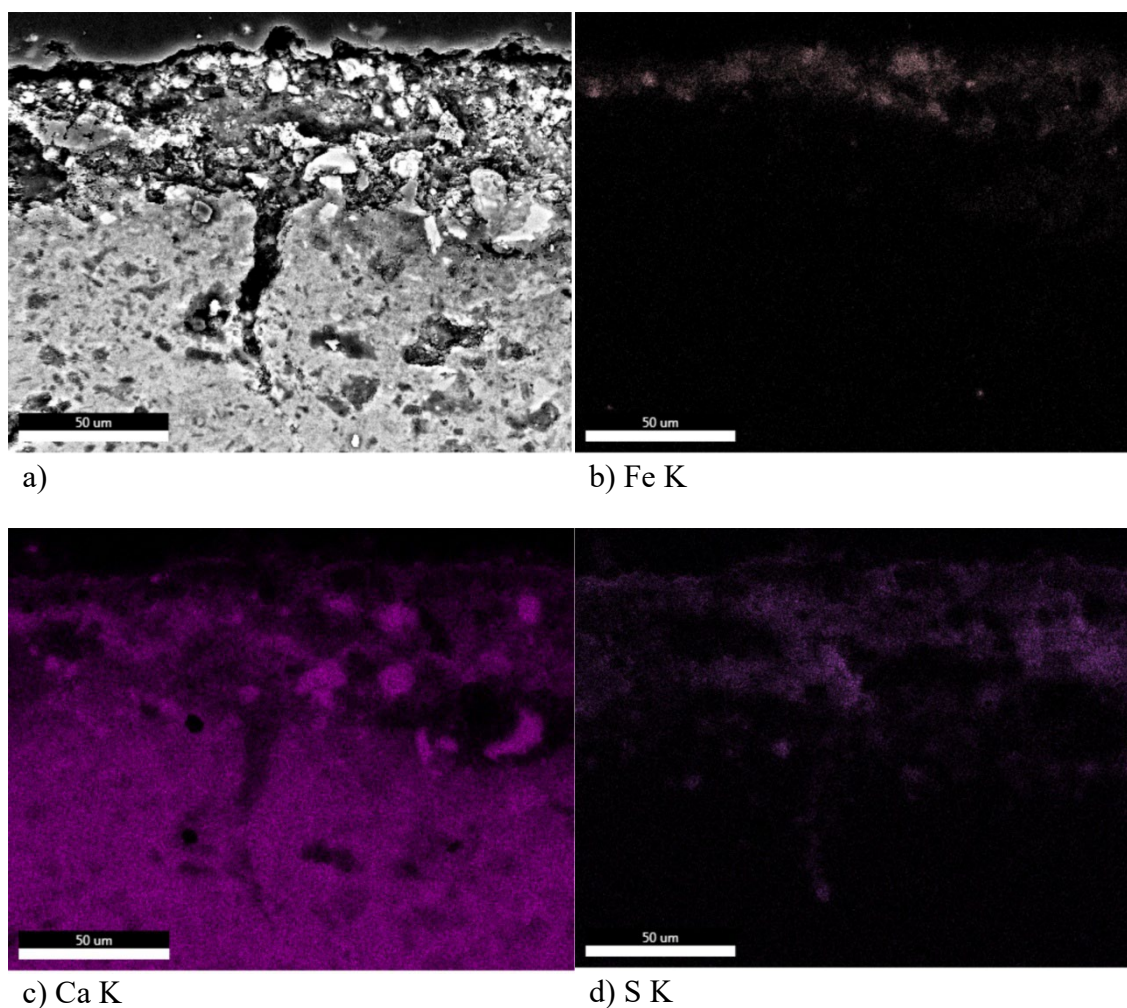


Fig. 31 – confronto tra le mappe composizionali del campione MA_P_01: a) immagine a elettroni retrodiffusi (500X); b) mappa composizionale del ferro; c)) mappa composizionale del calcio; d)) mappa composizionale dello zolfo.

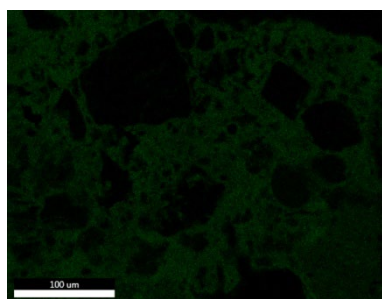
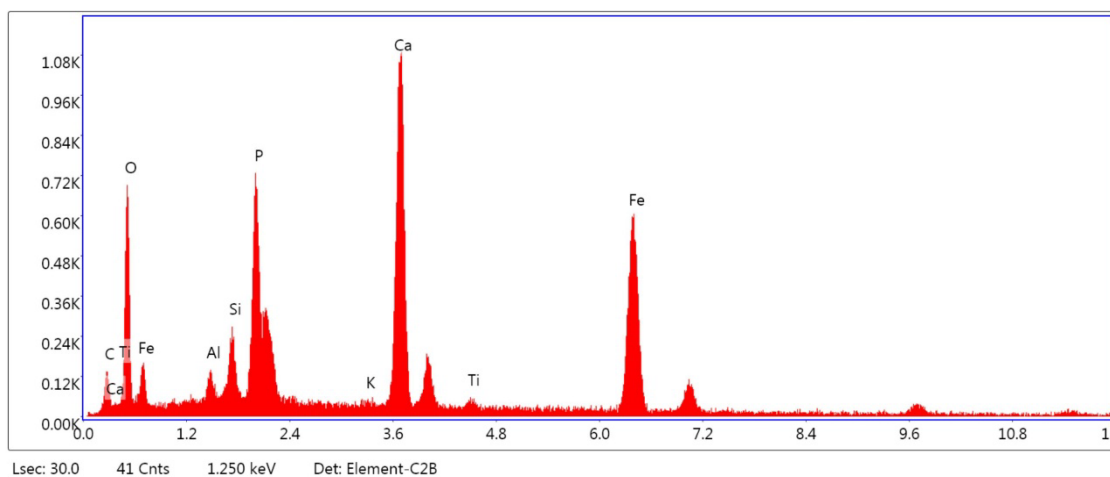
Nei campioni MA_P_79-5 e MA_P_05 era stata riconosciuta, dalle micrografie in microscopia ottica, un'analogia del supporto costituito da marmo e una pellicola pittorica

che presenta pochissimo legante. Per scrupolo si è controllata la composizione dei supporti lapidei a base di carbonato di calcio cristallino, procedendo in seguito all'analisi delle ocre e del legante. La situazione che si presenta è quella di un'ematite distribuita finemente nello strato pittorico insieme a minerali delle argille, ed un segnale della calcite molto basso. Lo zolfo è assente.

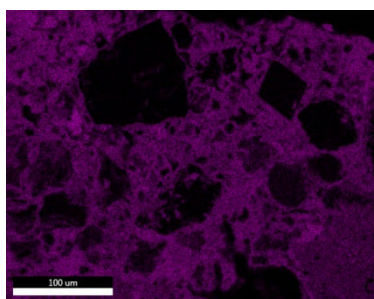
Un elemento molto interessante di questi due campioni è la presenza di piombo, ad indicare l'aggiunta di minio (Pb_3O_4) su tutto lo strato pittorico.

Basandoci sempre sull'analisi delle micro-sezioni, si è potuto osservare un altro campione particolare per la sua eterogeneità. Trattasi del campione MA_P_07, il cui spettro ha riportato un'alta percentuale di fosfati (vedi *fig. 32*), che andrebbero ad indicare l'aggiunta di nero d'ossa all'ematite per rendere il pigmento più saturo.

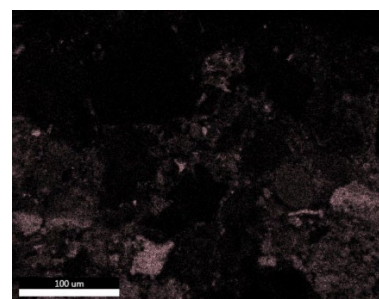
Il legante è sempre latte di calce, come si può osservare dalla mappa chimica del calcio raccolta a un ingrandimento di 500X (*fig. 32*).



P K



Ca K



Fe K

Fig. 32 – spettro del campione MA_P_07, che evidenzia la presenza di fosfato (P), da correlare ad aliquote di nero d'ossa aggiunte all'ocra e al legante; mappe composizionali dello zolfo, del calcio e del ferro a confronto

In questo campione il pigmento si presenta dimensionalmente più grossolano in confronto a quelli visti fin ora, dando caratteristiche da malta allo strato pittorico. In realtà sono presenti grandi granuli di minerali non cromofori (feldspato potassico) ed ematite accumulata in alcune aree, mentre in altre il ferro è maggiormente disperso.

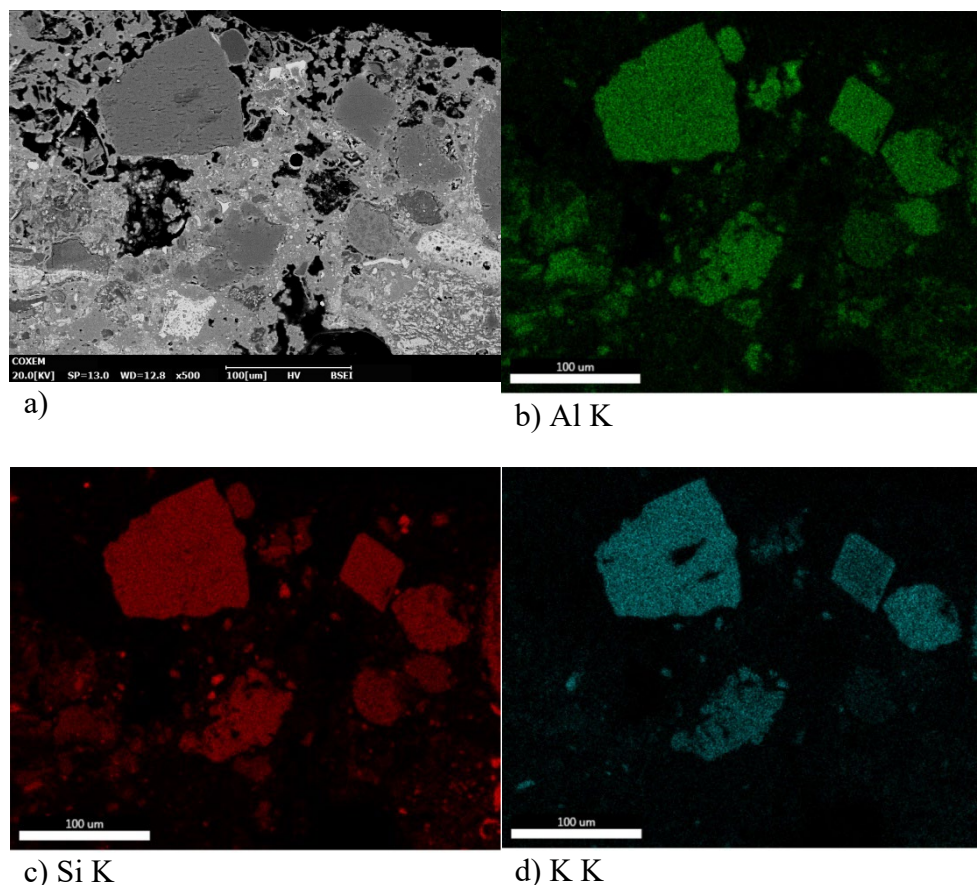
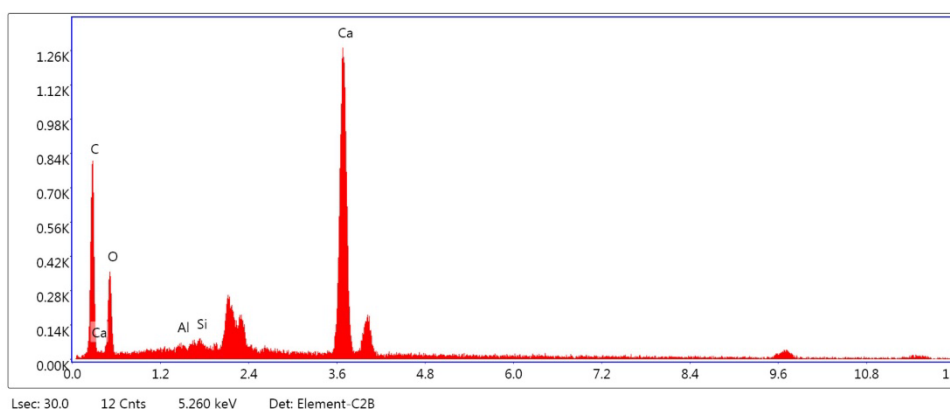
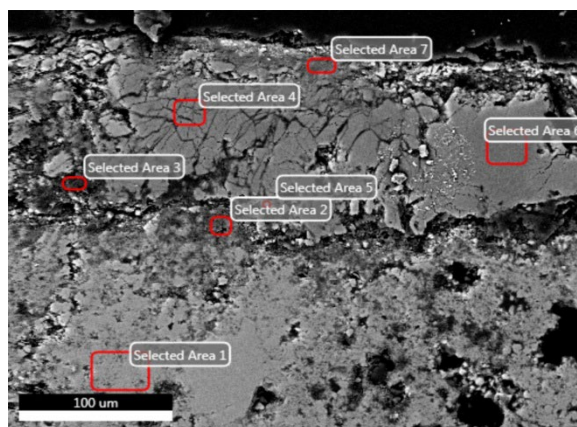


Fig. 33 – a) immagine elettroni retrodiffusi del campione 07 a ingrandimento 500X; b) mappa elementare dell'alluminio (Al-K α); c) mappa elementare del silicio (Si- K α); d) mappa elementare del potassio (K- K α).

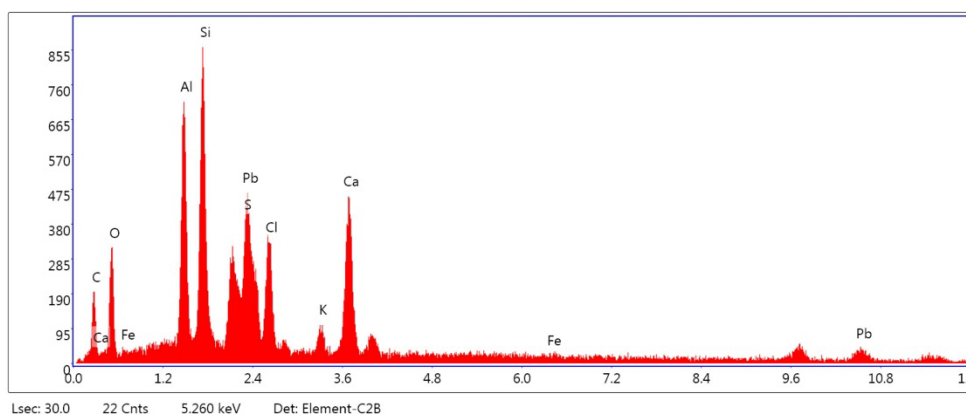
L'ultimo campione analizzato è stato l'MA_P_02, che a un primo ingrandimento appare subito molto più poroso rispetto allo 01, perciò per livellare il supporto lapideo è stata creata una malta molto più consistente.

I punti analisi posti sulla matrice presentano calcio unito a molto carbonio, che indica la presenza di nero fumo, mentre su una particella dello strato pittorico si può osservare il tipico spettro della caolinite (silicato associato ad alluminio), cioè la componente argillosa non cromofora dell'ocra; inoltre, il ferro dell'ematite è solo in traccia. Questo significa che l'ocra è diversa, con picchi intensi di alluminio e silicio quasi uguali, mentre i campioni precedenti avevano una dominanza dei picchi del potassio e magnesio ad

indicare l'occorrenza di minerali argillosi non cromofori quali illite e la clorite. A conferma di questa variazione nell'area di analisi numero cinque, vediamo crescere il segnale del piombo.



Selected Area 2



Selected Area 5

Fig. 34 – immagine a elettroni retrodiffusi del prelievo MA_P_02, che riporta i punti prelievo di indagine. Sotto sono riportati gli spettri della componente carbonatica della

matrice e, di seguito, i picchi caratteristici dei minerali delle argille (Al, Si, K) associati al piombo (Pb) in percentuali più elevate del ferro (Fe).

Il motivo di questo cambiamento potrebbe essere dovuto al fatto che l'ocra, a causa della carenza di ematite, aveva pigmentazione scarsa e per incrementare il potere colorante del pigmento si aggiungeva il minio.

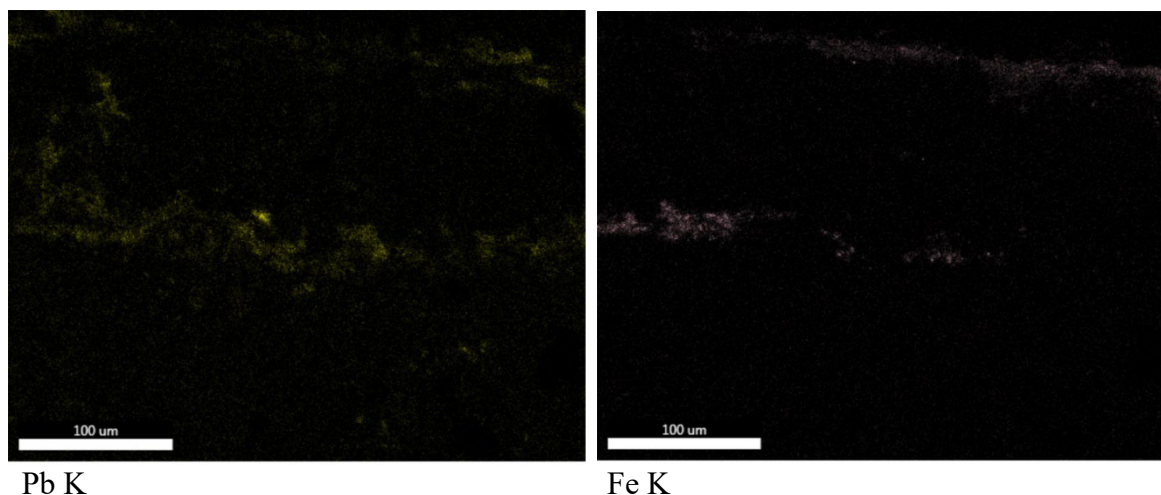


Fig. 35 –mappa di distribuzione del piombo e del ferro a confronto.

Per concludere, l'occorrenza di zolfo, da associarsi al gesso, è da correlarsi a fenomeni di alterazione superficiale, come era stato indicato nel campione MA_P_01. Entrambi sono stati prelevati dal cavo ascensore, un'ambiente chiuso, in cui i fumi, ricchi di solfati, possono aver portato alla carbonatazione e solfatazione delle matrici leganti a base calcica.

CONCLUSIONI

Con questo lavoro di tesi, grazie all'impiego delle tecniche analitiche selezionate, si è potuta investigare la natura microstrutturale e mineralogica dei materiali adoperati nelle campiture presenti su diversi blocchi lapidei rinvenuti esternamente al Mausoleo di Adriano e nel vano ascensore rinascimentale della struttura.

I dati raccolti dalle analisi hanno evidenziato una notevole quantità di gesso, che a seguito delle indagini al microscopio elettronico si è potuta attribuire alla formazione di patine di alterazione superficiale, provocate dall'inquinamento e dal deposito atmosferico. Questi riscontri però avevano portato non pochi dubbi in merito alla componente del legante, in quanto questo poteva anche essere composto da una miscelanza di calcite e gesso.

A seguito delle analisi in spettroscopia Raman i dubbi sono stati in parte chiariti, dato che lo strumento ha riscontrato principalmente carbonato di calcio, ma ogni perplessità è venuta meno una volta osservati i risultati del SEM, i quali hanno restituito segnali del calcio così intensi da escludere l'impiego di legante organico o essiccativi. Inoltre, nelle mappe composizionali dei campioni prelevati dal cavo ascensore, ottenute tramite sonda a dispersione di energia, si può osservare come lo zolfo sia permeato nelle zone più porose del travertino.

Le difficoltà non si sono trovate solo nell'identificazione del latte di calce come legante, ma anche nel riconoscimento delle componenti del pigmento in diversi campioni, specie tramite le analisi in diffrazione ai raggi X, dove i picchi dell'ematite sono abbastanza contenuti se non quasi del tutto assenti.

Attraverso, perciò, gli esami condotti al microscopio elettronico sono state restituite anche le differenze della preparazione dell'ocra, spesso correlate al supporto a cui questi segni funzionali erano applicati. Ciò è osservabile, per esempio, nel campione MA_P_07, in cui il pigmento è macinato grossolanamente, oppure nei due campioni applicati su substrato di marmo MA_P_05 e 79-5, all'interno dei quali è stato aggiunto il minio alla componente non cromofora per far risultare più coprente e saturo il colore. Tale evidenza non era stata rilevata tramite spettroscopia Raman, forse a causa dell'alterazione indotta dal laser, o molto probabilmente perché i segnali del pigmento a base di piombo risultavano obliterati da quelli degli altri composti cromofori.

L'unico campione in cui il minio è stato trovato in quantità elevate è l'MA_P_02, ed essendo questo il solo prelievo effettuato da una scritta, ha fatto pensare a una datazione precedente rispetto a tutte le altre. Un'ipotesi è che questo sia un blocco recuperato dal circo di Nerone (prima metà del I secolo d. C.), in antico localizzato dove oggi si erge il Vaticano, che nel tempo è divenuto prima una necropoli e in seguito abbandonato e smantellato.

Un possibile sviluppo futuro di questo studio potrebbe essere quello di integrare e consolidare i risultati ottenuti al Raman e al SEM-EDS con l'esecuzione della Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier (FTIR), una tecnica spettroscopica complementare, approfondendo ulteriormente la caratterizzazione dei materiali a livello di struttura molecolare e valutando la quantità di degrado.

BIBLIOGRAFIA

BELL M. I., CLARK J.H. R., GIBBS J. P., “Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ~ 1850 AD)”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, Vol. 53, 1997, pp. 2159-2179

BERSANI D., LOTTICI P. P., “Raman spectroscopy of minerals and mineral pigments in archaeometry”, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol.47/5, 2016, pp. 499-530. DOI 10.1002/jrs.4914 - <https://doi.org/10.1002/jrs.4914>

BERTINETTI M., FABIANI A., MARCHETTI P., PALOMBI C. & SANTARELLI M. L., *Il Mausoleo di Adriano e l'area circostante. Le ricerche recenti.*, Bollettino di Archeologia Online, VI, 2015/1

DI TERLIZZI C., *Il Mausoleo di Adriano, Roma: una ricostruzione storico-archeologica*, 2023

EASTAUGH N., WALSH V., CHAPLIN T. & SIDDALL R., *Pigment Compendium. A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*, Oxford, Butterworth-Heinemann, 2008

PECCHIONI E., FRATINI F. e CANTISANI E., *Le malte antiche e moderne tra tradizione ed innovazione*, Bologna, Pàtron Editore, 2008

SECCO M., RAINER L., GRAVES K., HEGINBOTHAM A., ARTIOLI G., PIQUE' F. & ANGELINI I., *Ochre-Based Pigments in the Tablinum of the House of the Bicentenary (Herculaneum, Italy) between Decorative Technology and Natural Disasters*, *Minerals* 2021, 11, 67. <https://doi.org/10.3390/min11010067>

TUCCI P. L., *Red-Painted Stone in Roman Achitecture*, *American Journal of Archaeology*, Vol. 115, No. 4, 2011, pp. 589-610. <https://doi.org/10.3764/aja.115.4.0589>

VITTI P., “*Il Mausoleo di Adriano, costruzione e architettura*”, in *Apoteosi. Da Uomini a Dei. Il Mausoleo di Adriano*, a cura di Abbondanza L., Coarelli F. e Lo Sardo E., Roma, Munus – Palombi Editori, 2014, pp. 245-267

VITTI P., *Facing structural problems in ancient times. A structural assessment during the construction of the Mausoleum of Hadrian*, in *Proceeding of the 5th International Workshop on the Archaeology of Roman Construction Oxford, April 11-12 2015*, pp. 231-247

RINGRAZIAMENTI

Alla fine di questo lavoro ci tengo a ringraziare il mio relatore, il Professore Michele Secco, che sin dalla proposta di questo argomento mi ha seguito con attenzione e pazienza, offrendomi chiarimenti e mostrandomi i dietro le quinte della ricerca archeologica dei materiali.

Ai miei genitori, che con tanto amore mi hanno sopportata e supportata durante gli studi, specialmente quando si avvicinavano le sessioni e la tensione cominciava a farsi sentire.

Un grazie speciale lo devo dedicare a mio fratello, per i momenti di leggerezza che mi ha regalato in questi ultimi mesi, quando la paura di non farcela si contrapponeva alla realtà.

A mia nonna, alias N.P.C., che non ha mai smesso di credere in me e che prima di ogni esame mi ha tenuta sempre nei suoi pensieri, parlando “con chi di dovere” perché andasse tutto bene.

Ad Anna, che con la sua energica curiosità e la sua passione per l’arte ha condiviso ogni momento con me, mostrandomi che nessuno è perfetto e che essere gentili non significa essere fragili, ma coraggiosi.

Ad Andrea, Alex ed Elena, per avermi fatto staccare la spina durante le nostre serate di giochi da tavolo e per non avermi giudicata quando non mi andava di uscire.

A Stefano, che con la sua spontaneità e sincerità, mi ha sempre strappato un sorriso anche nei momenti più difficili.

Grazie agli amici che non sono rimasti e a quelli che sono arrivati in quest’ultimo anno.

Per ultimo ma non per importanza, un Grazie al mio piccolo Gigi, che mi è sempre stato vicino partecipando con molto entusiasmo ai miei ripassi con delle sonore dormite.