



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale (*ordinamento ex
D.M. 270/2004*)
in Scienze Chimiche per la Conservazione e
il Restauro

Tesi di Laurea

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Analisi spettroscopica e chemiometrica di intonaci e sabbie provenienti da Domus romane della X Regio tra Livenza e Tagliamento

Relatore

Prof.ssa Alessandra De Lorenzi

Laureanda

Michela Colombi
Matricola 987614

Anno Accademico

2015 / 2016

INDICE

1. SCOPO DELLA TESI	pg.4
2. INTRODUZIONE STORICO-ARTISTICA	pg.5
2.1 La X Regio	pg.5
2.1.1 Storia	pg.5
2.1.2 Le vie di comunicazione	pg.6
2.1.3 L'agro centuriato di Iulia Concordia	pg.8
2.2 Le malte	pg.10
2.2.1 Definizioni	pg.10
2.2.2 Storia	pg.10
2.2.3 La calce	pg.11
2.2.4 Gli aggregati	pg.13
2.2.5 La preparazione della malta	pg.14
2.6.5 La mescola	pg.15
2.6.7 La tecnica dell'affresco	pg.15
3. DESCRIZIONE DEI SITI E DEI CAMPIONI	pg.17
3.1 Iulia Concordia	pg.17
3.1.1 I complessi termali	pg.17
3.1.2 I campioni	pg.17
3.2 Torre di Pordenone	pg.23
3.2.1 La villa	pg.23
3.2.2 I campioni	pg.23
3.3 Gorgaz di S. Vito al Tagliamento	pg.27
3.3.1 La villa	pg.27
3.3.2 I campioni	pg.27
3.4 Bagnarola e Pedruje presso Sesto al Reghena	pg.30
3.4.1 Le ville	pg.30
3.4.2 I campioni provenienti da Bagnarola	pg.30
3.4.2 I campioni provenienti da Pedruje	pg.34
4. CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI	pg.36

4.1	Trattamento preliminare delle malte	pg.36
4.2	Analisi DRIFTS	pg.39
4.2.1	Cenni teorici	pg.39
4.2.2	Preparazione dei campioni	pg.41
4.2.3	Risultati sperimentali	pg.42
4.2.4	Discussione	pg.43
4.2.5	Analisi semi-quantitativa	pg.47
4.2.6	Leganti e aggregati particolari	pg.50
4.3	Analisi IBIL	pg.53
4.3.1	Cenni teorici	pg.53
4.3.2	Preparazione dei campioni	pg.54
4.3.3	Risultati sperimentali	pg.54
4.3.4	Discussione	pg.55
4.4	Analisi XRD	pg.57
4.4.1	Cenni teorici	pg.57
4.4.2	Preparazione dei campioni	pg.58
4.4.3	Risultati sperimentali	pg.59
4.4.4	Discussione	pg.60
4.5	Analisi SEM/EDX	pg.62
4.5.1	Cenni teorici	pg.62
4.5.2	Preparazione dei campioni	pg.63
4.5.3	Risultati sperimentali	pg.64
5.	POSSIBILI FONTI DI APPROVVIGIONAMENTO	pg.68
5.1	I fiumi del territorio	pg.68
5.1.1	Analisi DRIFTS	pg.69
5.1.2	Analisi IBIL	pg.72
5.1.3	Analisi XRD	pg.74
5.1.4	Analisi SEM/EDX	pg.75
5.2	Confronto semi-quantitativo	pg.77
5.3	Confronto chemiometrico	pg.78
5.3.1	Cenni teorici	pg.78
5.3.2	Lo spettro di varianza	pg.79

5.3.3 PCA nell'intervallo 450-670 cm ⁻¹	pg.81
5.3.4 PCA nell'intervallo 650-900 cm ⁻¹	pg.84
5.3.5 PCA nell'intervallo 900-1250 cm ⁻¹	pg.88
5.3.6 PCA nell'intervallo 900-1600 cm ⁻¹	pg.91
6. CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI	pg.95
7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	pg.97
7.1 Bibliografia	pg.97
7.2 Sitografia	pg.101
8. RINGRAZIAMENTI	pg.103
9. APPENDICI	pg.104
9.1 Pesi	pg.104
9.1.1 Intonaci e leganti	pg.104
9.1.2 Fiumi	pg.105
9.2 Deconvoluzione spettri DRIFT	pg.107
9.2.1 Intonaci e leganti	pg.107
9.2.2 Fiumi	pg.112
9.3 Interpolazione spettri IBIL	pg.123
9.3.1 Intonaci e leganti	pg.123
9.3.2 Fiumi	pg.125
9.4 Analisi Rietveld XRD	pg.127
9.4.1 Intonaci	pg.127
9.4.2 Fiumi	pg.127
9.5 Osservazioni SEM/EDX	pg.128
9.5.1 Intonaci	pg.128
9.5.2 Fiumi	pg.131
9.6 Spettri DRIFT fiumi	pg.134

1. SCOPO DELLA TESI

Lo scopo di questa tesi è quello di studiare, mediante tecniche spettroscopiche, le principali caratteristiche di intonaci provenienti da edifici di epoca romana situati nell'area dell'Italia nord-orientale compresa tra i fiumi Livenza e Tagliamento. Questo lavoro si inserisce in una tematica di ricerca sviluppata dal professor G.A. Mazzocchin, già professore ordinario dell'Università Ca' Foscari, e collaboratori finalizzata principalmente allo studio dei materiali da costruzione di epoca romana provenienti dalla X Regio.

In particolare vengono indagate attraverso microscopia ottica, spettroscopia infrarossa, luminescenza indotta da fascio ionico, diffrattometria X e microscopia elettronica a scansione la struttura di alcuni frammenti di intonaco, la composizione della frazione di aggregato e di legante da essi recuperati e il loro rapporto ponderale.

Inoltre si vuole cercare di individuare le possibili fonti di approvvigionamento della frazione aggregata studiando la compatibilità delle principali caratteristiche spettrali delle sabbie ricavate dagli intonaci con quelle di campioni di sedimenti prelevati da fiumi che scorrono vicino ai siti archeologici considerati. Tale confronto viene effettuato sia utilizzando alcuni indici descrittivi ricavati dall'intensità delle bande spettrali, sia per via chemiometrica.

2. INTRODUZIONE STORICO-ARTISTICA

2.1 La X Regio

Gli intonaci analizzati in questo studio provengono tutte da Domus Romane situate nella X Regio Venetia et Histria.

2.1.1 Storia

La X Regio (fig.1) era una regione dell'Impero Romano che includeva i territori di una parte dell'odierna Lombardia, del Veneto, del Trentino Alto Adige, del Friuli Venezia Giulia e dell'Istria. Questo territorio prima di divenire parte della X Regio apparteneva alla Provincia Gallia Cisalpina, divenne X Regio con Augusto e successivamente Provincia Venetia et Histria con Diocleziano nel 297 d.C..



Figura 1: X Regio Venetia et Histria [1s]

Confinava (fig.2) a sud con la VIII Regio, a ovest con la XI Regio, a nord con le provincie della Rezia (parte degli attuali Alto Adige, Baviera meridionale, Svizzera e Austria) e del Norico (odierna Austria, parte di Ungheria, di Slovenia e di Italia), a est con le provincie della Pannonia superiore (parte di Ungheria, Austria, Croazia e Slovenia) e della Dalmazia (parte di Croazia, Bosnia, Serbia, Slovenia e Albania).



Figura 2: confini della X Regio [2s]

I confini settentrionali italiani divennero importanti per Roma repubblicana in seguito alla devastazione e al saccheggio delle città operato dei Galli Transalpini, nel 390 a.C., che

cercarono di insediarsi nella pianura padana alla ricerca di territori da coltivare. Per impedire questa espansione i Romani rafforzarono la propria presenza in quelle terre, difendendone i confini, e permettendone così lo sviluppo.

La posizione geografica della X Regio ha fornito ai romani e ai loro alleati nuove zone coltivabili consentendo, inoltre, l'accesso al mare ai mercanti dell'Europa nord orientale. Dallo studio delle ville di questa regione sono state riconosciute due grandi aree geografiche: la zona tergestino-istriana con coltivazioni ad alto reddito come olio e vino e un maggiore benessere economico e la pianura padana con uniformità di prodotti, abitata da coloni e veterani senza grandi capitali. L'economia padana era condizionata dal problema dei trasporti: nonostante alcuni fiumi fossero navigabili, le zone collinari o montuose potevano solo essere raggiunte con un carro trainato da cavalli o a piedi. Per questo motivo gli insediamenti sono stati costruiti in località accessibili vicino a direttrici stradali, laghi o fiumi.

Le prime colonie a essere fondate nel 218 a.C. furono Cremona e Piacenza che nel 90 a.C. ottennero, insieme ad Aquileia, la cittadinanza romana, grazie alla quale non dovevano più versare i tributi sulle terre a Roma.

Prima dell'arrivo dei romani erano numerosi gli insediamenti autoctoni, formati da piccoli borghi con capanne in legno e i cui abitanti vivevano grazie ad allevamento, caccia e pesca, praticando un'agricoltura rudimentale. Questi villaggi furono poi trasformati in colonie latine ottenendo, nel 89 a.C. la cittadinanza in modo da permettere a Roma di aggiungerle legalmente al complesso delle colonie e di creare, a partire dal 42-41 a.C, gli agri centuriati.

Il declino della X Regio fu causato da razzie barbariche a partire dal 166 d.C., che portarono alla fine della pax augustea, da pestilenze, dalla riduzione dei mercati transalpini e dalla concorrenza di prodotti spagnoli e africani. All'arrivo dei barbari buona parte della popolazione si rifugiò nelle città fortificate o sulle isole lagunari [1].

2.1.2 Vie di comunicazione

Nella X Regio vennero realizzate importanti vie consolari che costituirono gli assi portanti di una rete viaria molto più fitta e sulle quali si impostarono gli agri centuriati. Le prime vie vennero costruite per unire la X e la VIII Regio, in direzione sud-nord; la più antica era la Via Emilia, costruita nel 175 a.C. (in verde in fig.3) e che univa Bologna con Ateste e Padova e la via Popillia (in blu in fig.3) che costeggiava l'Adriatico e che collegava Rimini e Adria. Successivamente furono create due grandi strade in direzione ovest-est per unire le due colonie latine di Cremona e Aquileia: la via Postumia (in viola in fig.3), costruita nel 148 a.C. che congiungeva Genova con Aquileia e la via Annia (in rosso in fig.3) che metteva in comunicazione Adria con Aquileia. Oltre alle strade consolari erano presenti anche vie di congiunzione con i valichi alpini per raggiungere la Rezia, il Norico e la Pannonia, come la via Claudia-Augusta (in turchese in fig.3).

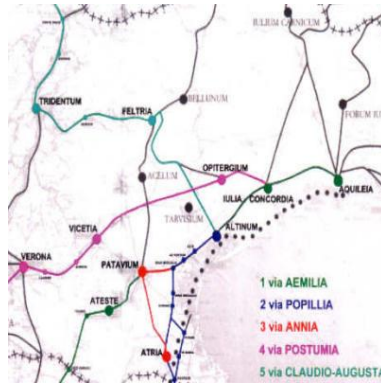


Figura 3: principali strade romane della X Regio [3s]

Le comunicazioni in quest'area sfruttavano anche i fiumi e i canali navigabili da cui erano servite le principali città della Pianura Padana.

Il territorio considerato si suddivide in due grandi aree: l'alta e la bassa pianura al cui punto di incontro si colloca la cosiddetta fascia delle risorgive (fig.4).

L'alta pianura è la zona pedemontana i cui fiumi principali sono: Tagliamento, Meduna, Cellina, e Meschio; sono presenti inoltre torrenti come l'Artugna e il Cosa. Quest'area è costituita dal conoide alluvionale del fiume Tagliamento e dal grande conoide a forma di ventaglio dei fiumi Cellina e Meduna (fig.4). La litologia caratteristica di questa zona è costituita da ciottoli e ghiaia, che consentono all'acqua piovana di penetrare in profondità, fino al punto in cui incontra uno strato impermeabile, composto da sabbia e argilla, che ne blocca il percorso creando così le falde acquifere. Quando l'acqua delle falde riemerge si hanno le risorgive o fontani.

La bassa pianura è formata da detriti fini e leggeri, come sabbia e argilla, e i principali fiumi che la attraversano sono Livenza, che ha origine carsica e riceve il maggior apporto solido dagli affluenti Meduna e Cellina, e Tagliamento, mentre quelli di risorgiva sono Lemene, Reghena, Loncon, Sile e Fiume. In questa zona il flusso diminuisce la sua velocità e il letto fluviale segue un percorso meandriforme.

All'epoca dei romani il Tagliamento si divideva poco sotto l'attuale San Vito al Tagliamento e, come cita Plinio [4s], sembra aver avuto particolare rilevanza il ramo occidentale oggi scomparso, denominato *Tiliaventum Maius* (fig.5) nonostante la sua portata fosse minore del corso principale, probabilmente per l'importanza commerciale derivata dagli scambi di prodotti con il Norico.

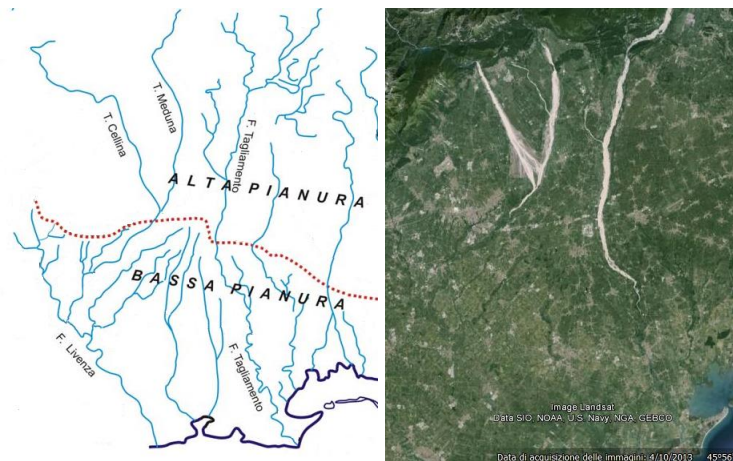


Figura 4: a sinistra distinzione tra alta pianura e bassa pianura; fascia delle risorgive indicata con tratteggi rossi [5s]. A destra visione da satellite dei conoidi dei fiumi Meduna, Cellina e Tagliamento [6s]

2.1.3 L'agro centuriato di Iulia Concordia

Tra i fiumi Livenza e Tagliamento si colloca l'agro centuriato di Iulia Concordia, come riportato in figura 5.

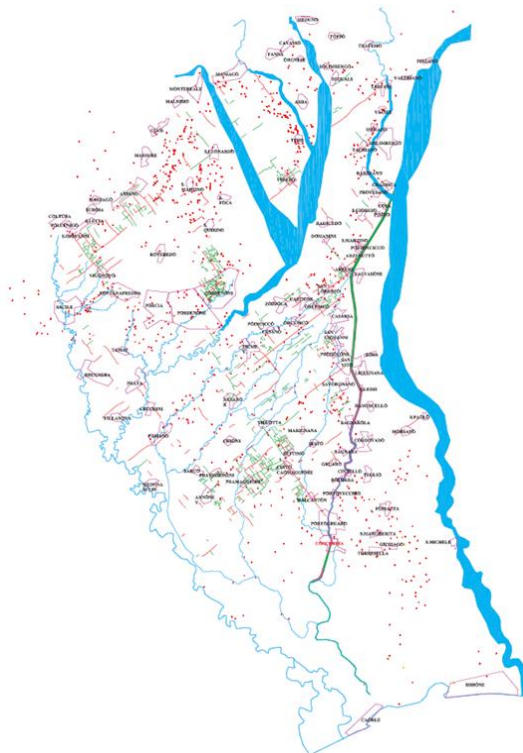


Figura 5: cartina dell'Agro di Concordia con i resti della centuriazione; il ramo del Tiliaventum Maius è rappresentato in verde [7s]

Le centurie erano delimitate da vie ortogonali chiamate *limites*, i cui assi principali erano il *Decumanus maximus*, da est a ovest, e il *Kardo maximus*, da nord a sud, i quali si incrociavano al centro o all'esterno degli insediamenti.

I frammenti di intonaco oggetto di studio di questa tesi sono stati forniti dal prof. G.A. Mazzocchin, già professore ordinario dell'Università di Venezia, che si è occupato a lungo dello studio dei materiali da costruzione di epoca romana provenienti dalla X Regio [2-15].

Le Domus romane e il complesso termale da cui sono stati tratti i campioni (fig.6) si collocano nella parte di questo agro delimitata a nord dalla zona delle risorgive e a sud dalla via Annia.

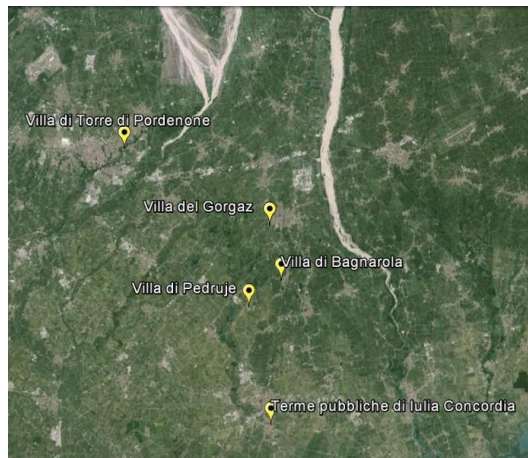


Figura 6: collocazione dei siti di provenienza dei campioni di intonaco [6s]

Lo sviluppo degli insediamenti in quest'area è strettamente correlato sia alle caratteristiche geomorfologiche di questa zona, sia all'orientamento degli assi principali della ripartizione agricola, lungo i quali si sono collocati gli abitati.

L'organizzazione dell'agro a nord di Concordia e fino all'attuale centro di Pordenone, terreno fertile e ricco di vegetazione, avvenne prima del 41 a.C. e quindi prima della fondazione della Colonia.

Le tipologie abitative ritrovate in questa zona sono state classificate come ville urbano-rustiche, sono state datate intorno al I sec. d.C. e fino al periodo tardo romano del IV-V sec. d.C.. Secondo Destefanis, Tasca e Villa [16] sono definite ville "rustiche" quelle abitazioni in cui sono stati trovati materiali indicanti un evidente ricchezza, ad esempio marmi, intonaci dipinti, tessere musive in pasta vitrea, ceramica fine o oggetti di prestigio. De Franceschini [1] classifica invece gli edifici in base al tipo di pavimento: i siti di edificio sono i siti in cui sono stati trovati resti di pavimento, gli edifici rustici hanno pavimenti poveri in laterizio o pietra, le ville con parte residenziale hanno pavimenti in mosaico.

In questa categoria rientrano le ville scoperte nei pressi di Sesto al Reghena, San Vito al Tagliamento e Pordenone. L'economia di questa parte di agro si basava sullo sfruttamento agricolo, sull'allevamento e sulla produzione di laterizi, resa possibile dalle materie prime disponibili, dei quali si sono trovati scarti di lavorazione nel sito, ad esempio, in località "Fornaci", ad ovest di Bagnarola. Questi fabbricati erano frequentemente connessi con le ville rustiche ed erano sempre collocati nelle vicinanze dei corsi d'acqua usati come fonte di approvvigionamento e come vie di comunicazione [16].

2.2 Le Malte

2.2.1. Definizioni

Le definizioni codificate dalla commissione NORMAL per malta, legante e aggregato sono:
Malta: miscela di leganti inorganici, aggregati prevalentemente fini, acqua ed eventuali composti inorganici (o una miscela di solo legante ed acqua) in proporzioni tali da conferire alla miscela, allo stato fresco, un'opportuna lavorabilità e, allo stato indurito, adeguate caratteristiche fisico-meccaniche (resistenza, deformabilità, aderenza, porosità, permeabilità all'acqua in fase vapore e in fase liquida, ecc.)

(Doc. NORMAL 23/86 Terminologia tecnica: definizione e descrizione delle malte, CNR-ICR, Roma 1987) [8s].

Legante: materiale che impastato con acqua forma una massa plastica che serve a collegare vari materiali usati in un manufatto e che, aderendo ad essi ed indurendo, forma un insieme monolitico atto a resistere a sollecitazioni meccaniche.

(Doc. NORMAL 36/92 Glossario per l'edilizia storica nei trattati dal XV al XIX secolo, CNR-ICR, Roma 1994) [8s].

Aggregato: materiale che viene aggiunto ad un legante al fine di ridurre i fenomeni di ritiro dell'impasto e modificare le proprietà meccaniche.

(Doc. NORMAL 36/92 Glossario per l'edilizia storica nei trattati dal XV al XIX secolo, CNR-ICR, Roma 1994) [8s].

2.2.2 La Storia

Il gesso e la calce aerea costituiscono i primi leganti "cementizi" utilizzati fin dalla preistoria e derivati dalla calcinazione delle pietre naturali, la loro scoperta è quindi legata a quella del fuoco. Il più antico manufatto costruito con la calce è un calcestruzzo impiegato come pavimento a Yaftah nella Galilea meridionale (Israele) e datato 7000 a.C.. A Tebe è stata rinvenuta una pittura murale del 1950 a.C. che costituisce il primo esempio di malta e conglomerato a base di calce. La scoperta di un legante capace di far presa anche in acqua risale ai Fenici, ai quali viene attribuita anche la preparazione di malta prodotte con calce aerea e sabbia vulcanica delle Cicladi. La civiltà Cretese-minoica trasmise l'impiego di malte a base di calce ai Greci, agli Etruschi e ai Romani.

La prima documentazione dell'impiego di calce e pietre a Roma risale al 300 a.C. con l'acquedotto Appio e la Via Appia, opere di Appio Claudio Cieco. I Romani migliorarono la qualità della produzione della calce usando calcari di buona qualità e sabbia pulita. Conoscevano solo la calce aerea e non quella idraulica che ottenevano, senza saperlo, aggiungendo la pozzolana alla malta; infatti come i Greci e i Fenici avevano capito i vantaggi dell'aggiunta di pietre vulcaniche che formavano una malta con maggiore resistenza meccanica e all'acqua sia dolce che salata di quella ottenuta con la sola calce aerea.

Le tecnologie edilizie romane furono divulgate grazie alla pubblicazione, nel 13 a.C., dell'opera "De Architectura" dell'architetto e ingegnere Marco Vitruvio Pollione. La qualità delle murature ritrovate in Inghilterra dimostra che la conoscenza della

preparazione delle malte è arrivata fino alle regioni più distanti dell'Impero. Con la caduta di questo, durante il Medioevo, sono andate perse molte capacità produttive e il graduale declino delle malte di calce impiegate nell'edilizia è stato causato anche dall'uso di sabbia sporca e contaminata da argilla e dall'abbandono di pozzolana e cocchiopesto.

Solo in tempi moderni si riscoprì gradualmente il ruolo delle materie prime e le modalità adottate nel processo di preparazione per la qualità delle malte fino alla scoperta casuale di John Smeaton, nel 1750, della possibilità di produrre una calce di tipo idraulico con le stesse peculiarità della miscela calce-pozzolana usando pietre calcaree con impurità argillose. Nel 1812 Luis Vicat preparò una calce idraulica artificiale calcinando miscele artificiali di calcare e creta, realizzando la prima distinzione tra calce idraulica naturale e artificiale: la prima si ottiene dalla cottura di calcari argillosi, la seconda da miscele di calcare e argilla. Vicat descrive anche la differenza tra calce idraulica e cemento: il primo comprende quei prodotti messi in opera previo spegnimento, il secondo indica quelli utilizzati senza spegnimento. Infine nel 1824 Joseph Aspdin scoprì il cemento Portland mescolando e studiando attentamente le proporzioni tra calcare e argilla, cuocendoli in un forno simile a quello per la calce, ottenendo un legante con caratteristiche superiori di quelli sperimentati fino a quel momento [9s].

2.2.3 La calce

La calce come derivato della cottura della pietra (gesso in Medio Oriente, calcare in Italia e Grecia) era conosciuta sin dal VI-V secolo a.C. in Siria, Fenicia, Cipro e Grecia. Per molto tempo venne impiegata come "mastice" per l'applicazione delle gemme ai mobili o come smalto nella decorazione. Teofrasto testimonia che tra il IV e il III secolo a.C. veniva importata in Grecia, dal Medio Oriente e da Cipro, la calce viva, usata per stucchi e usi agricoli. Il trasporto della calce viva era assai pericoloso, Teofrasto scrive dell'incendio di una nave mercantile causato dal grande aumento di temperatura conseguente alla reazione tra la calce trasportata e l'acqua marina entrata accidentalmente nella stiva.

Per la produzione della calce in epoca romana Vitruvio descrive l'importanza della scelta della pietra di partenza raccomandando di avere cura della calce ricavata sia dai calcari, sia dalle pietre silicee: "deesi anche usare tutta la diligenza sulla calcina, cioè che cotta ella sia da pietra bianca, o selce" e consiglia "quella che sarà di pietra densa, e della più dura sarà migliore per la fabbrica, ma per l'intonaco è meglio quella di pietre spugnose" ([10s], Libro II, cap.5).

L'architetto romano fornisce anche un'interpretazione dei meccanismi che, attraverso lo spegnimento della calce, permettono di ottenere un materiale di buona qualità da utilizzare per le costruzioni: "il perché poi faccia forte muratura la calcina impregnata d'acqua, e di arena, questa sembra che sia la ragione; cioè dell'essere le pietre come tutti gli altri corpi composte anch'esse di elementi; onde quelle che hanno maggior porzione di aria sono tenere, molli per l'umido quelle d'acqua, dure quelle di terra, assai fragili quelle di fuoco. Da ciò nasce, che se codeste pietre prima di cuocersi minutamente si pestino, e mescolandole coll'arena si adoperino nella fabbrica, in niuna maniera la fortificano, ne' la

possono reggere; quando queste medesime pietre cotte nella fornace, ritirata la mole per la veemenza del fuoco, avendo perduto il primario vigore della sodezza, restano bruciate, e spossate le forze con larghi e vuoti pori; ed essendo estratti, ed esausti e l'umido e l'aria che stavano nel corpo della pietra, e restandovi solo rinchiuso il calore, tuffata che sia nell'acqua, e prima che n'esca il fuoco ripiglia vigore, e bolle per l'umido, che penetra ne' pori vuoti; raffreddandosi poi scaccia dalla massa della calcina l'ardore. Ond'è che le pietre cavate dalla fornace non conservano più il peso che avevano prima di esservi gettate, ma pesandole si troverà che sebbene conservino la stessa mole, pure dappoi che è asciutto il liquore saranno scemate per la terza parte circa in peso. Essendovi adunque questi vacui, e pori aperti, ivi s'intromette l'arena, e così si fa la lega, e seccandosi unitamente colle pietre si rammarginano, e ferma rendono la fabbrica" ([10s], Libro II, cap.5).

Vitruvio attribuisce la stabilità e la compattezza della miscela tra calce e sabbia agli elementi (terra, aria, acqua e fuoco) che costituiscono i materiali di partenza e che vengono modificati dai diversi trattamenti cui vengono sottoposti. Questa spiegazione fantasiosa costituisce quello che viene chiamato il "ciclo della calce" (fig.7) [17, 9s]:

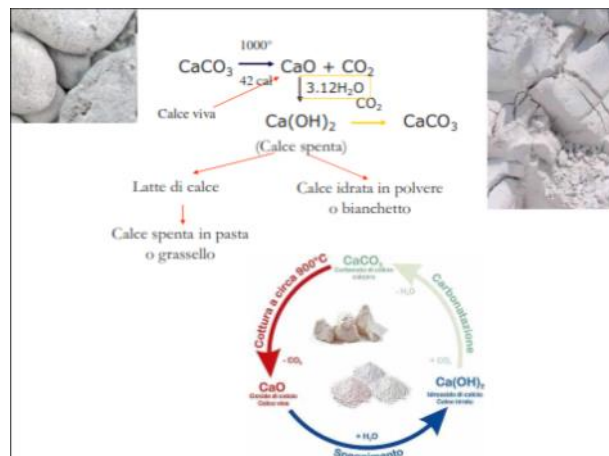


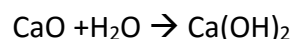
Figura 7: ciclo della calce schematizzato [18]

La prima fase del ciclo prevede la cottura, tra 800 e 1000°C, di una roccia calcarea (carbonato di calcio discretamente puro), durante la quale si libera anidride carbonica pari a circa il 44%, con contrazione del peso iniziale (ma non del volume) della pietra da 1/10 a 1/5. Da questa reazione si ottiene ossido di calcio, chiamato anche calce viva, secondo la reazione:



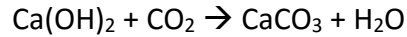
Nell'antichità i forni erano costituiti da semplici buche nel terreno.

La calce viva non è utilizzabile direttamente in edilizia, per cui è necessario sottoporla al processo di spegnimento, con aggiunta di acqua per dare calce spenta:



La reazione di spegnimento è fortemente esotermica, con conseguente aumento di temperatura che può arrivare fino a 300°C; parte dell'acqua evapora e parte viene assorbita dalla calce che si disintegra aumentando fortemente il volume.

Il ciclo della calce si chiude con la fase di carbonatazione in cui si ha la trasformazione dell'idrossido di calcio in carbonato di calcio secondo la seguente reazione:



Nelle regioni in cui la dolomia è la roccia carbonatica prevalente la calce più usata è quella magnesiaca. Le dolomie sono più pesanti e dure delle rocce carbonatiche e contengono principalmente il minerale dolomite. I calcari dolomitici ($\text{MgCa(CO}_3)_2$) sono calcinati alla stessa temperatura dei carbonati puri, ma vi è la prova che se la dolomite viene calcinata ad una temperatura tra 700 e 800°C la reazione risultante da una miscela di calcite e periclasio (MgO) che può provocare una presa idraulica, secondo la seguente reazione:

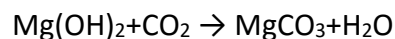


La dolomia calcinata, durante il processo di estinzione, reagisce più lentamente della calce pura. Quando è spenta in una fossa per molti mesi, tutto l'ossido di magnesio ha tempo di idratarsi; idrossido di calcio e di magnesio formeranno due diversi strati perché Mg(OH)_2 , che è più denso, sedimerà sul fondo della fossa [9s, 11s].

La reazione di spegnimento è:



Anche per la componente magnesiaca il ciclo si chiude con una reazione di indurimento:



A seconda della quantità di acqua aggiunta alla calce spenta si ottiene:

- il grassello, una pasta bianca densa e untuosa che essiccava all'aria con grosse fessurazioni;
- il latte di calce, una poltiglia meno consistente del grassello (20 -30% di acqua e il resto di calce) impiegata per la tinteggiatura. Per questo utilizzo era consigliata la calce grassa;
- l'acqua di calce, soluzione limpida e disinfettante [19]. Plinio ne descrive le proprietà medicinali ([12s], Libro XXXVI, cap.180).

2.2.4 Gli aggregati

Gli inerti o aggregati servono per aumentare il volume dell'impasto, facilitare il passaggio dell'anidride carbonica o dell'acqua portando a una buona presa, impedendo la formazione di fenditure e dando resistenza meccanica e dovrebbero essere puri, in grani piccoli e puliti.

Uno degli inerti maggiormente utilizzati è la sabbia, un materiale che si trova in forma granulare (da 1/16 di mm a 2 mm), la cui composizione dipende principalmente dal sito di approvvigionamento. In genere contiene silice, quarzo e carbonati [17].

Vitruvio descrive le tipologie di sabbia da utilizzare nella preparazione delle malte: "nelle fabbriche di cementi bisogna principalmente aver cura di trovare l'arena; cioè, che ella sia

buona per fare la calcina, e che non sia mescolata. Le spezie dell'arena fossile sono, la nera, la bianca, la rossa ed il carboncolo. Di tutte queste la migliore sarà quella, che stropicciata fra le mani scroscia, perché quella che è terrosa non ha quest'asprezza" [10s, Libro II, cap.4]. Oltre a illustrare l'uso delle sabbie da cava, Vitruvio prende in considerazione anche quelle ricavate dal letto dei fiumi o dalla riva del mare: "ove poi non si trovassero cave d'arena, allora deesi cernire quella de'fiumi, o la ghiara. Può ancora servire quella che si prende dal lido del mare." Vitruvio è consapevole dei disagi causati dall'impiego della sabbia marina (lenta presa della malta e disgregazione degli intonaci) e decanta i pregi della sabbia da fiumi: "quella poi di fiume a cagione della magrezza, battuta a guisa di smalto co' mazzapicchi rende durissimo l'intonaco" ([10s], Libro II, cap.4).

All'impasto di calce e sabbia può essere aggiunto un altro tipo di aggregato costituito dalla cosiddetta pozzolana, cioè terra proveniente da Pozzuoli o tufi vulcanici rossi o purpurei provenienti dalla baia di Napoli. Questa miscela consentiva di avere una straordinaria aderenza all'interfaccia tra materiale pozzolanico e la calce [20]. Vitruvio la descrive così: "avvi ancora una spezie di polvere che fa naturalmente effetti maravigliosi. Si trova ne' contorni di Baja, e ne' territorj de' municipj, che sono intorno al Vesuvio." Analogamente era diffuso l'utilizzo di mattoni, tegole o terraglie cotte frantumate [21-22], "matton pesto" secondo Vitruvio, per dare "malta di miglior impasto, e forza" ([10s], Libro II, cap.6).

In epoca romana un ulteriore tipo di inerte impiegato è la polvere di marmo ricavata dalla frantumazione meccanica delle rocce calcaree ([11s], Libro XXXVI, cap.176). Si presenta con varie granulometrie, normalmente 0,5 mm; con granulometrie più elevate la polvere di marmo prende il nome di graniglia o pietrischetto. È utilizzata nell'ultimo strato di intonaco dell'affresco [19, 23, 24].

2.2.5 Preparazione della malta

Per preparare le malte vengono miscelati calce (o altri leganti come gesso) e aggregati e le diverse proporzioni tra i due distinguono le malte in:

- malte magre o povere con poco legante che non risulta sufficiente a riempire i vuoti esistenti tra i granuli dell'inerte dando una malta poco resistente e poco durevole;
- malte grasse quando il legante riempie i vuoti dell'inerte.

Il legante trasferisce alle malte le sue caratteristiche di presa e in relazione all'aggregato usato si hanno:

- 1) malte aeree, che sviluppano la reazione di presa solo all'aria secondo tre fasi successive:
 - essiccamento, nella quale la malta perde l'acqua di impasto;

- carbonatazione della calce spenta ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) che si trasforma in carbonato di calcio (CaCO_3);
- cristallizzazione del CaCO_3 con la quale si raggiunge la saldatura e il consolidamento del composto;

2) malte idrauliche che sviluppano la reazione di presa sott'acqua.

Secondo Vitruvio la malta idraulica si otteneva impiegando la pozzolana che "mescolata con calcina, e pietre, reca fermezza non solo ad ogni spezie di fabbriche, ma particolarmente assoda quelle moli, che si fanno in mare sott'acqua. Sembra che questo avvenga, perché sotto que' monti, e quelle terre s'incontrano spesse sorgenti d'acque bollenti, le quali non vi sarebbero, se non vi fossero sotto de' gran fuochi ardenti di zolfo, di allume, o di bitume... quindi è dunque che queste tre cose, le quali sono state nella medesima maniera formate dalla forza del fuoco vengono ad essere meschiate tutte insieme ricevendo di botto l'umido, si rassodano tanto, che non le può disciogliere ne l'onda, ne qualunque impeto d'acqua" [10s, Libro II, cap.6]. Anche Plinio il Vecchio descrive l'utilizzo della pozzolana ([12s], Libro XXXVI, cap.175).

La malta idraulica in acqua è un sistema con reazioni complesse: i silico-alluminati della pozzolana naturale (la sabbia di origine vulcanica) o della pozzolana artificiale (il cocchiopesto) reagiscono con la calce trasformandola in alluminati di calcio idrati e idrosilicati di calcio, che si formano anche nell'idratazione dei moderni cementi e sono i responsabili della maggiore resistenza meccanica delle malte idrauliche rispetto a quelle aeree [25]:



2.6.5 La mescola

A seconda del tipo di aggregato le proporzioni raccomandate da Vitruvio erano diverse: "spenta che sarà, si farà l'impasto della medesima coll'arena in guisa che v'abbia una parte di calcina con tre di arena, se sara' di cava; ma con due se di fiume, o di mare; essendo questa la giusta proporzione della malta, ed impasto... nell'arena di fiume, o di mare vi si aggiungerà una terza parte di matton pesto" ([10s], Libro II, cap.5).

2.6.7 La tecnica dell'affresco

La tecnica dell'affresco è una tecnica di pittura murale molto antica. Con la parola affresco si indicano quelle pitture ottenute stendendo il colore, ottenuto stemperando i pigmenti in acqua, sull'intonaco fresco non ancora carbonatato. I pigmenti usati devono essere compatibili con la calce, penetrano nell'intonaco per mezzo dei processi di carbonatazione della calce e delle reazioni che portano alla formazione di carbonato di calcio e silico-alluminati che garantiscono compattezza e durezza.

L'affresco (fig.8) necessita di un buon supporto e di solito è formato da tre strati:

- 1) rinzaffo, ha uno spessore di 1 o 2 cm ed è composto da calce grassa e da sabbia piuttosto grossa in modo da rendere la superficie del muro regolare e omogenea per la stesura del secondo strato;
- 2) arriccio, ha uno spessore di pochi millimetri con una superficie meno ruvida dell'arriccio. È lo strato su cui, quando è abbastanza asciutto, si riporta il disegno sulla parete utilizzando il carboncino, la sinopia o il metodo dello spolvero;
- 3) intonachino, è lo strato che riceve il colore, è sottile e trasparente ed è composto da sabbia fine, polvere di marmo e calce. L'affresco richiede velocità di esecuzione perché la superficie deve essere dipinta prima che si abbia la carbonatazione dell'intonaco, per questo motivo si procede all'applicazione dell'intonachino e alla pittura per zone limitate chiamate anche giornate.

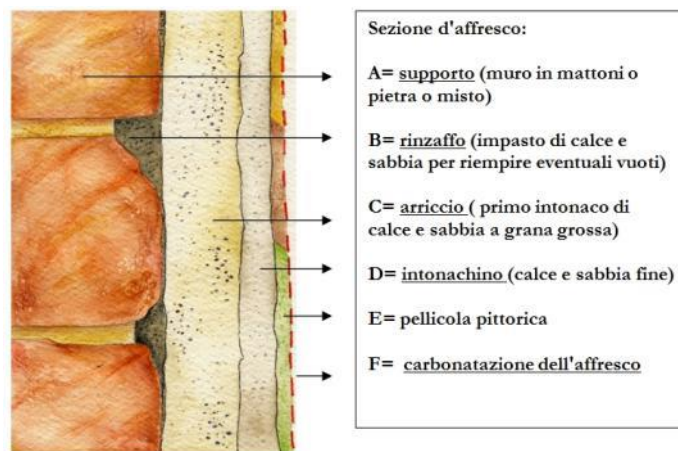


Figura 8: sezione tipica di un affresco [14s]

L'esecuzione dell'intonachino in almeno due strati, invece di uno solo dello stesso spessore, è necessaria per eliminare il fenomeno del ritiro che provoca fessurazioni [19]. I Romani, nelle loro opere più importanti, utilizzavano fino a sei strati oltre il rinzaffo, come testimoniato da Vitruvio: "sopra il rinzaffo... si formi l'arricciato... Mentre sta per asciugarsi codesto arricciato, vi si desterà sopra anche il secondo e dappoi il terzo. Cossichè quanto maggiore sarà la grossezza dell'arricciato, tanto più stabile e di assai lunga durata risulterà l'intonaco. Quando oltre al rinzaffo, non vi saranno sopra distese meno di tre croste, allora si dee fare su de' piani l'intonaco di polvere di marmo. Steso codesto stucco... vi si stenda sopra un'altra crosta, ma più sottile, su cui... se ne distenda un'altra, ancora più sottile. Così rese assodate le pareti con tre incrostature di arenato, ed altrettante di marmorato, non potranno giammai produrre fenditure od altro difetto" ([13s], Libro VII, cap.3).

3. DESCRIZIONE DEI SITI E DEI CAMPIONI

3.1 Iulia Concordia

3.1.1 I complessi termali

La Colonia di Iulia Concordia ha origine da una città dei Carni, è stata creata per assegnare terre ai veterani ed è stata probabilmente fondata tra il 40 e il 42 a.C., perché il nome Iulia indica un'aggiunta triumvirale in onore di Cesare. Il nome attuale Concordia Sagittaria deriva dalle industrie per fabbricare le frecce di epoca tardo antica [15s]. Nel III secolo d.C. è diventata un punto militare strategico utilizzato per limitare i saccheggi dei popoli barbarici, ma nel 452 d.C. è stata invasa e distrutta dagli Unni, come Aquileia [1].

Lungo il confine nord orientale delle mura della città di Concordia sono stati ritrovati due complessi termali, uno pubblico e uno privato, risalenti entrambi alla fine del II sec d.C. e costruiti con stessa tecnica costruttiva e medesimo orientamento delle stanze. Questi edifici erano assai vasti, ma solo pochi ambienti sono distinguibili, tra questi il tepidarium e il calidarium. Quest'ultimo costituiva la stanza più estesa con decorazioni differenziate a seconda della zona. La sala affiancata, di minori dimensioni, era dotata di ipocausto. In questa sala si riconosce il *tepidarium* con volta a botte, una stanza adibita a spogliatoio con sedili in marmo lungo le pareti e le mensole per lasciare i vestiti. All'esterno del *calidarium* si osserva una fondazione con lesene che potrebbe essere appartenuta ad un portico che probabilmente veniva usato come palestra; qui infatti è stato ritrovato uno strigile in bronzo, uno strumento impiegato per togliere il sudore e la sabbia dal corpo degli atleti [26].

3.1.2 I campioni

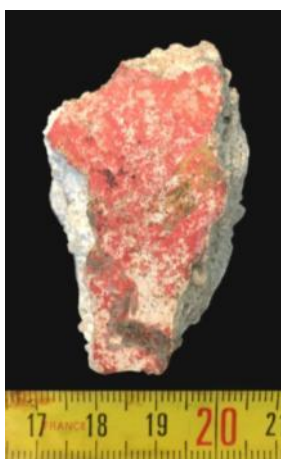
I frammenti di intonaco provenienti dal sito romano di Iulia Concordia, l'attuale Concordia Sagittaria, sono stati ritrovati nell'area in cui erano collocate le terme pubbliche della città. Gli scavi hanno riportato alla luce circa 2500 campioni policromi, di varie dimensioni. Per questo lavoro sono stati selezionati quattro tra i 26 campioni indagati dal prof. Mazzocchin, in un lavoro del 2010, per ottenere attraverso analisi FT-IR e SEM-EDX informazioni sul materiale e sulla tecnica pittorica utilizzata [12]. Per quanto riguarda i campioni oggetto del nostro studio, tale indagine ha dimostrato che sono stati realizzati con la tecnica del "mezzo fresco": per il campione 16 è stato utilizzato un latte di calcite e aragonite, mentre per i campioni 8, 11 e 24 è stata impiegata una miscela di calcite, aragonite e dolomite. I pigmenti impiegati nello strato pittorico sono: cinabro, ocra gialla e nero carbone per il campione IC8, nero carbone e calcite, aragonite e dolomite per la linea bianca del campione IC11, ematite, goethite e una miscela di calcite, aragonite e dolomite per il bianco nel campione IC24, blu egizio e nero carbone per il campione IC16. I frammenti analizzati nel lavoro sopra citato sono composti generalmente da tre strati: il primo è uno strato di intonachino di qualche millimetro leggero e poroso e formato principalmente da calcite e aragonite con tracce di quarzo, il secondo è uno strato di

malta contenente aggregati bianchi e dalla forma aguzza, il terzo uno strato di malta contenente sabbia composta da aggregati piccoli e scuri e da aggregati grandi e bianchi. Questa composizione era tipica delle ville della X Regio.

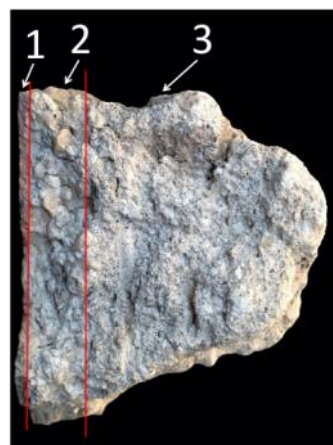
Il lavoro sopra citato riporta alcune indicazioni sulle malte, indicando per il rapporto aggregato/legante il valore di circa 2,5, superiore ai valori riscontrati in questo lavoro (vedi paragrafo 4.1, tabella 1).

Nelle schede seguenti sono riassunte le informazioni più significative relative ai quattro campioni studiati: dimensione dei frammenti e aspetto della decorazione pittorica, struttura degli strati di intonaco, aspetto della componente aggregata (osservazioni al microscopio ottico, MO), spettro infrarosso in riflettanza diffusa (DRIFTS) registrato tra 450 e 4000 cm^{-1} con una risoluzione di 4 cm^{-1} e 500 scansioni ogni misura e corretto per la linea di base secondo l'algoritmo Rubberband su 200 punti (software Bruker Optik OPUS vers. 5.0)

Campione IC8



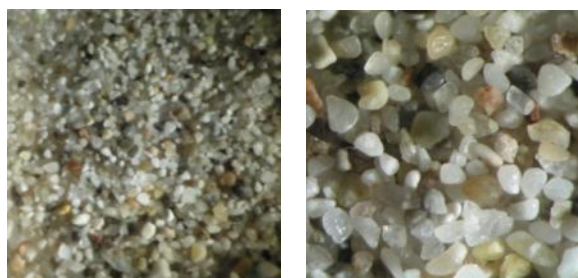
Campione di colore rosso acceso molto degradato. Una linea nera ondulata e una striscia giallo ocra si sovrappongono al fondo rosso



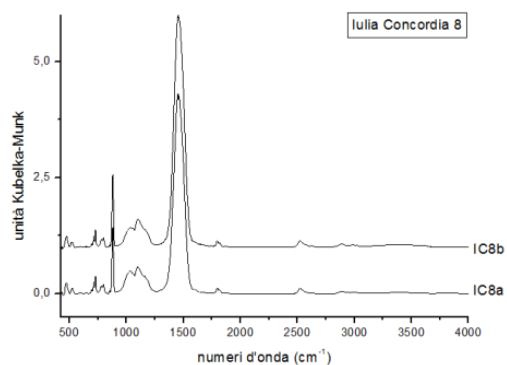
1) strato di intonachino di colore rosso (circa 1 mm)

2) strato di malta bianca con aggregati bianchi, grossi e poco arrotondati

3) strato di malta con aggregati più piccoli e arrotondati rispetto allo strato 2



MO a 37,5x e 75x: i granuli di sabbia sono moderatamente cerniti, la colorazione prevalente è bianca-trasparente con la presenza di granuli neri, marroni e gialli in minor quantità. Le forme sono sub-arrotondate e arrotondate indicanti un trasporto tipico fluviale



DRIFTS: campione IC8a diluito in KBr al 2,90% e campione IC8b diluito al 2,91%. E' stato possibile prelevare due volte il materiale da questo campione, si nota una leggera differenza nella banda dei silicati tra 900 e 1250 cm^{-1}

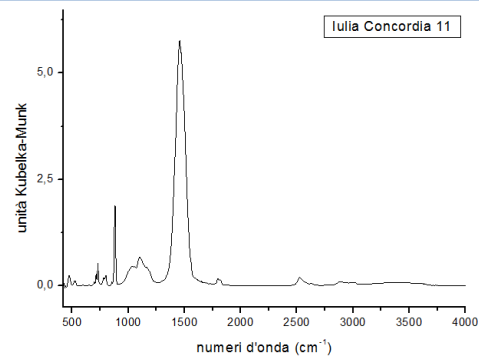
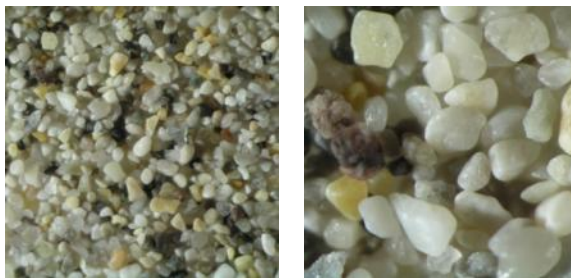
Campione IC11



Campione di colore nero con sovrapposizione di righe grigio azzurro. Sulla superficie pittorica si osservano dei graffi che mettono in evidenza lo strato di malta sottostante

1) strato di malta con aggregati medio-piccoli (spessore circa 6 mm)

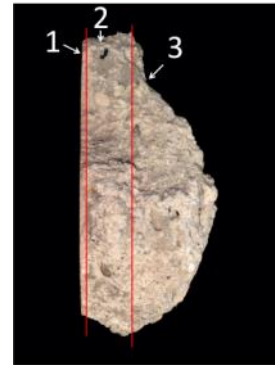
2) strato di malta con aggregati a dimensione variabile, la maggior parte è piccola, ma ci sono anche aggregati di dimensioni maggiori e dalla forma arrotondata (circa 15 mm)



MO a 37,5x e 75x: i granelli sono moderatamente cerniti, hanno una colorazione prevalentemente bianca, ma sono presenti anche granuli neri o gialli. La forma è sub-angolare e sub-arrotondata, caratteristica dei sedimenti trasportati da fiumi

DRIFTS: campione diluito in KBr al 2,93%

Campione IC16

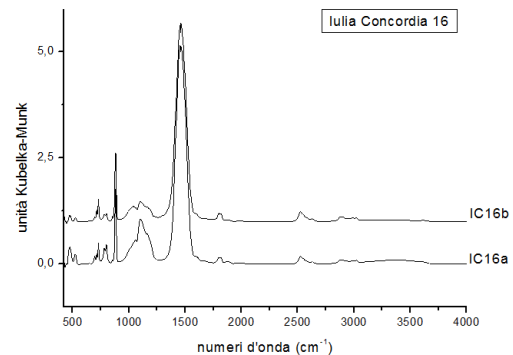
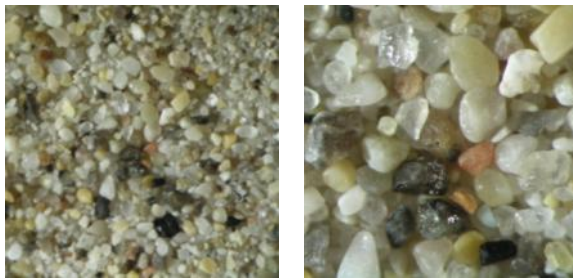


Campione di colore nero con sovrapposizione di una striscia azzurra. In alcuni punti si osserva la base rosa sottostante al nero

1) intonachino roseo (circa 1 mm)

2) strato di malta bianca con aggregati bianchi, grossi e aguzzi

3) strato di malta con prevalenza di aggregati scuri, piccoli e arrotondati, presenza di varie inclusioni di dimensioni maggiori (circa 25 mm)



MO a 37,5x e 75x: sabbia moderatamente cernita con granelli in prevalenza di colore chiaro, si notano anche granuli scuri e granuli rosa. Le tipologie di forme comprendono le sub-angolari, le sub-arrotondate e le arrotondate dovute al trasporto subito nel fiume

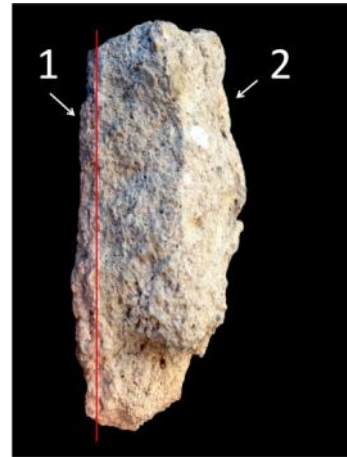
DRIFTS: campioni IC16a e IC16b diluiti in KBr entrambi al 2,94%.

E' stato possibile prelevare due volte il materiale da questo campione, si nota una evidente differenza nella banda dei silicati tra 900 e 1250 cm^{-1}

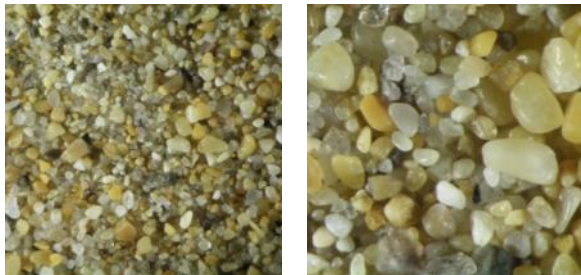
Campione IC24



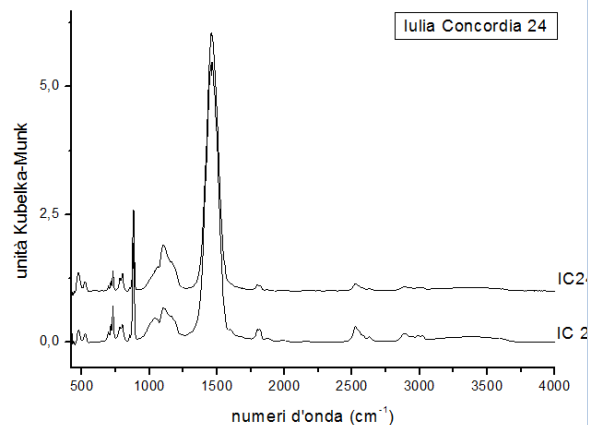
Campione con una banda di color giallo ocre e una di color rosso scuro, separate da una sottile fascia bianca



1) intonachino formato da uno strato rossiccio
2) malta con aggregati di piccole dimensioni



MO a 37,5x e 75x: sabbia moderatamente cernita, maggioranza dei granuli di colore giallo e il resto di colore bianco o nero. Le forme sono sub-arrotondate e arrotondate, caratteristiche di materiali trasportati dal corso fluviale



DRIFTS: campioni IC24a e IC24b diluiti in KBr entrambi al 2,94%.
E' stato possibile prelevare due volte il materiale da questo campione, si nota una discreta differenza nella banda dei silicati tra 900 e 1250 cm^{-1}

3.2 Torre di Pordenone

3.2.1 La villa

Nella città di Pordenone, nella località denominata Torre, è visibile un impianto architettonico sull'altura della Chiesa dei SS. Ilario e Taziano. Queste strutture sono state scoperte dal Conte Giuseppe di Ragogna che ha documentato per primo le origini preromane e romane di Pordenone.

A causa dell'incompletezza degli appunti lasciati dal di Ragogna riguardo al suo lavoro di scavo e di spostamento del materiale archeologico ritrovato, è possibile solo distinguere tra un settore occidentale, con murature in laterizio, e un settore orientale con fondazioni in ciottoli e vani con dimensioni più ridotte.

Per la presenza in uno degli ambienti del settore occidentale delle *pilae* dell'ipocausto, il di Ragogna aveva ipotizzato che questo edificio potesse essere un complesso termale. Studi successivi della planimetria hanno invece attribuito la funzione di questi locali a magazzino, per le attività produttive associate agli edifici rustici.

Non ci sono abbastanza elementi per determinare se la destinazione del settore orientale fosse rustica o residenziale; a sostegno dell'uso produttivo depone la vicinanza dell'ipotizzato magazzino, mentre la destinazione residenziale è sostenuta dai ritrovamenti di pavimentazione musiva.

I frammenti di intonaco ritrovati dal Conte, in particolare quelli con elementi figurati, sono rappresentativi dell'elevata qualità esecutiva che caratterizzava la decorazione parietale della villa di Torre [27].

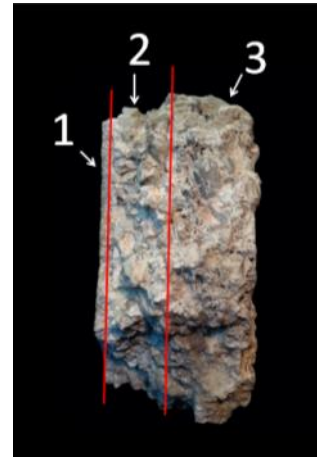
3.2.2 I campioni

Anche i tre campioni qui analizzati, descritti nelle schede sottostanti, sono stati precedentemente studiati da Mazzocchin et alii per quanto riguarda la composizione dei pigmenti con FTIR, SEM-EDX e XRD: il colore nero del campione PN2 è dato dalla presenza di nero carbone, il rosso del campione PN5 dal cinabro e il blu del campione PN7 dal pigmento blu Egizio [5]. Il cinabro e il blu Egizio erano pigmenti preziosi e in questa villa sono stati impiegati per sofisticati dipinti murali, sono conservati ora presso il museo archeologico di Pordenone.

Campione PN2



Campione di colore nero con striscia grigiastra



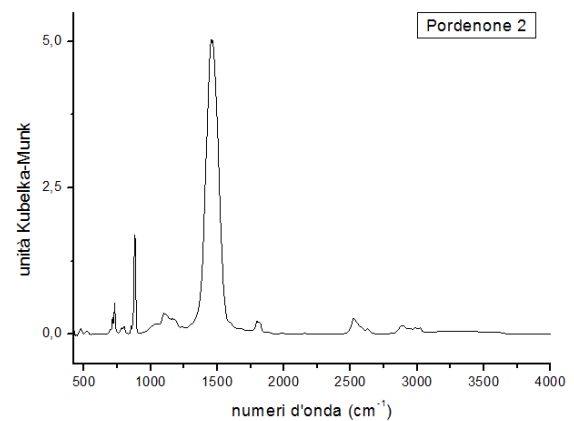
1) intonachino (2 mm)

2) malta bianca con aggregati bianchi di grandi dimensioni e poco arrotondati (circa 1 cm)

3) malta con aggregati di maggiori dimensioni, di colore grigio o beige, con forme arrotondate



MO a 37,5x e 75x: granuli moderatamente cerniti. La maggioranza dei granuli è di colore bianco opaco e si osservano pochissimi granelli scuri. Le forme sono la sub-angolare e la sub-arrotondata derivanti da un percorso fluviale

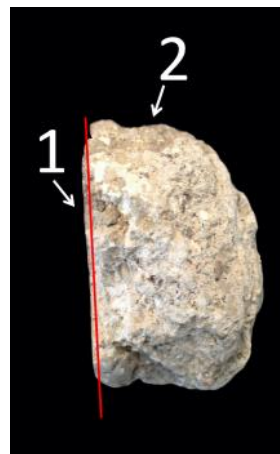


DRIFTS: campione diluito in KBr al 2,90%

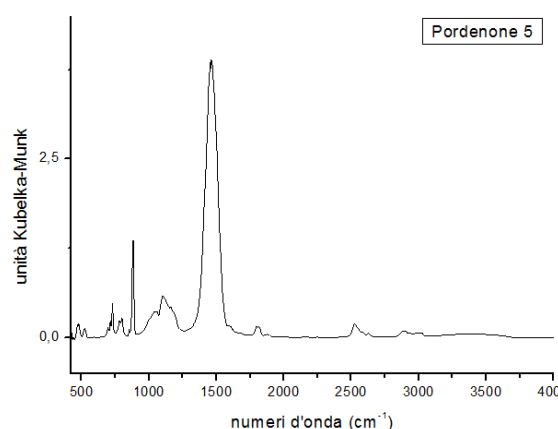
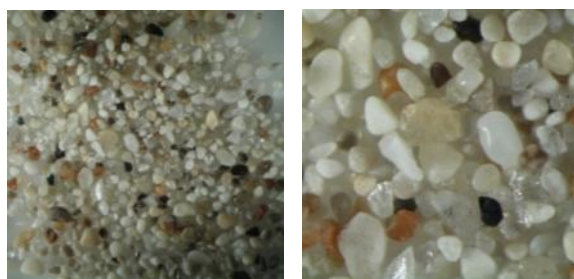
Campione PN5



Campione di colore rosso bruciato slavato con piccole macchie rosso chiaro



- 1) intonachino (spessore 2 mm)
- 2) malta bianca con aggregati di dimensioni medio-piccole



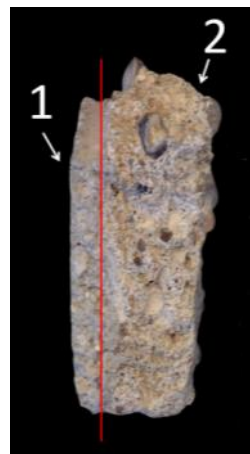
MO a 37,5x e 75x: granuli moderatamente classati, prevalgono quelli di colore bianco opaco e trasparenti rispetto a quelli di colore nero e marrone chiaro. Forme sub-arrotondata e arrotondata e indici di un trasporto medio tipico del fiume

DRIFTS: campione diluito in KBr al 2,90%

Campione PN7



Campione blu, nella parte inferiore il colore è uniforme, in quella superiore parti del colore si sono staccate permettendo di vedere lo strato di intonachino bianco sottostante



1) intonachino (spessore 4 mm)
2) malta beige con aggregati di dimensioni variabili

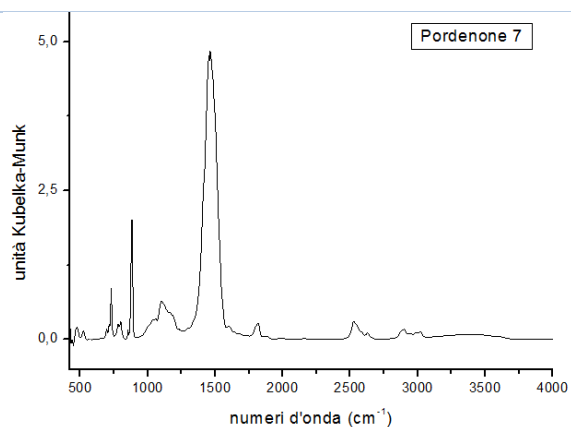


Immagine non disponibile in quanto tutto l'aggregato ricavato è stato utilizzato per le successive misure

DRIFTS: campione diluito in KBr al 2,94%

3.3 Gorgaz di San Vito al Tagliamento

3.3.1 La villa

La villa del Gorgaz si trova a ovest di San Vito al Tagliamento.

A causa della carenza di scavi sistematici non si può attribuire con certezza la funzione dei diversi vani, ma i resti ritrovati in superficie mostrano la presenza di ambienti assegnabili probabilmente a magazzini per derrate alimentari. Un'altra ipotesi è quella dell'esistenza di una fornace per la produzione di laterizi, non solo destinati al fabbisogno locale ma destinati anche ad un mercato più ampio volto a soddisfare le esigenze esterne, supportata dal rinvenimento di bolli laterizi di probabile lavorazione locale.

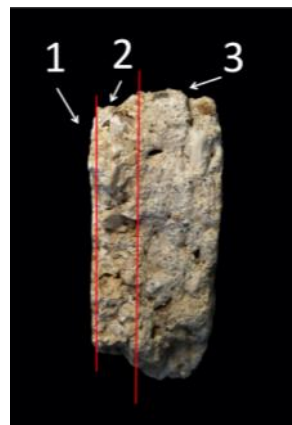
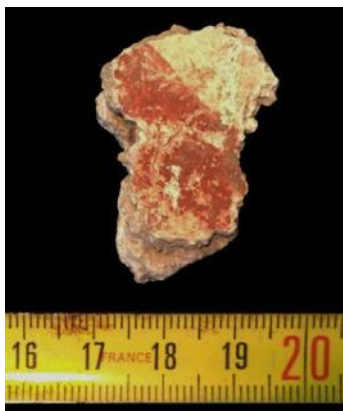
Dalla consistenza dei resti murari osservati e dalla parte di arredo ritrovata si ricava che la capacità economica degli abitanti fosse considerevole, come testimoniato anche dalla qualità dei reperti ritrovati nell'insediamento (mosaici, tessere in paste vitree, marmo, elementi scultorei e anfore) [16, 28].

3.3.2 I campioni

Anche i due campioni provenienti da questi sono stati precedentemente analizzati nell'articolo dedicato all'Agro Centuriato con FTIR e SEM-EDX che hanno mostrato come il colore rosso del campione è dato da ematite, mentre i colori del campione f siano composti da nero carbone, da ematite e da aragonite e calcite che costituiscono la linea bianca, applicata probabilmente a secco. In entrambi i campioni il bianco dell'intonachino è risultato composto da calcite [6, 8]. I campioni analizzati nel lavoro sono generalmente realizzati con la tecnica "a fresco" e sono formati da tre strati: il primo è uno strato di intonachino di qualche millimetro, il secondo è uno strato di malta contenente aggregati bianchi e dalla forma aguzza, il terzo uno strato di malta contenente sabbia composta da aggregati piccoli e scuri e da aggregati grandi e bianchi.

Di seguito sono riportate le schede riassuntive relative a questi campioni.

Campione GORe



Campione di colore rosso spento con una zona di colore rosa e una piccola striscia verde chiaro, probabilmente attribuibile a una decorazione. In alcuni punti il colore rosso è mancante e si intravede una base più chiara

- 1) intonachino bianco con spessore di circa 2 mm
- 2) strato di malta bianca con aggregati bianchi, grossi e poco arrotondati/ aguzzi (circa 4 mm)
- 3) strato di malta con prevalenza di aggregati scuri, piccoli e arrotondati (circa 9 mm), presenza di alcune inclusioni bianche di dimensioni maggiori

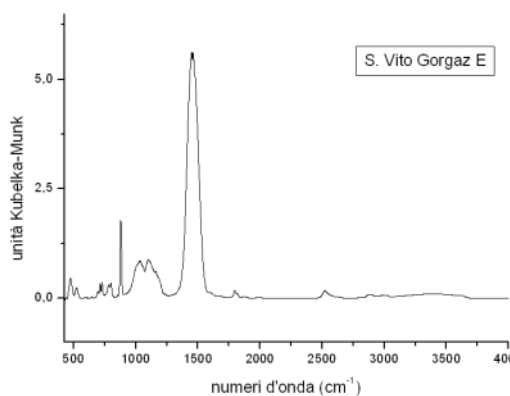
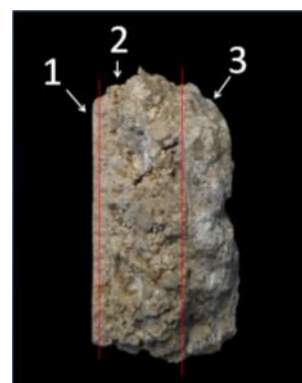


Immagine non disponibile in quanto tutto l'aggregato ricavato è stato utilizzato per le successive misure

DRIFTS: campione diluito in KBr al 2,94%

Campione GORf

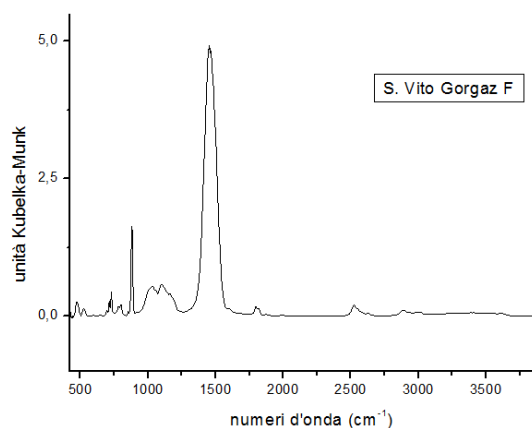
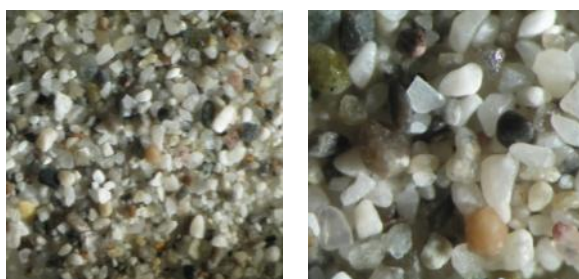


Campione di colore nero applicato sopra una base di colore rosso osservabile nei punti in cui la pellicola pittorica manca. Successivamente è stata realizzata la riga blu

1) intonachino fine e compatto di colore rosa (circa 1 mm)

2) malta bianca con aggregati grossi e poco arrotondati/ aguzzi (circa 1 cm)

3) malta con aggregati scuri di piccole dimensioni e pochi aggregati di dimensioni maggiori (circa 1 cm)



MO a 37,5x e 75x: sabbia moderatamente classata la cui colorazione è primariamente chiara, si vedono anche granuli di colore scuro o rosa e si scorge un granello di colore verde. Forme sub-angolare e sub-arrotondata, indicanti un trasporto fluviale

DRIFTS: campione diluito in KBr al 2,94%

3.4 Bagnarola e Pedruje presso Sesto al Reghena

3.4.1 Le ville

Dei siti archeologici della zona di Sesto al Reghena si possiedono ingenti informazioni grazie alla precisione del lavoro di Luigi Rossi che ha operato direttamente sul terreno oltre ad aver recuperato informazioni da altri appassionati locali come lui.

Nella striscia di territorio tra Concordia, Sesto al Reghena e San Vito al Tagliamento si interseca con la centuriazione “classica” (si veda paragrafo 2.1.3) un reticolo, con orientamento di Nord 5° Ovest [26], nel quale si inseriscono gli insediamenti di Pedruje e del Gorgaz.

Nell’area di Sesto sono stati trovati scarti di lavorazione dei laterizi in località “Fornaci” ad ovest di Bagnarola, è plausibile che gli impianti di produzione fossero connesse, grazie ai fiumi navigabili, con le ville rustiche e che questi servissero per il solo fabbisogno locale, a differenza della fornace della villa del Gorgaz [16].

Gli insediamenti attestati in questo territorio sono nuclei di medio-alto livello qualitativo, risalenti al periodo tra la fine del I sec a.C. e l’inizio del I d.C., a nord-ovest di Bagnarola (fig.9 sito numero 79), dove sono collocate due *villae* di una certa ampiezza, e a Pedruje (fig.9 sito numero 72), dove sono stati ritrovati frammenti di statuine marmoree di notevole qualità. Queste ville, insieme a quella del Gorgaz (fig.9 sito numero 35), possono essere affiancate per tipologia alla Villa di Torre di Pordenone [16].

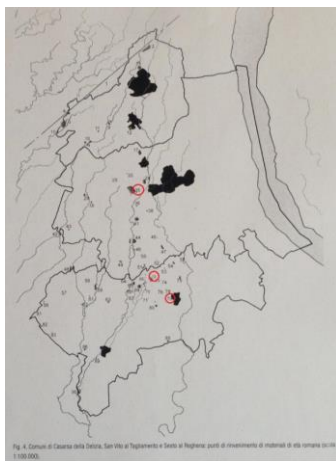
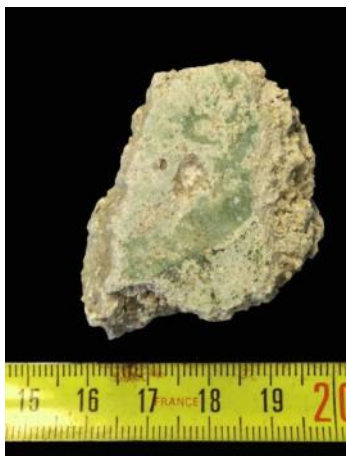


Figura 9: Comuni di Casarsa della Delizia, San Vito al Tagliamento e Sesto al Reghena: punti di rinvenimento di materiali di età romana. Nei cerchi rossi ci sono i siti di S. Vito Gorgaz, Bagnarola e Pedruje [16].

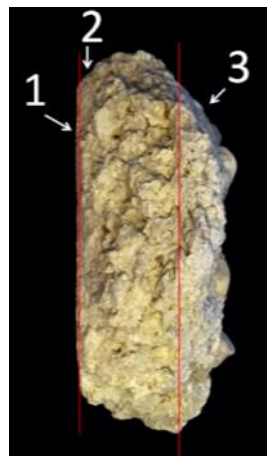
3.4.2 I campioni provenienti da Bagnarola

Anche i campioni analizzati in questo lavoro di tesi, riportate nelle schede successive, rinvenuti nella zona vicino a Bagnarola, sono stati analizzati precedentemente nel lavoro di Mazzocchin et alii tramite FTIR e SEM-EDX; la decorazione dei due frammenti rossi (BAGd e BAGe) è risultata essere stata realizzata con ematite, quella del frammento verde (BAGa) con una terra verde, la celadonite, e il bianco dell’intonachino con calcite [8].

Campione BAGa



Campione di colore verde, alcune zone sono di un verde più intenso. Al centro del campione manca la pellicola pittorica



- 1) intonachino bianco con spessore di circa 1 mm
- 2) malta bianca con aggregati di grandi dimensioni e aguzzi (circa 1 cm)
- 3) malta con aggregati scuri di piccole dimensioni, sono visibili anche aggregati di maggiori dimensioni (circa 0,5 cm)

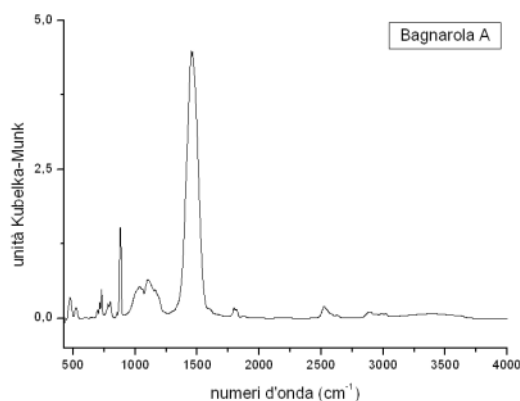
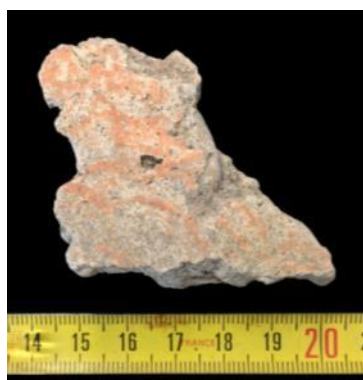


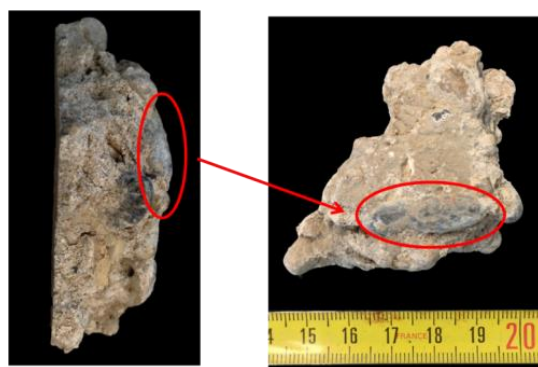
Immagine non disponibile in quanto tutto l'aggregato ricavato è stato utilizzato per le successive misure

DRIFTS: campione diluito in KBr al 2,90%

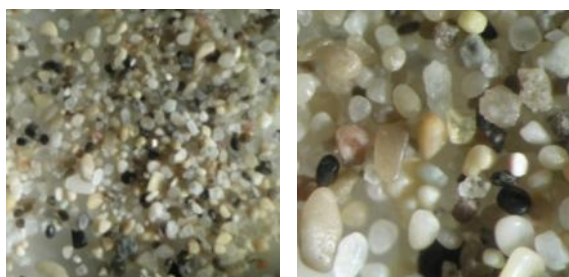
Campione BAGd



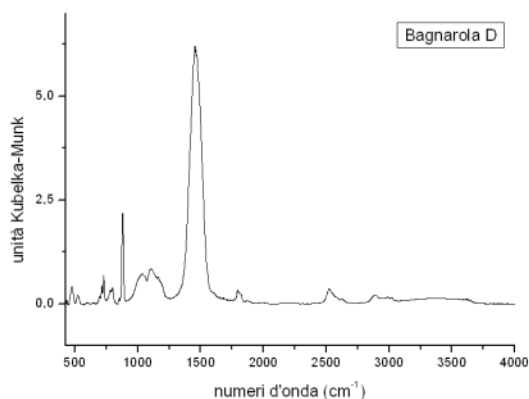
Campione di colore rosso spento; molte aree sono prive di pellicola pittorica e lasciano intravedere la malta grigia sottostante



Unico strato di malta con aggregati di dimensioni molto variabili, quelli più grandi sono lunghi fino a 2,5 cm

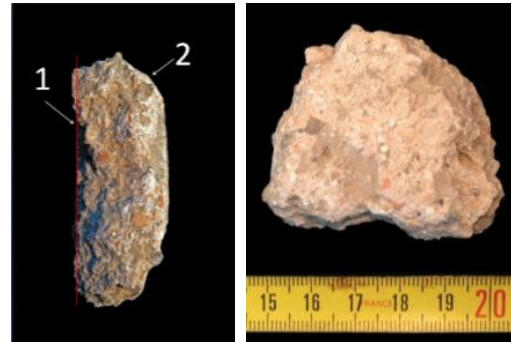


MO a 37,5x e 75x: granuli di sabbia moderatamente cerniti, la colorazione prevalente è chiara con granuli bianchi e gialli e granuli neri e rosa in minor quantità. Le forme sono sub-arrotondate e arrotondate e indicano un trasporto medio tipico del fiume



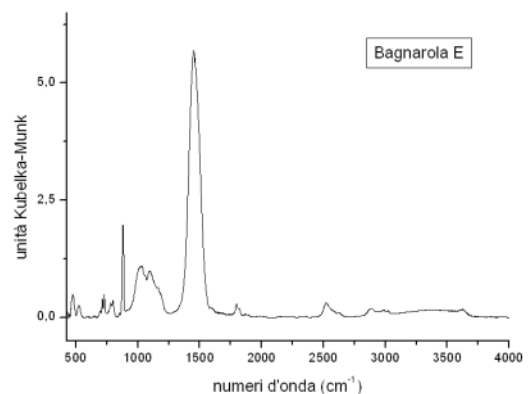
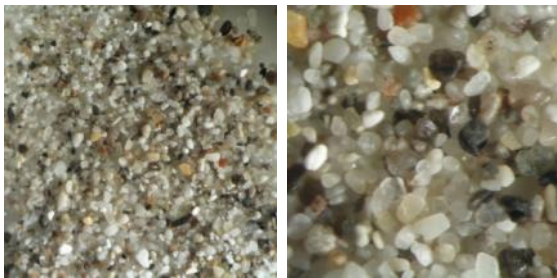
DRIFTS: campione diluito in KBr al 2,94%

Campione BAGE



Campione di colore rosso acceso

1) intonachino rosso (spessore 1 mm)
 2) strato di malta (spessore 1,5 cm) con aggregati di piccole dimensioni, abbondanti frammenti di mattone e piccoli pezzetti bianchi presumibilmente di calce evidenziati nell'immagine a destra (retro)


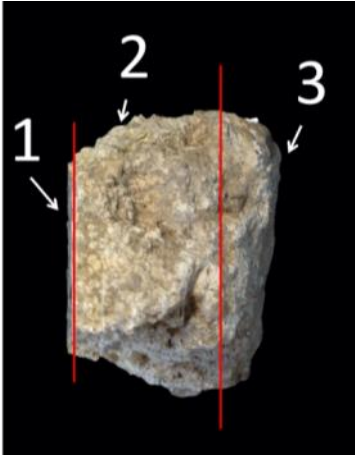
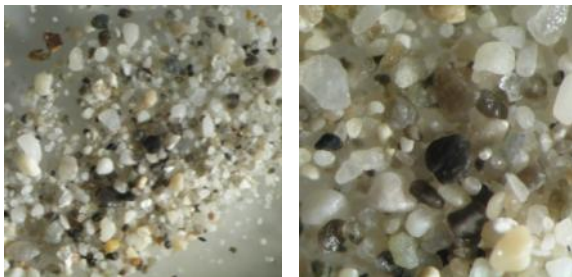
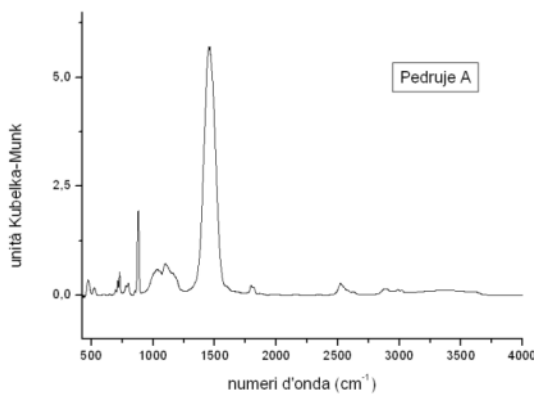


MO a 37,5x e 75x: sabbia moderatamente cernita, la maggior parte dei granuli ha una colorazione bianca, alcuni sono trasparenti o neri o marroni o gialli, quelli arancione sono frammenti di mattone. Forme sub-arrotondate e arrotondate caratteristiche del trasporto fluviale.

DRIFTS: campione diluito in KBr al 2,91%

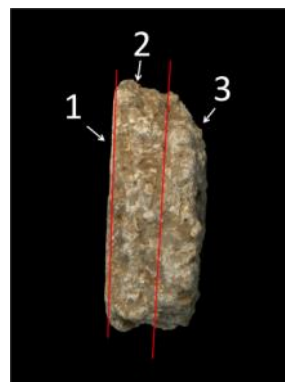
3.4.3 I campioni provenienti da Pedruje

I campioni riportati nelle schede sottostanti, provengono dalla villa di Pedruje. I pigmenti utilizzati, indagati dal gruppo di Mazzocchin tramite misure FTIR, sono celadonite per il campione PEDa, ossido di ferro per il campione PEDb, mentre il colore bianco dell'intonachino è costituito da calcite e aragonite [8].

Campione PEDa	
	
<p>Campione con pellicola pittorica non omogenea di colore verde</p>	<p>1) intonachino (spessore 1 mm)</p> <p>2) malta con aggregati di medie dimensioni</p> <p>3) malta contenente aggregati di piccole dimensioni, con alcuni di medie dimensioni e frammenti bianchi probabilmente di calce</p>
	
<p>MO a 37,5x e 75x: granuli mal cerniti, con una gamma di colori che comprende il bianco, il giallino, il grigio e il nero. Le forme</p>	<p>DRIFTS: campione diluito in KBr al 2,94%</p>

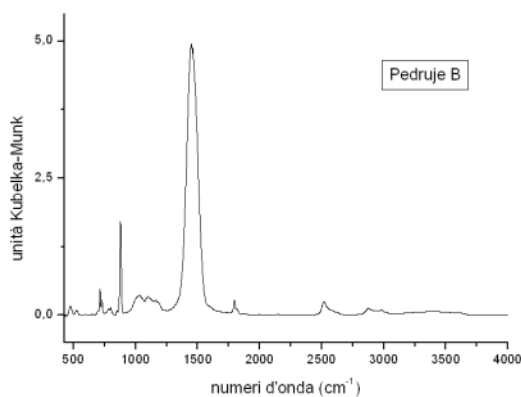
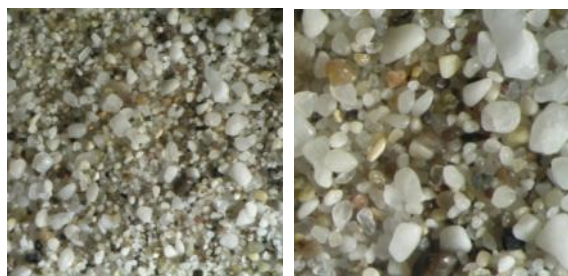
sono la sub-angolare e la sub-arrotondata, indicanti un trasporto fluviale

Campione PEDb



Campione con una striscia viola e una striscia rosa. Buona parte della pellicola pittorica manca mettendo in evidenza lo strato liscio e levigato di intonachino

- 1) intonachino (spessore 1 mm)
- 2) malta con aggregati di medie dimensioni
- 3) malta contenente aggregati prevalentemente di piccole dimensioni e con pochi di medie dimensioni



MO a 37,5x e 75x: sabbia mal cernita, la maggioranza dei granuli è di colore bianco, ad eccezione di alcuni di colore nero e marrone. Forme sub-arrotondate e arrotondate, caratteristiche dei materiali di trasporto dei fiumi.

DRIFTS: campione diluito in KBr al 2,94%

4. CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI

4.1 Trattamento preliminare delle malte

Da tutti i campioni di intonaco investigati in questo lavoro di tesi sono stati prelevati dai 5 ai 7 gr dallo strato di intonaco più interno (fig.10). La difficoltà di questa operazione è risultata dipendente dalle caratteristiche meccaniche dell'intonaco: i campioni PN2, PN5, GORf, PEDa, BAGe, IC8, IC16, IC24 e IC11 avevano una consistenza friabile e la rimozione è avvenuta facilmente; i campioni PN7, GORe, BAGa e PEDb invece presentavano una malta coesa e compatta difficile da sgretolare.

Nel caso dei campioni di IC8, IC16 e IC24 l'elevato spessore dello strato di malta ha permesso di effettuare due campionamenti distinti.

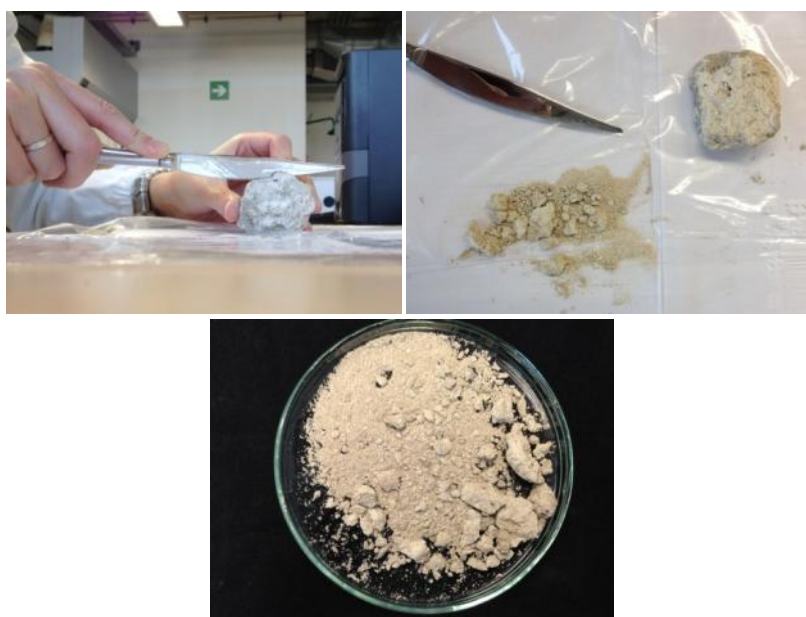


Figura 10: fasi di prelievo del materiale dal campione

Dopo aver effettuato il prelievo, il materiale ricavato è stato pesato e poi trasferito in un mortaio di ceramica per separare delicatamente, con l'ausilio di un tappo in gomma (fig.11), la parte di aggregato da quella di legante dei frammenti più grossi [20].



Figura 11: a sinistra e al centro separazione meccanica preliminare della parte di calce dall'aggregato. A destra la frazione di legante così staccato è visibile in sospensione.

Successivamente il materiale da trattare è stato posto in un becher della capacità di un litro riempito per circa tre quarti con acqua demineralizzata e sottoposto a cicli ripetuti di 10 minuti in una vaschetta ad ultrasuoni (Branson 2200) per agevolare la separazione tra legante e aggregato (fig.12). Durante questi cicli la parte di legante resta sospesa in quanto leggera e sottile, mentre la sabbia più pesante decanta sul fondo. Al fine di ottenere informazioni sui leganti e sul rapporto tra legante e aggregato, il legante è stato recuperato filtrando la sospensione in un imbuto con carta da filtro. Negli altri casi il legante in sospensione è stato eliminato [13].



Figura 12: a sinistra vasca a ultrasuoni, al centro contenitore con acqua e calce, a destra becher con aggregato al termine della lavorazione e acqua limpida senza particelle di calce in sospensione

La procedura di separazione della calce dall'aggregato richiede tempi lunghi e i cicli a cui sottoporre il materiale sono risultati numerosi (mediamente circa 70 cicli fino a un massimo di 210 per il campione IC16b). Durante questo processo l'aggregato è stato saltuariamente controllato mediante osservazione con il microscopio ottico (MO). In figura 13 a sinistra (campione PN2, dopo 13 cicli) si osserva che l'aggregato non è ancora completamente pulito, ma vi sono tracce di legante individuabile nei frammenti di colore bianco latte, appuntiti e porosi. Alcuni di questi si sono già separati dall'aggregato ma non sono ancora andati in soluzione nell'acqua di lavaggio, altri sono ancora adesi alla superficie dei granuli di sabbia. A destra (fig.13) si può vedere l'immagine dell'aggregato al termine del processo (29 cicli).



Figura 13: a sinistra immagine MO 75x di PN2 dopo 13 cicli, a destra immagine MO 120x di PN2 dopo 29 cicli

I cicli di separazione sono stati interrotti quando l'acqua nel becher appare sufficientemente limpida dimostrando l'assenza di particelle di calce ancora in

sospensione (fig.12). Dopo aver eliminato la maggior parte dell'acqua, il materiale residuo è stato inserito in stufa a 120°C per il tempo necessario all'asciugatura e poi pesato.

In tabella 1 sono mostrati i valori del rapporto aggregato/legante ottenuti valutando il secondo come differenza tra il peso iniziale del materiale trattato e quello dell'aggregato ricavato. Ove possibile questi ultimi sono stati confrontati con quelli ottenuti pesando direttamente il legante recuperato mediante l'operazione di filtraggio.

Tabella 1: pesi del materiale trattato

	Peso iniziale intonaco (g)	Peso aggregato (g)	Peso legante (g)	Rapporto aggregato/legante	Peso filtro vuoto	Peso filtro con residuo	Peso legante recuperato	Rapporto aggregato/legante recuperato	Differenza perdita peso del legante
IC 8	8,9	3,9	5,0	0,8	3,8	8,7	5,0	0,8	0,1
IC11	4,1	2,8	1,3	2,2	-	-	-	-	-
IC 16	7,0	2,7	4,3	0,6	-	-	-	-	-
IC 24	7,6	4,8	2,8	1,7	-	-	-	-	-
GORe	6,2	0,9	5,2	0,2	-	-	-	-	-
GORf	6,7	2,7	4,0	0,7	4,0	8,1	4,1	0,7	0,1
BAGa	5,7	1,0	4,6	0,3	-	-	-	-	-
BAGd	6,3	3,4	3,0	1,1	3,7	6,7	2,9	1,2	0,4
BAGe	7,5	2,7	4,8	0,6	4,0	8,7	4,6	0,6	0,2
PEDa	6,8	2,8	3,9	0,7	-	-	-	-	-
PEDb	6,7	3,0	3,7	0,8	3,9	7,6	3,7	0,8	0,03
PN 2	11,0	0,6	10,4	0,1	3,8	11,8	8,0	0,1	2,4
PN5	8,8	2,7	6,2	0,4	-	-	-	-	-
PN7	2,6	1,2	1,4	0,9	3,9	5,2	1,3	0,9	0,1

Le differenze riscontrate nelle perdite di peso ottenute con i due metodi sono molto piccole, a eccezione del campione PN2 in cui la quantità di legante ottenuta con il recupero tramite carta da filtro è inferiore rispetto alla quantità calcolata con la differenza di peso tra l'intonaco iniziale e l'aggregato ricavato.

I rapporti aggregato/legante risultano insolitamente bassi se confrontati ai valori tipici delle costruzioni romane nel caso di utilizzo di sabbia da fiume (2:1 secondo Vitruvio come riportato in paragrafo 2.6.5) [12, 20, 29], avvicinandosi a questi solo in due campioni provenienti dal sito di Iulia Concordia che presentano un rapporto di circa 1,7 (IC24) e 2,2 (IC11). Tale differenza non appare imputabile alla metodologia seguita per il trattamento dei campioni quanto alla variabilità delle tecniche costruttive in funzione della tipologia dell'edificio realizzato.

Successivamente l'aggregato ricavato è stato setacciato sotto acqua corrente, prima con il setaccio con maglia a 420 µm per eliminare la parte più grossolana la cui presenza

potrebbe modificare la composizione delle sabbie analizzate (tenendo conto che per la preparazione dei campioni è stato utilizzato mezzo grammo – paragrafo 4.2.2) e poi a 63 μm (fig.14) per eliminare eventuali residui di legante e le componenti più sottili. Il materiale ottenuto è stato nuovamente inserito in stufa a 120°C (i tempi variano a seconda della quantità di materiale) per consentire l'eliminazione dell'acqua.



Figura 14: a sinistra setaccio con maglia a 63 μm . A destra setaccio con maglia a 420 μm

4.2 Analisi DRIFTS

4.2.1 Cenni teorici

La tecnica DRIFTS (Diffuse Refraction Infrared Fourier Transform Spettroscopia, spettroscopia infrarossa in riflettanza diffusa a trasformata di Fourier) misura la radiazione diffusa proveniente dal campione, ridotto in polvere sottile e diluito in un mezzo continuo non assorbente e altamente riflettente come la polvere di Bromuro di Potassio (KBr). Il campione viene molto diluito (qualche percento in peso) per evitare fenomeni di saturazione e garantire l'applicabilità della teoria di Kubelka-Munk che consente di ottenere un segnale proporzionale alla concentrazione del materiale assorbente. Uno dei vantaggi di questa tecnica è l'uso di piccole quantità di materiale e per questo motivo è di particolare interesse nel campo della conservazione dei beni culturali.

Il meccanismo di base della tecnica è riportato di seguito:

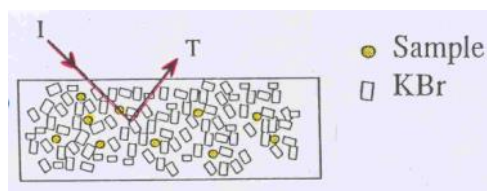


Figura 15: schema di generazione del segnale DRIFT [30]

La radiazione attraversa le particelle del materiale in analisi, viene assorbita ai numeri d'onda caratteristici, in seguito viene riflessa dalle particelle della matrice ed esce dal campione (fig.15). Il raggio diffuso viene raccolto e inviato al rivelatore (fig.16).



Figura 16: descrizione schematica dello strumento [16s]

Insieme al fenomeno della diffusione sono presenti quelli di riflessione speculare e di assorbimento totale (fig.17) che sono minimizzati dai dispositivi sperimentali.

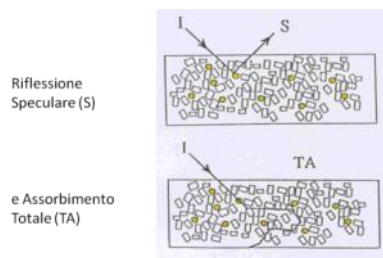


Figura 17: fenomeni parassiti al meccanismo DRIFT [30]

Per ottenere uno spettro di riflettanza diffusa sufficientemente intenso la dimensione delle particelle deve essere ridotta a una dimensione minore o uguale alla lunghezza d'onda per minimizzare lo scattering Rayleigh.

Gli spettri DRIFT sono simili agli spettri in trasmissione, le posizioni dei numeri d'onda da assorbimento sono gli stessi, l'intensità invece cambia perché i picchi a bassa intensità nello spettro di trasmissione aumentano di intensità nello spettro di riflettanza diffusa.

Questo effetto viene compensato trasformando lo spettro in unità Kubelka-Munk, in base alla seguente formula:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{K}{S}$$

Dove K è il coefficiente di assorbimento, S il coefficiente di scattering e R_{∞} è la riflettanza assoluta che viene ricavata sperimentalmente come il rapporto tra l'intensità diffusa da parte del campione e quella diffusa dal solo mezzo disperdente (di solito la polvere di KBr), come riportato qui di seguito:

$$R_{\infty} = \frac{I(\text{campione})}{I(\text{riferimento})}$$

L'intensità dei picchi di uno spettro DRIFT in unità Kubelka-Munk è proporzionale alla concentrazione della specie assorbente solo sotto le ipotesi con cui è stata derivata la formula precedente: 1) che il campione sia semi-infinito, quindi non ci deve essere una componente riflessa proveniente dal fondo del portacampione; 2) che le particelle assorbenti siano molto diluite nel mezzo riflettente; 3) che il coefficiente di assorbimento K e di scattering S si possano considerare costanti [31, 17s].

4.2.2 Preparazione dei campioni

Per l'analisi DRIFTS la prima operazione di preparazione del campione prevede la riduzione della granulometria della sabbia tramite macinazione automatica per mezzo di mulini amalgamatori o a palle. Il campione viene posto in una fialetta di agata insieme a tre palline anch'esse di agata che svolgono la funzione di corpi macinanti (fig.18). Il portacampione viene inserito nella forcella del mulino che vibra ad altissima frequenza per un tempo prestabilito.

In questo studio si è utilizzato un mulino amalgamatore Specac modello Specamill e la quantità di materiale da trattare (circa 5 g) e il tempo di macinazione (15 minuti) scelti si basano su studi precedenti [15, 32] e consentono di ottenere particelle con dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda della radiazione impiegata (per il medio IR la λ è compresa tra 2,72 e 25 μm).

In questa condizione comprimendo la polvere ottenuta non si sentono grumi e al tatto la consistenza è simile a quella del talco. I campioni di sabbia frantumata sono stati posti in stufa (a 120°C) per eliminare l'eventuale acqua adsorbita e successivamente conservati in essiccatore. Anche la polvere di KBr impiegata per la diluizione dei campioni viene tenuta in stufa almeno una notte prima delle misure e poi tenuta in essiccatore. Questo permette di minimizzare i segnali dovuti all'acqua negli spettri IR che potrebbero disturbarne l'interpretazione.



Figura 18: mulino amalgamatore Specac modello Specamill, fialetta di agata, corpi macinanti in agata.

Da precedenti studi su materiali di questo tipo [32] la diluizione ottimale è risultata essere inferiore al 3%, così che la preparazione dei campioni per questa tesi ha previsto:

- la pesata della quantità di KBr necessaria al riempimento del portacampioni (circa 284,0-284,5 mg);
- la pesata di circa 8,5 mg di polvere di campione direttamente nella capsula di agata;
- aggiunta del KBr preventivamente pesato al campione. In caso di piccole perdite di KBr durante il travaso aggiustamento del peso con piccole aggiunte di KBr;
- miscelazione con mulino (senza corpi macinanti) per 10 minuti.

I dettagli sulle proporzioni dei campioni preparati sono riportati in appendice 9.1.1.

Il campione miscelato viene trasferito in portacampioni a coppetta in acciaio, con dimensioni 10 mm di diametro e 2,3 mm di profondità (fig.19), con l'ausilio di una spatolina e distribuito battendo piano il portacampioni sul bancone per garantire l'orientazione casuale dei grani, evitando l'allineamento secondo una direzione preferenziale che aumenterebbe la riflessione speculare dal campione a discapito di quella diffusa.

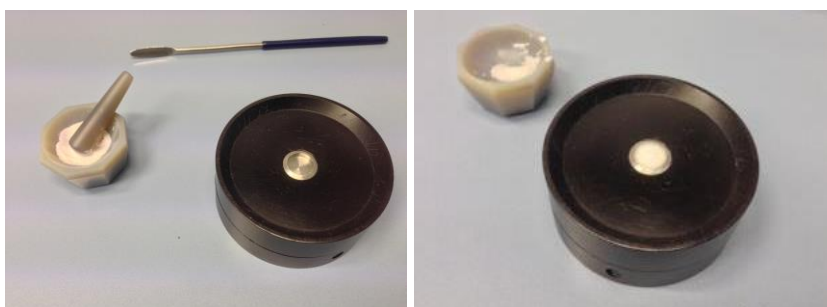


Figura 19: fasi di riempimento dei portacampioni; a sinistra portacampioni vuoto nell'imbuto, a destra portacampioni riempito

Gli spettri in riflettanza diffusa sono stati acquisiti con un interferometro Bruker Optik Vertex 70 (fig.20) abbinato a una camera di misura DiffusIR della Pike Technologies (fig.20) e convertiti in unità Kubelka-Munk. Lo spettro è stato registrato tra 400 e 4000 cm^{-1} con una risoluzione di 4 cm^{-1} , apodizzato secondo la funzione di Norton Beer (medium) e sottoposto a trasformata di Fourier prima di essere convertito in unità Kubelka-Munk. Per migliorare il rapporto segnale rumore per ogni spettro si sono misurate e mediate 500 scansioni. La linea di fondo degli spettri è stata infine corretta con il programma Bruker Optik OPUS vers. 5.0 selezionando la modalità Rubberband Correction su 200 punti.

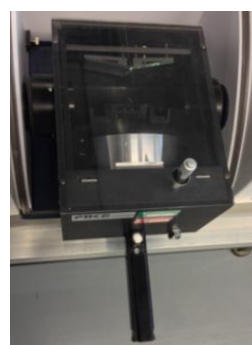
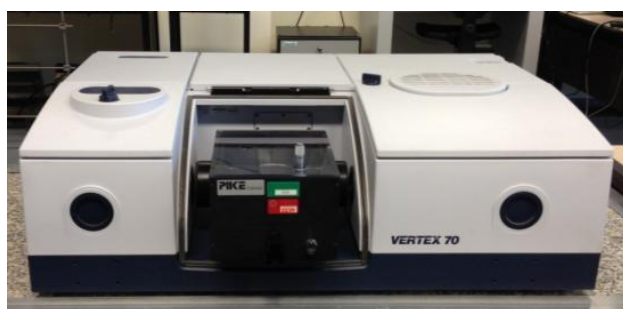


Figura 20: a sinistra interferometro Bruker Optik Vertex 70. A destra una camera di misura DiffusIR della Pike Technologies

4.2.3 Risultati sperimentali

La figura seguente (fig.21) mostra gli spettri DRIFT dei campioni di intonaco già presentati nelle rispettive schede e qui raggruppati per un confronto diretto.

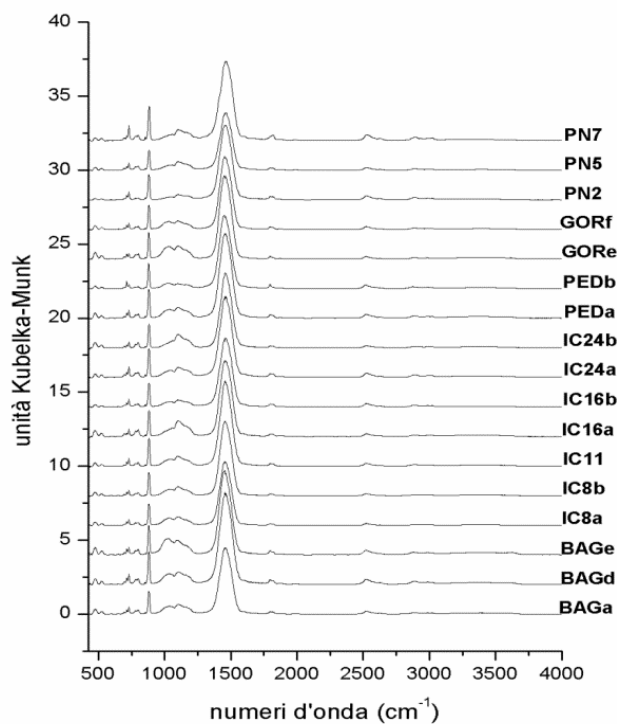


Figura 21: spettri DRIFT degli intonaci registrati nell'intervallo tra 450 e 4000 cm^{-1} , risoluzione 4 cm^{-1} , 500 scan, Rubberband Baseline Correction.

Dagli spettri riportati in fig.21 si può facilmente vedere come tutti presentino assorbimenti simili cosicché le eventuali differenze in composizione andranno ricercate attraverso lo studio delle diverse intensità piuttosto che nella presenza o assenza di bande caratteristiche.

4.2.4 Discussione

Per l'assegnazione delle bande sono stati presi come riferimento i dati di letteratura [15, 33 e riferimenti ivi citati] riportati in tabella 2.

Tabella 2: numeri d'onda caratteristici per i minerali potenzialmente presenti in un campione di sabbia

Numero d'onda		Interpretazione
400 cm^{-1}		Quarzo cristallino
470 cm^{-1}		
520 cm^{-1}		
695 cm^{-1}	Stretching simmetrico e bending di Si-O	
780 cm^{-1}		
800 cm^{-1}		
1100 cm^{-1}		
1175 cm^{-1}		
425-426 cm^{-1}		

460-463 cm ⁻¹ 536-546 cm ⁻¹ 580-584 cm ⁻¹ 604-607 cm ⁻¹ 636-650 cm ⁻¹ 726-735 cm ⁻¹ 772-775 cm ⁻¹ 950-1200 cm ⁻¹	potassici	
400-407 cm ⁻¹ 425-440 cm ⁻¹ 463-484 cm ⁻¹ 531-542 cm ⁻¹ 570-590 cm ⁻¹ 602-610 cm ⁻¹ 620-655 cm ⁻¹ 676-683 cm ⁻¹ 721-730 cm ⁻¹ 741-755 cm ⁻¹ 758-779 cm ⁻¹ 784-799 cm ⁻¹ 950-1200 cm ⁻¹	Plagioclasio	
400 cm ⁻¹ 431-432 cm ⁻¹ 470 cm ⁻¹ 520 cm ⁻¹ 540-543 cm ⁻¹ 620-627 cm ⁻¹	Argille	
3620 cm ⁻¹	Stretching O-H	
1010-1011 cm ⁻¹ 1033-1034 cm ⁻¹ 1109-1114 cm ⁻¹	Caolinite	
3556 cm ⁻¹ 3669 cm ⁻¹ 3695 cm ⁻¹	Stretching O-H	
1010-1037 cm ⁻¹	Montmorillonite	
3695 cm ⁻¹	Stretching O-H	
400 cm ⁻¹ 415-419 cm ⁻¹ 455-479 cm ⁻¹ 520 cm ⁻¹	Miche	

99-1001 cm ⁻¹ 1022-1025 cm ⁻¹ 1062-1078 cm ⁻¹		Muscovite	
1002-1015 cm ⁻¹		Biotite	
1038 cm ⁻¹		Illite	
445-448 cm ⁻¹ 975-1002 cm ⁻¹			Cloriti
714 cm ⁻¹ 878 cm ⁻¹	Legame C-O	Calcite	Carbonati Calcite e dolomite non sono risolte, ma c'è un'unica banda a 2521-2523 e 2878-2886 cm ⁻¹
1448 cm ⁻¹ 1798 cm ⁻¹ 2514 cm ⁻¹ 2873 cm ⁻¹			
729 cm ⁻¹ 883 cm ⁻¹	Legame C-O	Dolomite	
1478 cm ⁻¹ 1818 cm ⁻¹ 2525 cm ⁻¹ 2626 cm ⁻¹ 2923 cm ⁻¹			

Negli spettri dei campioni di intonaco analizzati i contributi più significativi cadono nell'intervallo di numeri d'onda inferiori a 1700 cm⁻¹. Le specie minerali che qui assorbono in maniera più significativa sono state identificate e riportate a titolo di esempio nella figura seguente (fig.22), relativa al campione PEDa. Per maggiore chiarezza gli assorbimenti dell'intervallo 670-900 cm⁻¹ sono stati messi in evidenza nel riquadro in alto a destra.

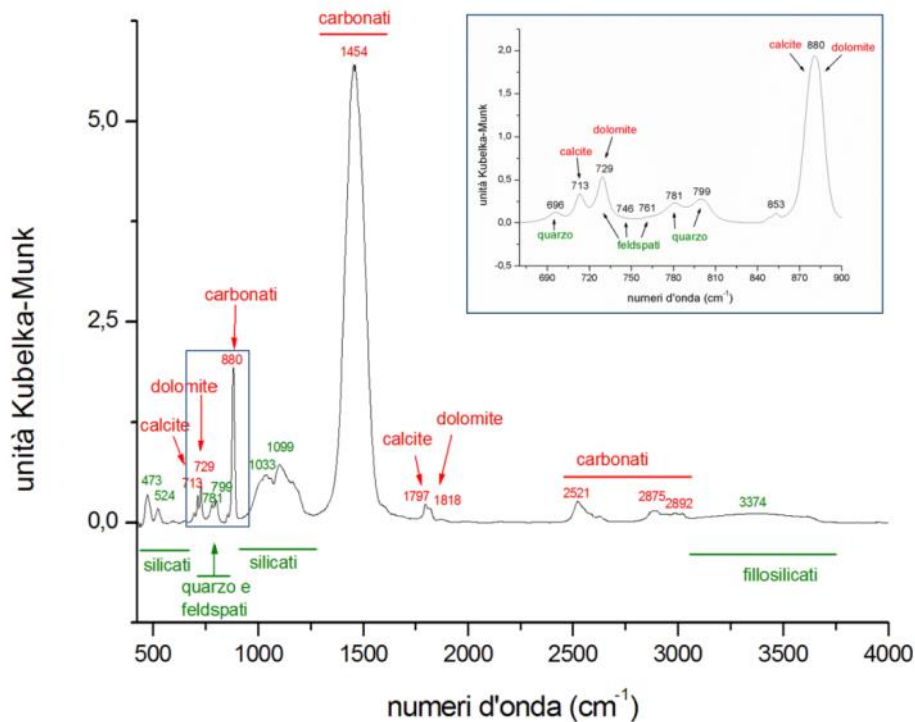


Figura 22: spettro del campione PEDa con attribuzione dei picchi a silicati e carbonati, lo spettro in alto a destra rappresenta l'ingrandimento dell'intervallo tra 670 e 900 cm^{-1}

Il primo intervallo spettrale individuato, dai 400 ai 670 cm^{-1} , rappresenta la regione degli assorbimenti dati dalle vibrazioni dei legami Si-O e Al-O dei silicati quali quarzo cristallino, argille, miche e feldspati. La posizione e l'intensità di questi ultimi dipende dalla composizione e dall'ordine delle strutture di Al-Si. Il quarzo cristallino (gruppo della silice SiO_2) e i feldspati (K-feldspati e plagioclasti) sono formati da tectosilicati, mentre i minerali argillosi e le miche sono composte da fillosilicati.

Un secondo intervallo può essere riconosciuto tra 670 e 900 cm^{-1} dove si trovano gli assorbimenti dei silicati (quarzo e feldspati) e dei carbonati (calcite e dolomite). La coppia di picchi a 780 e 800 cm^{-1} indica la presenza di quarzo cristallino insieme a una banda di bassa intensità a circa 695 cm^{-1} . I carbonati danno assorbimenti a circa 714 e 878 cm^{-1} (calcite) e a circa 729 e 883 cm^{-1} (dolomite). In questa regione sono presenti anche deboli contributi dei feldspati (si veda il paragrafo 4.2.5).

Tra 900 e 1600 cm^{-1} si osservano due bande intense, la prima tra 900 e 1250 cm^{-1} è data dal contributo di diversi silicati come quarzo cristallino, argille, miche e feldspati; la seconda invece è associata alla presenza di carbonati con il segnale della calcite che cade a circa 1448 cm^{-1} e quello della dolomite a circa 1478 cm^{-1} .

L'intervallo tra 1600 e 3000 cm^{-1} è caratterizzato da segnali spettrali a bassa intensità: a circa 1798 e 2514 cm^{-1} è osservabile il segnale della calcite e a circa 1818 e 2525 cm^{-1} quello della dolomite.

Nell'ultimo intervallo identificato tra 3000 e 4000 cm^{-1} sono presenti le bande a bassa intensità dei gruppi idrossilici dei silicati.

4.2.5 Analisi semi-quantitativa

Allo scopo di valutare i diversi contenuti di carbonati e silicati nei campioni di intonaci si è pensato di sottoporre a un'analisi semi-quantitativa l'intervallo spettrale compreso tra 670 e 830 cm^{-1} , che come si può vedere nella figura precedente (fig.22) presenta assorbimenti dovuti a quarzo cristallino, feldspati, calcite e dolomite.

Tale analisi si basa sulla deconvoluzione dei diversi picchi presenti, eseguita con il programma MagicPlotStudent versione 2.5.1 della Magicplot Systems, LLC [18s] scegliendo una forma di riga lorentziana, che ha permesso di separare i contributi spettrali di calcite (C), dolomite (D), quarzo (Q1, Q2 e Q3) e feldspati (F2 e F3). In questo intervallo spettrale è previsto un ulteriore assorbimento dovuto a feldspati (F1) a numeri d'onda molto vicini a quelli della dolomite che qui non è stato indicato perché trascurato a causa della bassa intensità [34, 35].

Nella figura seguente (fig.23) è riportata la deconvoluzione relativa al campione PN5 a titolo di esempio (per gli altri campioni le deconvoluzioni l'insieme completo dei parametri è riportato in appendice 9.2.1).

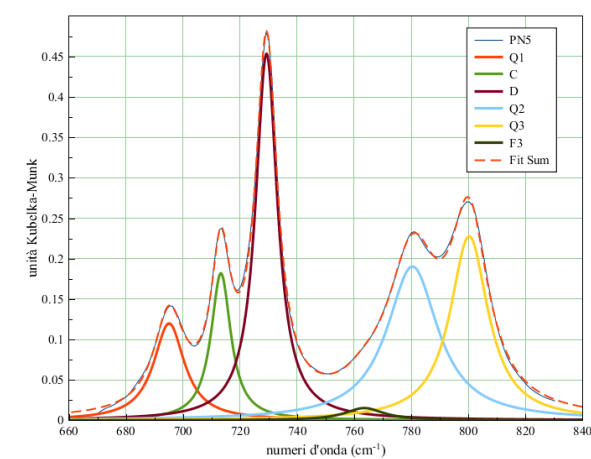


Figura 23: deconvoluzione dello spettro del campione PN5 nell'intervallo tra 670 e 830 cm^{-1} .
I sei picchi sono indicati con colori diversi, la linea tratteggiata indica lo spettro teorico ottenuto dalla somma dei picchi.

Per ogni deconvoluzione si sono considerate altezza massima e area sottesa dai picchi, nonché il χ^2 (somma del quadrato dei residui) e il coefficiente di determinazione R^2 dato da $1 - (\chi^2 / \text{TSS})$ ove TSS è la somma del quadrato degli scarti dalla media. R^2 assume valori compresi tra 0 e 1, valendo 1 per un fit perfetto.

Nel caso del fit di figura 23 sono stati trovati i valori riportati in tabella 3. Come errore sull'intensità si è indicata la sua deviazione standard, mentre per quello sull'area si è propagato l'errore considerando che $\text{Area} = \pi * a * dx$ secondo la relazione:

$$s_{\text{Area}} = \sqrt{\left(\frac{\partial \text{Area}}{\partial a}\right)^2 * s_a^2 + \left(\frac{\partial \text{Area}}{\partial dx}\right)^2 * s_{dx}^2} = \pi * \sqrt{(dx * s_a)^2 + (a * s_{dx})^2}$$

ove s_a indica la deviazione standard dell'intensità (altezza) e s_{dx} quella della semi-larghezza a metà altezza della curva.

Tabella 3: parametri ricavati relativi alla deconvoluzione di fig.23

PN 5	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Intensità	0,1199 ± 0,0013	0,1820 ± 0,017	0,4536 ± 0,0016	0	0,015 ± 0,032	0,1903 ± 0,025	0,2278 ± 0,0023	$\chi^2 = 0,0013$ $R^2 = 0,9991$
Area	2,4743 ± 0,0005	2,4088 ± 0,0004	6,6308 ± 0,0003	0	0,3948 ± 0,0027	6,5228 ± 0,0085	5,7828 ± 0,0017	

I dati così ottenuti possono essere utilizzati per valutare il tenore dei vari componenti nei diversi campioni, in particolare la percentuale di dolomite rispetto alla calcite attraverso l'indice di dolomiticità ID definito da

$$ID = D / (C + D) * 100$$

e la quantità di quarzo cristallino rispetto ai carbonati attraverso un indice IQ definito per analogia come

$$IQ = (Q_2 + Q_3) / (Q_2 + Q_3 + C + D) * 100$$

Mentre per ID si tratta di una stima fedele in quanto relativo a bande di assorbimento con sezioni d'urto analoghe, IQ è da assumere solamente come un indice per il confronto tra il diverso tenore di quarzo nei diversi campioni. Questi parametri presentano un errore statistico da calcolare tramite la formula di propagazione a partire dalle deviazioni standard dei parametri ottenuti dalla deconvoluzione:

$$s_{ID} = \frac{100 * \sqrt{C^2 * s_C^2 + D^2 * s_D^2}}{(C + D)^2}$$

$$s_{IQ} = \frac{100 * \sqrt{(C + D)^2 * (s_{Q_2}^2 + s_{Q_3}^2) + (Q_2 + Q_3)^2 * (s_C^2 + s_D^2)}}{(C + D + Q_2 + Q_3)^2}$$

Gli errori così calcolati risultano molto piccoli, nel caso dell'esempio precedente (PN5) valendo 0,0200 per ID e 0,0007 per IQ.

Tuttavia, considerando che questi parametri sono ottenuti su un singolo campionamento degli aggregati, si è preferito utilizzare una sorta di errore massimo che in qualche modo tenga conto della variabilità dei campioni stessi, assumendo per i parametri ID e IQ la media dei corrispondenti valori trovati nel caso analizzato in seguito delle sabbie da fiume (si veda cap.5 e, ivi, tabella 8), in cui per ogni prelevamento si sono eseguite tre diversi campionamenti.

Utilizzando per C, D, Q2 e Q3 i valori delle aeree trovate con la deconvoluzione si sono ottenuti gli indici riportati in tabella 4.

Tabella 4: valori degli indici ID, IQ, ICS

Campione	ID ($\pm 1,3$)	IQ ($\pm 2,1$)	ICS ($\pm 1,1$)
BAGa	70	56	81
BAGd	67	54	81
BAGe	61	59	75
IC8a	65	51	82
IC8b	64	53	84
IC11	70	49	82
IC16a	74	68	78
IC16b	71	47	86
IC24a	71	47	84
IC24b	71	65	81
PEDa	66	50	83
PEDb	42	39	88
PN2	68	34	91
PN5	73	58	82
PN7	82	48	85
GORe	58	63	78
GORf	67	50	83

Nei calcoli precedenti non si è tenuto conto del picco Q1 del quarzo, in quanto essendo questo minerale presente in bassa quantità in molti dei campioni da noi analizzati, il suo segnale risultava di difficile interpolazione e quindi di scarsa affidabilità.

I valori ottenuti per ID appaiono piuttosto eterogenei, sono più bassi per i campioni di Pedruje e San Vito Gorgaz (58-67), medi per Bagnarola e Iulia Concordia (61-74) e alti seppure con grande dispersione per i campioni di Pordenone (68-82). Un valore molto inferiore agli altri è presentato dal campione PEDb e questo può essere addebitato alla consistente presenza, discussa in seguito, di una componente aggiuntiva nell'aggregato data da frammenti di calcite.

Gli indici IQ relativi al contenuto di quarzo sono simili in tutti i campioni oscillando tra 47 e 59, superando il valore di 60 solo in un campione di Iulia Concordia e San Vito Gorgaz e risultando inferiori a 40 in un campione di Pedruje e Pordenone.

La tabella precedente (tabella 4) riporta nell'ultima colonna anche un ulteriore parametro, ICS, che è stato valutato allo scopo di cercare una migliore caratterizzazione degli aggregati di quanto non sia possibile ottenere tramite ID e IQ. Questo parametro è stato ricavato confrontando l'area della banda dei carbonati tra 1250 e 1600 cm^{-1} (Carb) e quella dei silicati tra 900 e 1250 cm^{-1} (Sil): $\text{ICS} = \text{Carb}/(\text{Carb} + \text{Sil}) * 100$. Gli integrali sono

stati calcolati con il programma OPUS 5.0 della Bruker Optik GmbH attraverso la routine "Evaluate-Integrate-Method A". Anche in questo caso l'errore è stato posto pari alla media della semidispersione massima presentata dall'insieme degli spettri di sabbie fluviali (si veda ancora cap.5 e, ivi, tabella 8). I valori trovati variano da 75 a 91 e sono distribuiti abbastanza omogeneamente, indicando una composizione simile per gli aggregati utilizzati nei diversi siti.

4.2.6 Leganti e aggregati particolari

Come descritto nel paragrafo 4.1, dai campioni BAGd, BAGe, IC8a, PEDb, GORf, PN7 e PN2 è stata ricavata anche la parte di legante, che è stata sottoposta ad analisi. La granulometria di questo materiale è molto fine, come si può vedere nell'immagine (fig.24) al MO riportata di seguito:

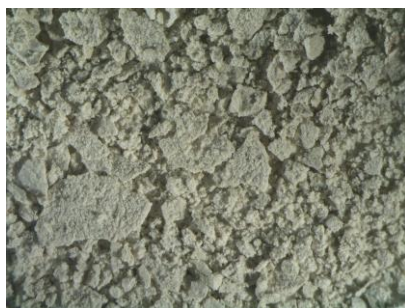


Figura 24: legante ricavato dal campione PEDb, ingrandimento a 37,5X

Nell'immagine sottostante (fig.25) sono riportati gli spettri DRIFT dei leganti:

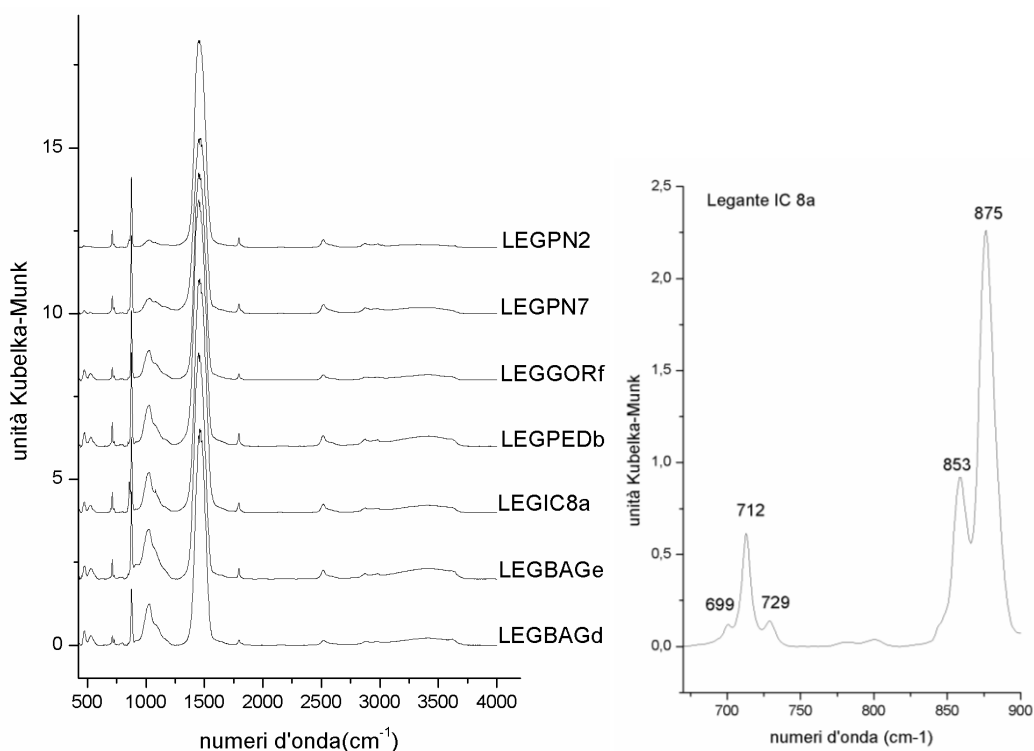


Figura 25: a sinistra spettri DRIFT dei leganti. A destra spettro del legante IC8a contenente aragonite

Dall'immagine degli spettri si osserva che i leganti non sono composti solo da carbonati (CaCO_3 e MgCO_3 provenienti dal ciclo della calce), ma anche da silicati. Questo si riscontra in tutti i campioni, non solo in quello con frazione di cocchiopesto visibile a occhio nudo (BAGe) che conferisce alla malta caratteri di idraulicità con la formazione di alluminosilicati idrati di calcio (si veda paragrafo 2.5.5). Tale comportamento può essere spiegato da reazioni chimiche dell'aggregato con i carbonati, che nonostante l'appellativo di inerte mostra invece una certa reattività [21, 22, 36].

Un comportamento singolare è presentato dal legante IC8a in cui si riscontra la presenza di aragonite (fig.25 a destra) i cui segnali caratteristici possono essere visti a 699, 712 (sovrapposto a quello della calcite) e 853 cm^{-1} . Nello spettro compaiono anche il picco a 729 cm^{-1} dovuto alla dolomite e quello attorno a 875 cm^{-1} dovuto a calcite e dolomite. È da sottolineare come nel corrispondente aggregato non si sia ritrovata aragonite e questo porta a pensare che la fonte di questa fosse la calce usata per la preparazione dell'intonaco stesso.

Sottoponendo gli spettri allo stesso tipo di deconvoluzione adottato per gli aggregati (vedi appendice 9.2.1) si è calcolato l'indice ID. In tutti i casi si sono ottenuti valori molto inferiori (BAGd 38, IC8a 15, GORf 26, PEDb 14, PN2 22, PN7 26) a quelli dei corrispondenti aggregati; questo indica che la quantità di dolomite presente nei leganti è minore e quindi che i materiali impiegati per la produzione della calce erano prevalentemente composti da carbonato di calcio.

Durante la preparazione dei campioni si è potuto osservare come, in due casi (BAGa e PEDb), fosse visibile all'interno della componente aggregata una fase eterogenea rispetto ai granuli di sabbia comuni. In PEDb è stato possibile isolare un aggregato con dimensioni superiori a 420 μm di colore bianco e dalla forma aguzza (fig.26).



Figura 26: aggregato bianco e aguzzo di PEDB

Parte di questo aggregato è stato frantumato e miscelato con KBr per la misura DRIFTS. Dallo spettro ottenuto, riportato in fig.27, si evince che questo aggregato è composto solo da calcite.

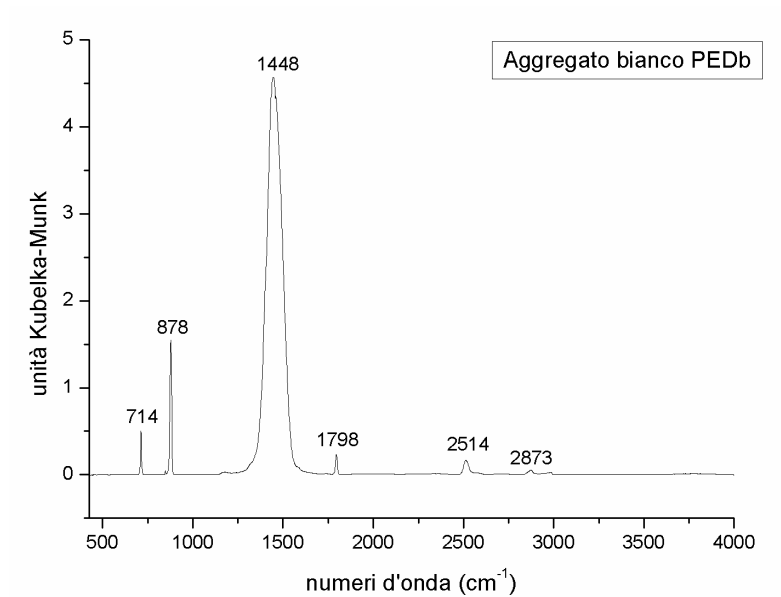


Figura 27: spettro DRIFTS dell'aggregato bianco di PEDb con attribuzione dei picchi alla calcite

Nel campione di BAGe sono stati invece isolati e analizzati frammenti di mattone (cocciopesto). In fig.28 si riporta il corrispondente spettro DRIFT.

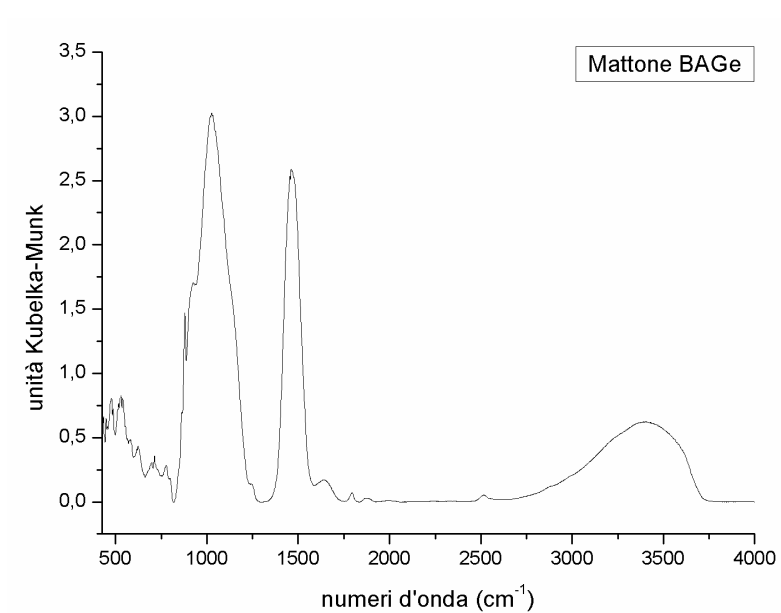


Figura 28: spettro DRIFT parte selezionata di aggregato BAGe

Come era prevedibile in questo spettro è visibile una banda molto intensa di silicati attorno a 1000 cm⁻¹ accompagnata da un'altra banda intensa a 3500 cm⁻¹ tipica delle argille, insieme alla banda caratteristica dei carbonati attorno a 1450 cm⁻¹.

4.3 Analisi IBIL

Le misure di luminescenza indotta da fascio ionico (IBIL, Ion-Beam Induced Luminescence) sono state condotte presso i Laboratori Nazionali di Legnaro dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (figg. 29 e 30).

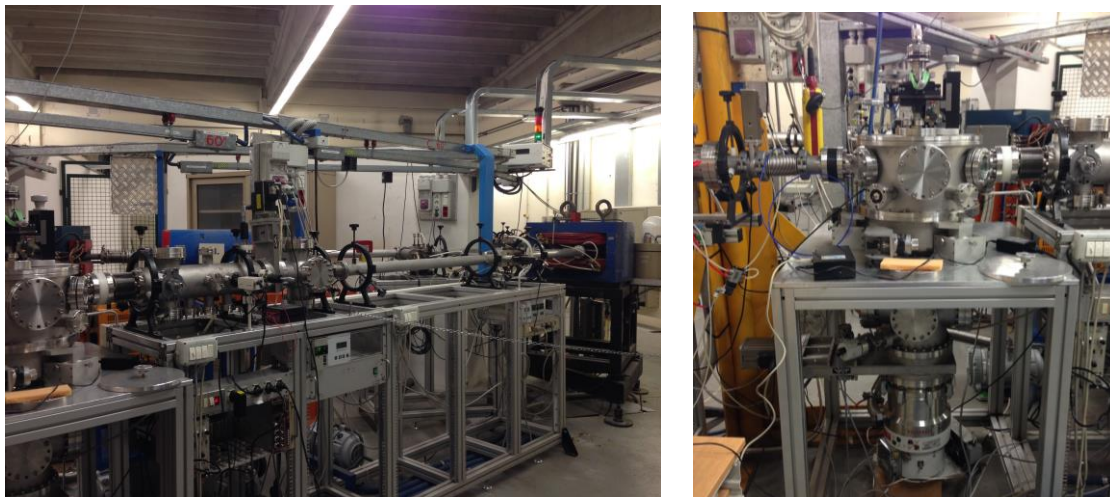


Figura 29: a sinistra fascio dell'acceleratore lineare AN2000.
A destra la camera di misura per esperimenti IBIL

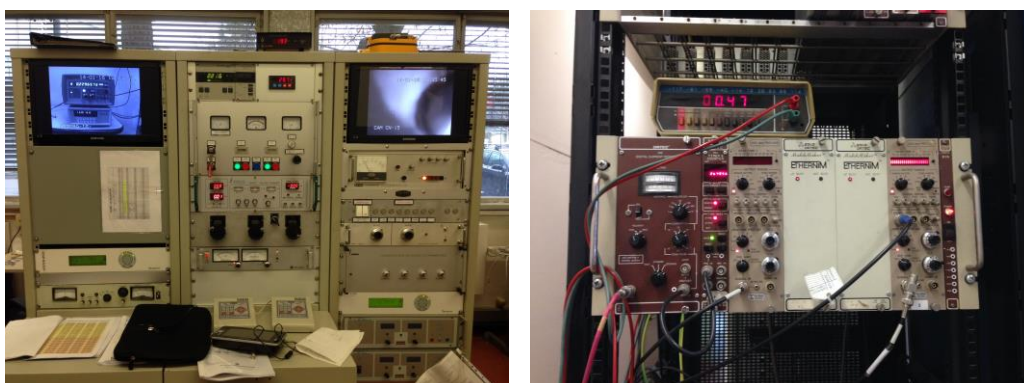


Figura 30: a sinistra consolle di controllo del fascio ionico. A destra pannello per l'acquisizione dei dati

4.3.1 Cenni teorici

La tecnica IBIL fa parte delle metodologie d'indagine note con il nome di IBA, analisi con fascio ionico (Ion-Beam Analysis). Quando un fascio di ioni colpisce un campione vengono innescate una serie di risposte da parte di quest'ultimo, l'analisi di ognuna di esse rappresenta una tecnica diversa, tra cui la RBS (Rutherford BackScattering, retrodiffusione Rutherford) in cui vengono studiati gli ioni retrodiffusi, la NRA (Nuclear Reaction Analysis, analisi tramite reazioni nucleari) in cui si studiano i prodotti da reazioni nucleari indotte dalle collisioni e di cui la PIGE (Particle-Induced Gamma-rays Emission, emissione di raggi gamma indotta da particelle) è un caso particolare, la PIXE (Particle-Induced X-rays Emission, emissione di raggi X indotta da particelle), l'IBIL e altre.

Il segnale di luminescenza che viene raccolto si suddivide in intrinseco e estrinseco, nel primo caso è legato a proprietà del materiale, nel secondo invece i responsabili del

meccanismo di luminescenza sono impurità o difetti reticolari, questi ultimi anche dovuti all'effetto del fascio. Nel caso dei minerali questo secondo meccanismo è prevalente. Un'analisi quantitativa dell'intensità raccolta è spesso difficile, mentre lo studio della posizione dei diversi contributi permette l'analisi qualitativa dei campioni sotto indagine [37 e 38].

4.3.2 Preparazione dei campioni

Per le misure IBIL sono state utilizzate, come per le misure DRIFTS, le sabbie frantumate in quanto prove preliminari hanno mostrato come le sabbie tal quali costituiscano un campione troppo eterogeneo dando risultati diversi a seconda della posizione del fascio sul bersaglio. Le polveri selezionate per queste misure sono state posizionate su un nastro di grafite dello stesso tipo utilizzato generalmente per le misure al microscopio elettronico a scansione. Questo nastro non interagisce con la radiazione dell'IBIL e garantisce una buona esposizione delle sabbie al fascio ionico. In fig.31 è mostrato il nastro di grafite con dieci campioni adesi e a destra lo stesso montato sul sistema di posizionamento della camera di misura.



Figura 31: a sinistra nastro di grafite con campioni. A destra parte della camera di misura con il portacampioni in posizione

I campioni sono stati irraggiati con un fascio di protoni di energia 2 MeV, sezione 4 mm² e corrente 70 nA. A questi valori corrisponde un flusso di 10¹³ particelle per centimetro quadrato al secondo. La luce emessa dai campioni è stata raccolta nella camera da una fibra in silice trasparente all'UV del diametro di 600 μm posta vicino al campione. Lo spettro della luce raccolta è stato analizzato da uno spettrometro QE65000 della Ocean Optics con un tempo di integrazione di 30 secondi così da ottimizzare la quantità di luce raccolta evitando allo stesso tempo di osservare un degrado troppo marcato dei campioni a causa del danno da radiazione. Gli spettri raccolti e analizzati non sono stati corretti tenendo conto della risposta spettrale del sistema.

4.3.3 Risultati sperimentali

Tutti gli aggregati ricavati dagli intonaci sono stati misurati e i relativi spettri ottenuti sono stati normalizzati rispetto al proprio valore massimo (fig.32).

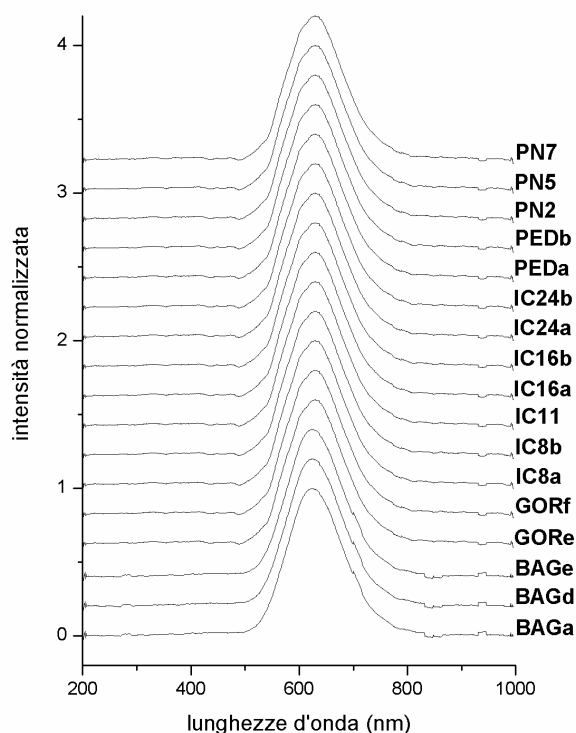


Figura 32: spettri IBIL normalizzati degli intonaci

4.3.4 Discussione

Tutti gli spettri sono dominati da un picco principale collocato a circa 610-650 nm all'interno della zona UV-Visibile. Questa banda di assorbimento, dal confronto con i dati di letteratura, risulta attribuibile ai carbonati ed è data da impurezze di Mn^{2+} nelle strutture di calcite e dolomite. In particolare è noto che il Mn^{2+} che sostituisce il Ca^{2+} e il Mg^{2+} nella dolomite ha segnali di assorbimento rispettivamente a 575 nm e a 650-660nm, mentre nella calcite a 615-620 nm [35, 39, 40].

Le bande di luminescenza dei silicati (440 nm per il quarzo, 473 nm, 546, 701 e 849 nm per i feldspati) che dovrebbero essere visibili nelle regioni estreme dello spettro, nel nostro caso non presentano un'intensità significativa [40].

In questi spettri la caratteristica che varia con maggiore evidenza è la posizione del picco, causata probabilmente dai diversi contenuti di calcite e dolomite che danno contributi a lunghezze d'onda vicine. Per cercare di correlare la quantità relativa di calcite e dolomite nei vari campioni la banda IBIL è stata interpolata mediante una forma di riga gaussiana (MagicPlotStudent) come mostrato ad esempio in fig.33 (le altre interpolazioni sono riportate in appendice 9.3.1 assieme ai relativi parametri).

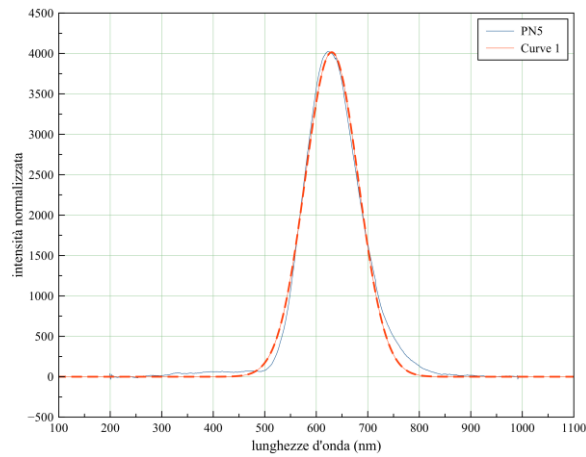


Figura 33: interpolazione PN5

I valori ottenuti per il centro di banda sono stati poi graficati (fig.34) in funzione dei coefficienti di dolomiticità ID determinati precedentemente per via spettroscopica:

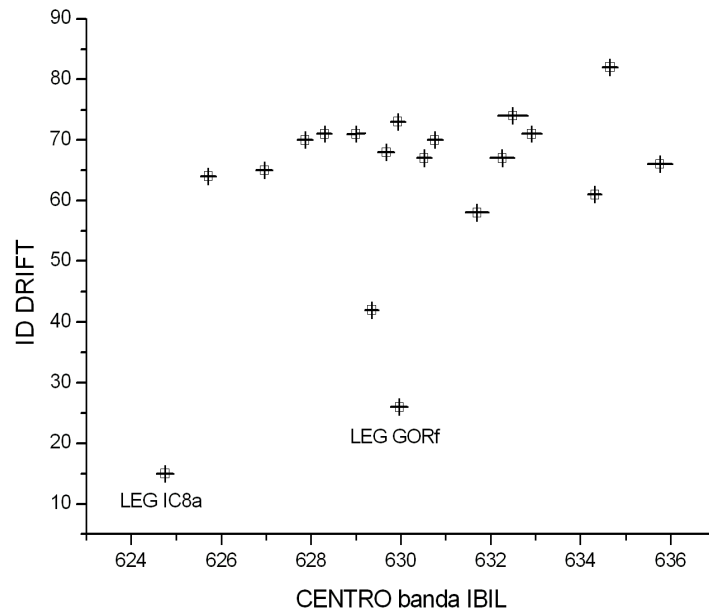


Figura 34: grafico di correlazione tra centro di banda IBIL e indice di dolomiticità

In fig.34 compaiono anche i due valori ottenuti interpolando le bande di due campioni di legante (IC8a e GORf) i cui spettri sono riportati in fig.35:

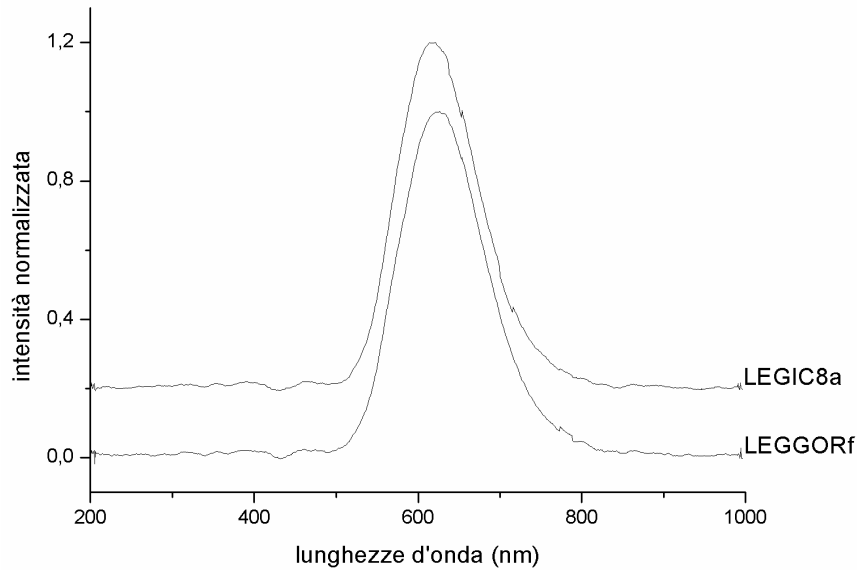


Figura 35: spettri IBIL normalizzati dei leganti di IC8a e di GORf

I punti ottenuti in figura 34 non mostrano un'evidente proporzionalità diretta tra centri di banda e ID e sembrano indicare come il valore di ID ottenuto per via spettroscopica sovrastimi la quantità di calcite nei campioni. Tale comportamento è più evidente nei leganti e ciò suggerisce che il responsabile debba essere ricercato nella presenza di composti alluminati di calcio idrati che possono presentare assorbimento a numeri d'onda vicini a quelli della calcite amplificandone così il segnale (ad esempio la allumoidrocalcite $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ presenta una banda a 726 cm^{-1} [41]).

4.4 Analisi XRD

L'analisi di diffrazione dei raggi X (XRD, X-Ray Diffraction) è stata usata come tecnica esplorativa per un sottoinsieme significativo di campioni che comprende un rappresentante per ogni sito di provenienza: BAGa, IC24a, PEDa, PN5 e GORf. La selezione si è resa necessaria per motivi di disponibilità dello strumento. Queste indagini sono state svolte presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Trento.

4.4.1 Cenni teorici

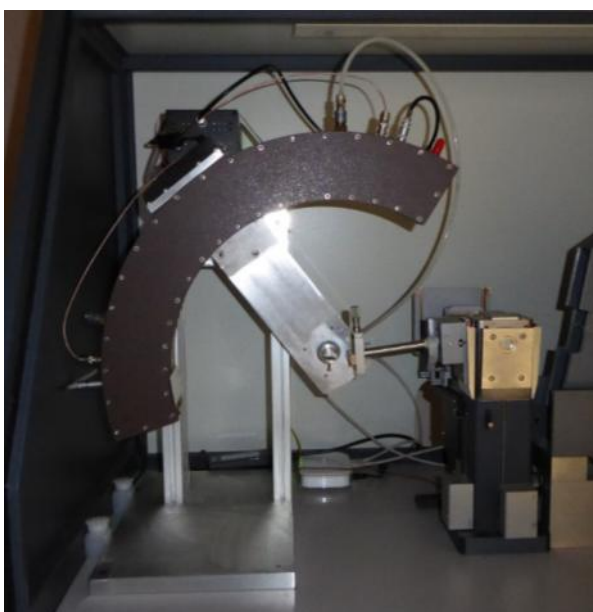
La diffrazione dei raggi X è una tecnica utilizzata per l'analisi delle strutture cristalline dei materiali e l'identificazione delle fasi cristalline. I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche con lunghezze d'onda comprese tra 100 \AA e $0,02 \text{ \AA}$ (10 nm e 1 pm), quelli impiegati nello studio dei cristalli hanno lunghezze d'onda dell'ordine di 1 \AA , confrontabile con la lunghezza interatomica. Quando un fascio di raggi X colpisce una struttura tridimensionale ordinata con periodicità caratteristiche, come un cristallo, provoca la vibrazione degli elettroni che incontra con una frequenza uguale a quella della radiazione incidente. Questi elettroni assorbono una parte dell'energia del fascio dei raggi

X e diventano una nuova sorgente di radiazione X emettendo una radiazione elettromagnetica con stessa frequenza e stessa lunghezza d'onda. Le onde diffuse possono interferire in modo distruttivo o costruttivo, quando vengono riflessi da un insieme di piani atomici reticolari paralleli ed equidistanti, si rinforzano reciprocamente producendo un effetto di diffusione chiamato diffrazione. Si ha interferenza costruttiva quando le onde riflesse sono in fase e la differenza di cammino ottico tra due piani cristallini adiacenti è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda (fig.34), secondo la relazione di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Con questa tecnica si ottiene un diffrattogramma o spettro di diffrazione che presenta una serie di picchi a differenti intensità (in ordinata) e posizioni angolari 2θ (in ascissa) specifici per ogni fase mineralogica presente.

La strumentazione utilizzata è un diffrattometro IPD3000/CPS120 (fig.36) della Italstructure in geometria Bragg-Brentano 2θ , con una scansione angolare da $3,5$ a 125° ; la radiazione impiegata è la K_α del rame; dopo la diffrazione il segnale viene misurato da un rivelatore multicanale Inel CPS 120 (4096 canali). Il tempo di acquisizione per ogni misura è di venti minuti.



- 2000 W Cu source, line focus
- Primary beam :
Multilayer monochromator, pinhole collimator, fixed slits (100um)
- Diffracted beam: Inel CPS 120 detector, 5° - 125° range, 4096 channels
- Geometry: reflection, fixed omega (10°)

Figura 36: diffrattometro IPD3000/CPS120 con specifiche tecniche

4.4.2 Preparazione dei campioni

Anche per l'analisi con XRD si sono utilizzati le sabbie frantumate con il mulino. Il campione viene posto in un portacampioni in metallo, in particolare in alluminio, in modo da occupare tutto lo spazio disponibile autosostenendosi aderendo alle pareti. Nel nostro caso invece la quantità di campione non era sufficiente quindi si è posta nel portacampioni la quantità di polvere a nostra disposizione chiudendo uno dei due lati con

un pezzo di carta stagnola e della plastilina in modo da consentire al campione di restare fermo (fig.37).

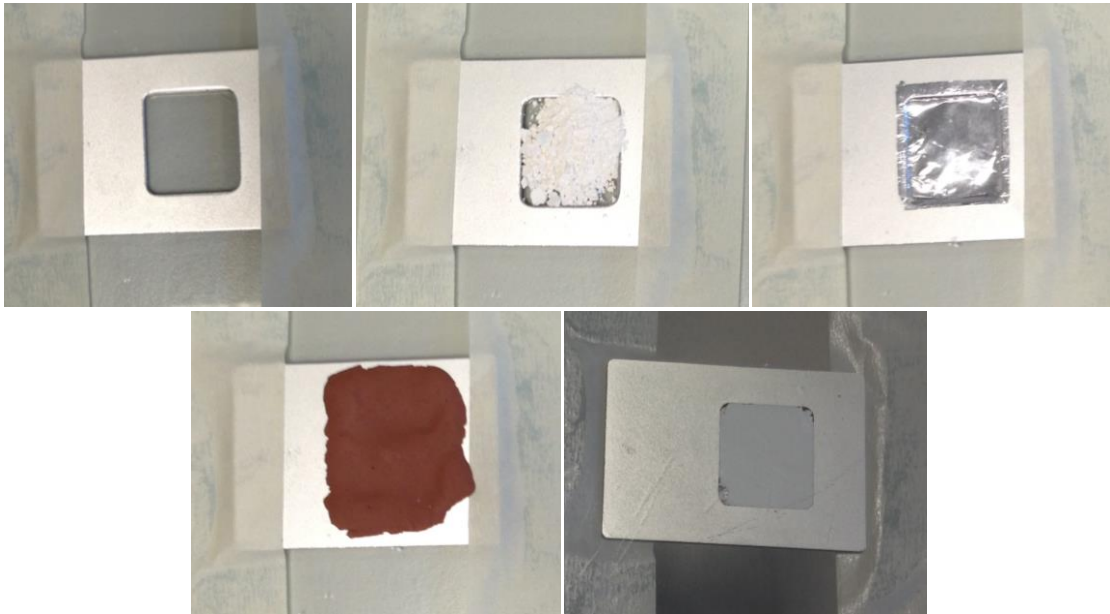


Figura 37: preparazione dei campioni per analisi XRD, in ordine dall'alto a sinistra riempimento del portacampioni con il campione frantumato, chiusura con carta stagnola e plastilina e portacampioni riempito

Nel caso del campione di mattone ricavato dall'intonaco di BAGe, la quantità era talmente esigua che si è dovuto utilizzare un vetrino come portacampioni.

4.4.3 Risultati sperimentali

In fig.38 sono riportati i diffrattogrammi degli intonaci dove si può notare un andamento molto simile per tutti i campioni.

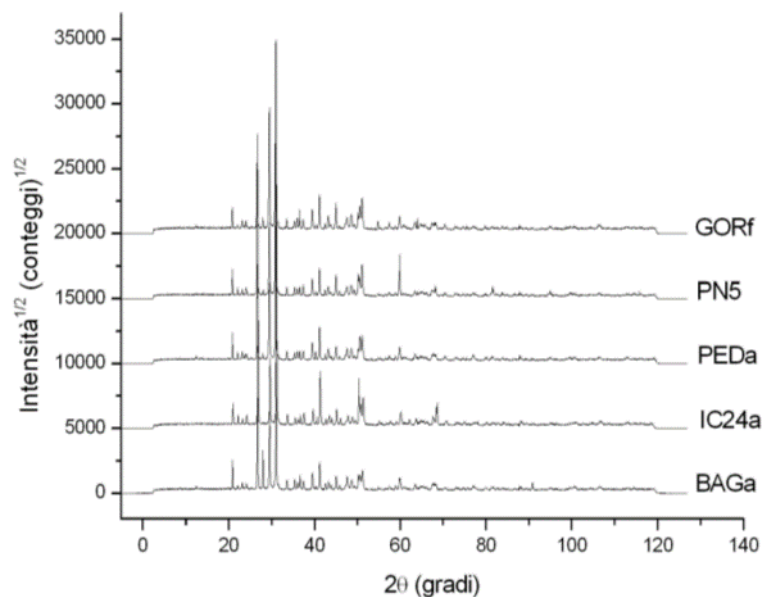


Figura 38: diffrattogrammi degli intonaci

4.4.4 Discussione

L'analisi qualitativa e quantitativa dei diffrattogrammi ottenuti è stata realizzata con il programma online MAUD [19s]. Al programma sono state fornite indicazioni sulle specie atomiche presenti nei campioni (O, Al, Si, C, Ca, Mg, Na, K) e come valore di densità di fase si è tenuto il parametro di default di 0.95, così come per il numero delle fasi e la cristallizzazione.

In fig.39 è mostrato l'esempio di un fit Rietveld realizzato con il programma MAUD. Le analisi relative ai rimanenti campioni sono riportate in appendice 9.4.1.

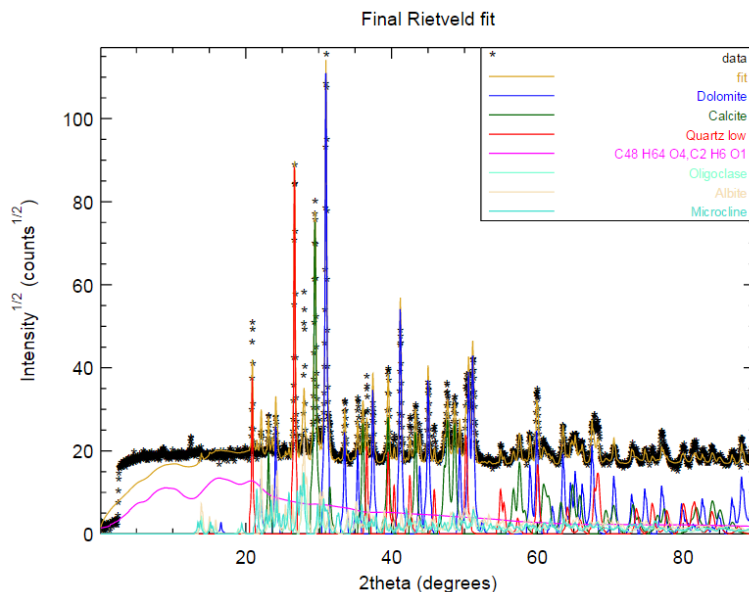


Figura 39: fit Rietveld del campione BAGa

Dalle analisi è emerso che le fasi mineralogiche dominanti in tutti i campioni sono quelle del quarzo (Q), della calcite (C), della dolomite (D). Le fasi minoritarie sono costituite da feldspati: oligoclasio (O), albite (A) e microclino (M). In alcuni casi è stato rilevato dell'etanolo (E) residuo dell'operazione di pulitura del portacampioni.

In fig.40 si riporta un diffrattogramma di esempio, quello del campione BAGa, in cui sono indicate le fasi cristalline individuate.

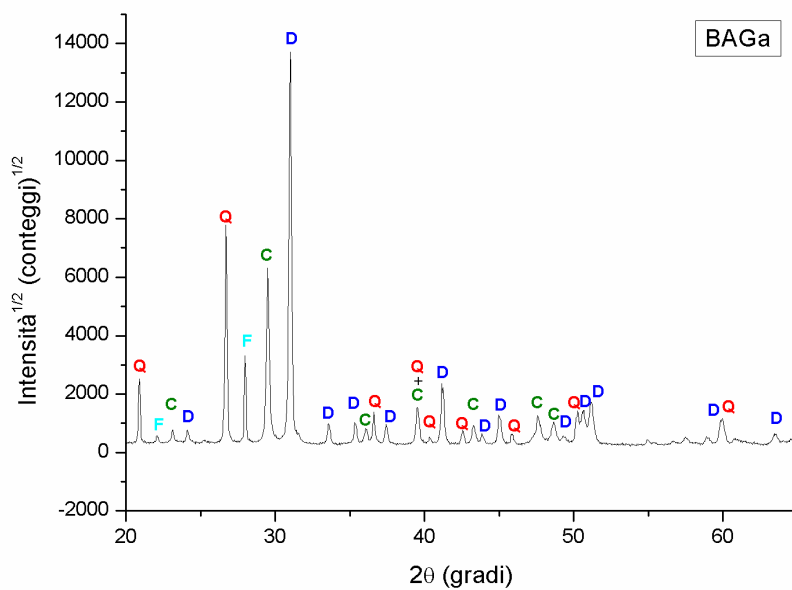


Figura 40: diffrattogramma di BAGa, le fasi mineralogiche presenti sono: quarzo (Q), calcite (C), dolomite (D) e feldspati (F).

Per ogni campione indagato è stato riportato il peso percentuale delle fasi trovate in tabella 5.

Tabella 5: percentuali in peso delle fasi trovate nei campioni

Campione	D	C	Q	O	A	M	Al*	E	Altro	Tot
BAGa	43,8	17,3	11,6	1,7	4	2,1	0	19,5	0	100
IC24a	58,4	16,1	16,1	0	0	0	0	0	9,4	100
GORf	45,8	23	11,4	0	2,2	0	6,8	10,8	0	100
PEDa	52,2	23,3	15,3	0	2,8	0	5,4	0	1,1	100,1
PN5	51,4	17	18,3	0	0	0	1,5	0	11,8	100

*Al = Altro

Con i valori riportati in tabella 5 è stato possibile calcolare i valori di ID, IQ e ICS e confrontarli con quelli ottenuti tramite spettroscopia DRIFTS (tabella 6).

Tabella 6: confronto tra i valori ID, IQ e ICS ottenuti dai dati XRD e da quelli di spettroscopia DRIFT

Campione	ID		IQ		ICS	
	XRD	DRIFTS	XRD	DRIFTS	XRD	DRIFTS
BAGa	72	70	61	80	16	56
IC24a	78	71	75	84	18	47

GORf	67	67	69	83	14	50
PEDa	69	66	75	83	17	50
PN5	75	73	68	82	21	58

Dal confronto tra i parametri ottenuti con le due tecniche si può vedere come l'andamento generale sia rispettato con piccole differenze nel caso di campioni con valori prossimi tra loro.

4.5 Analisi al SEM/EDX

A completamento della caratterizzazione degli aggregati ricavati dagli intonaci sono state effettuate alcune osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM, Scanning Electron Microscope) modello JEOL JSM-5600LV (fig.41) dotato di un rivelatore per raggi X a dispersione di energia (EDX, Energy Dispersion X-Rays) che permette l'analisi elementare dei campioni.



Figura 41: Microscopio elettronico a scansione, JEOL JSM-5600LV

4.5.1 Cenni teorici

Il microscopio elettronico a scansione è composto da una colonna elettronica che genera e sposta un sottile fascio di elettroni per indagare una piccola area della superficie di un campione solido. L'impatto di questo fascio elettronico sul campione provoca vari tipi di

risposte, che comprendono elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, raggi X, catodoluminescenza, i quali vengono raccolti dai rivelatori dello strumento.

4.5.2 Preparazione dei campioni

I campioni per l'analisi sono stati utilizzati tal quali (come setacciati tra 63 e 420 μm) e fatti aderire su dischetti adesivi in grafite montati su portacampioni cilindrici in acciaio (fig.42).



Figura 42: a sinistra portacampione con disco di grafite. A destra portacampioni con campione tal quale adeso al disco di grafite

Per evitare che le polveri si caricassero elettrostaticamente durante la misura è stata eseguita preliminarmente una metallizzazione con oro utilizzando lo strumento POLARON SC7620 Sputter Coater che opera sottovuoto (figg. 43-44).

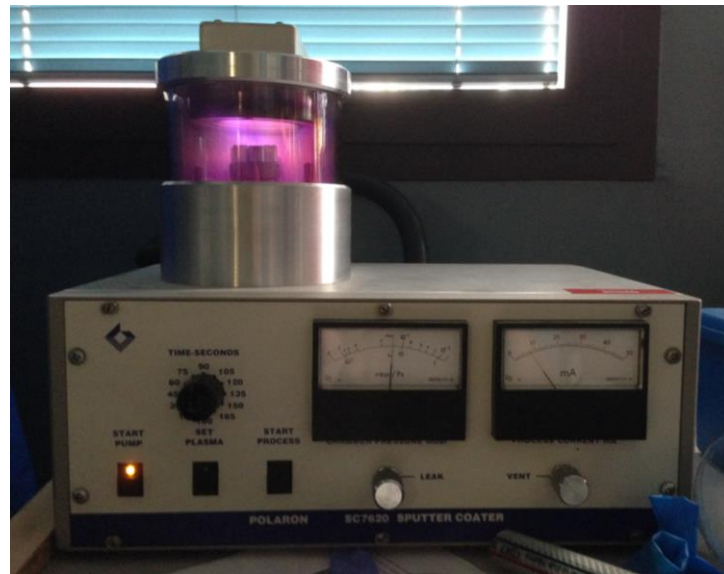


Figura 43: POLARON SC7620 Sputter Coater

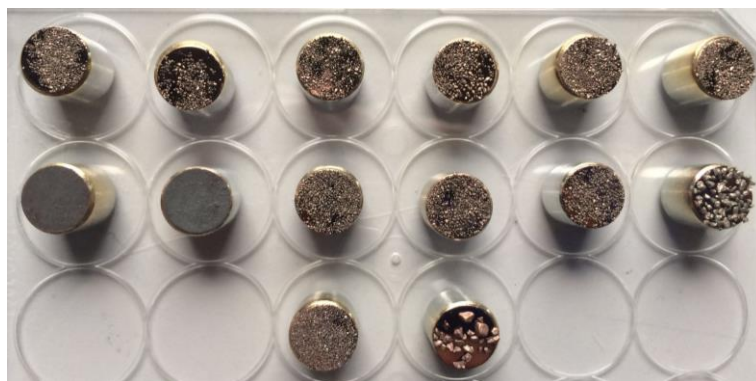


Figura 44: campioni metallizzati con oro

4.5.3 Risultati sperimentali

Le osservazioni condotte tramite il SEM in diversi punti dei campioni di aggregato confermano la composizione già identificata con le tecniche spettroscopiche (DRIFT e IBIL) e diffrattometriche (XRD). In ogni campione sono stati trovati granuli di composizione caratteristica: carbonati, quarzo e feldspati, questi ultimi spesso in associazione con il quarzo. A titolo esemplificativo sono riportate alcune immagini (figg. 45-48) a diversi ingrandimenti affiancate dai corrispondenti segnali EDX. Le rimanenti osservazioni sono riportate in appendice 9.5.1. Il segnale dell'oro è relativo al processo di metallizzazione dei campioni.

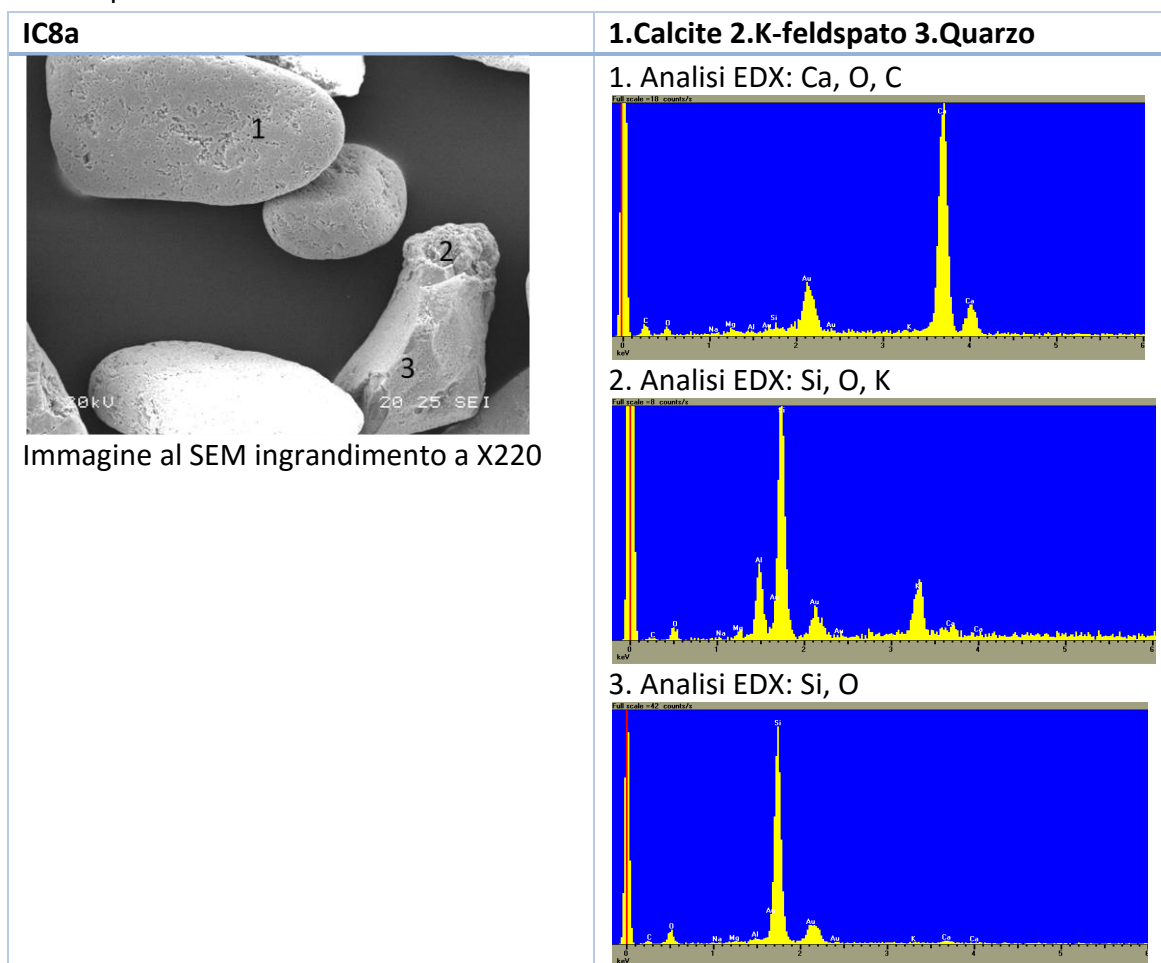


Figura 45: immagini al SEM e analisi EDX del campione IC8a

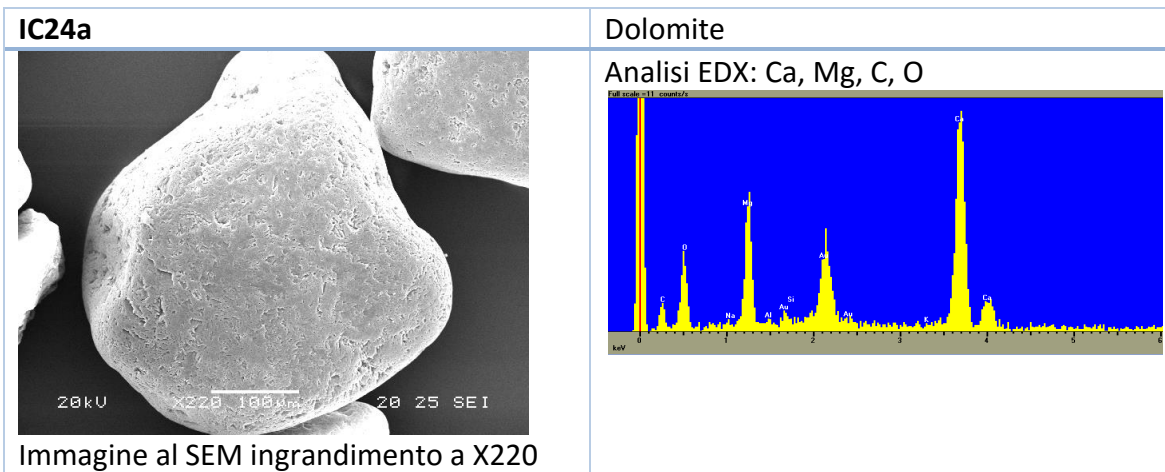


Figura 46: immagini al SEM e analisi EDX del campione IC24a

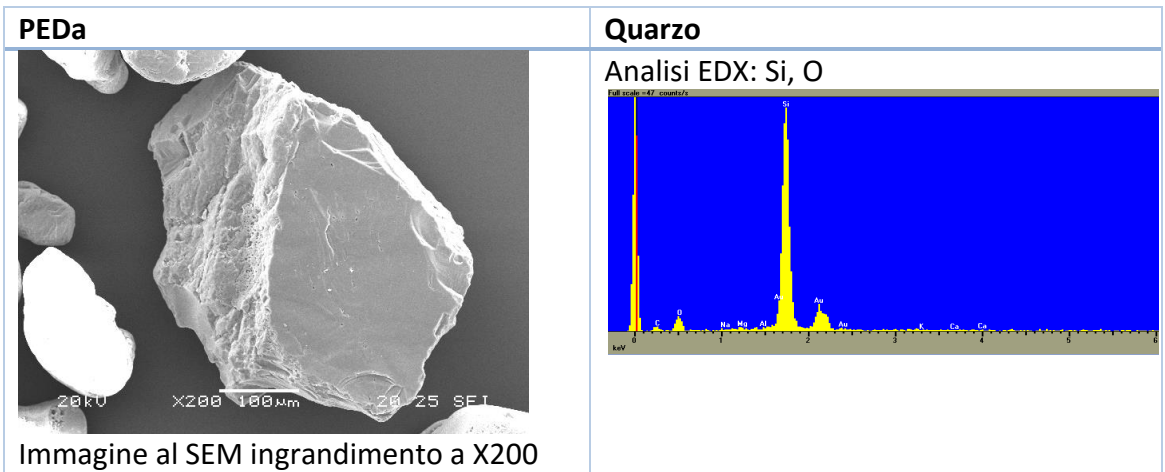


Figura 47: immagini al SEM e analisi EDX del campione PEDa

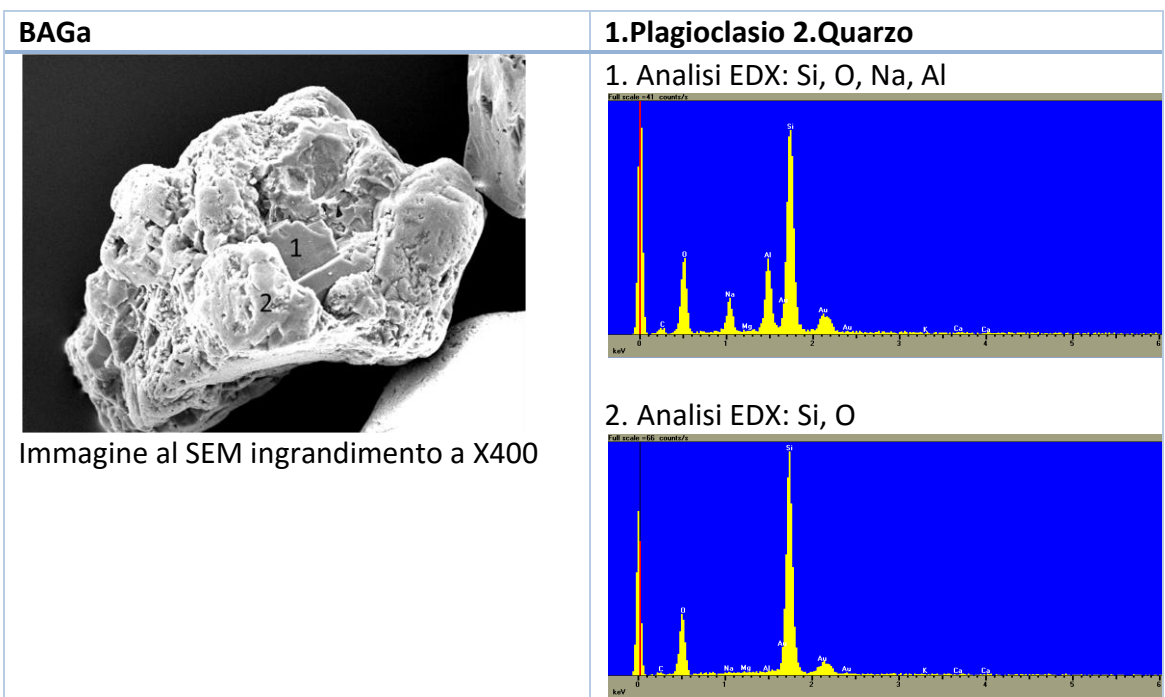


Figura 48: immagini al SEM e analisi EDX del campione BAGa

È stato analizzato anche un campione di legante (IC8a) che ha mostrato essere costituito sia da una fase carbonatica, sia da alluminati di calcio (fig.49).

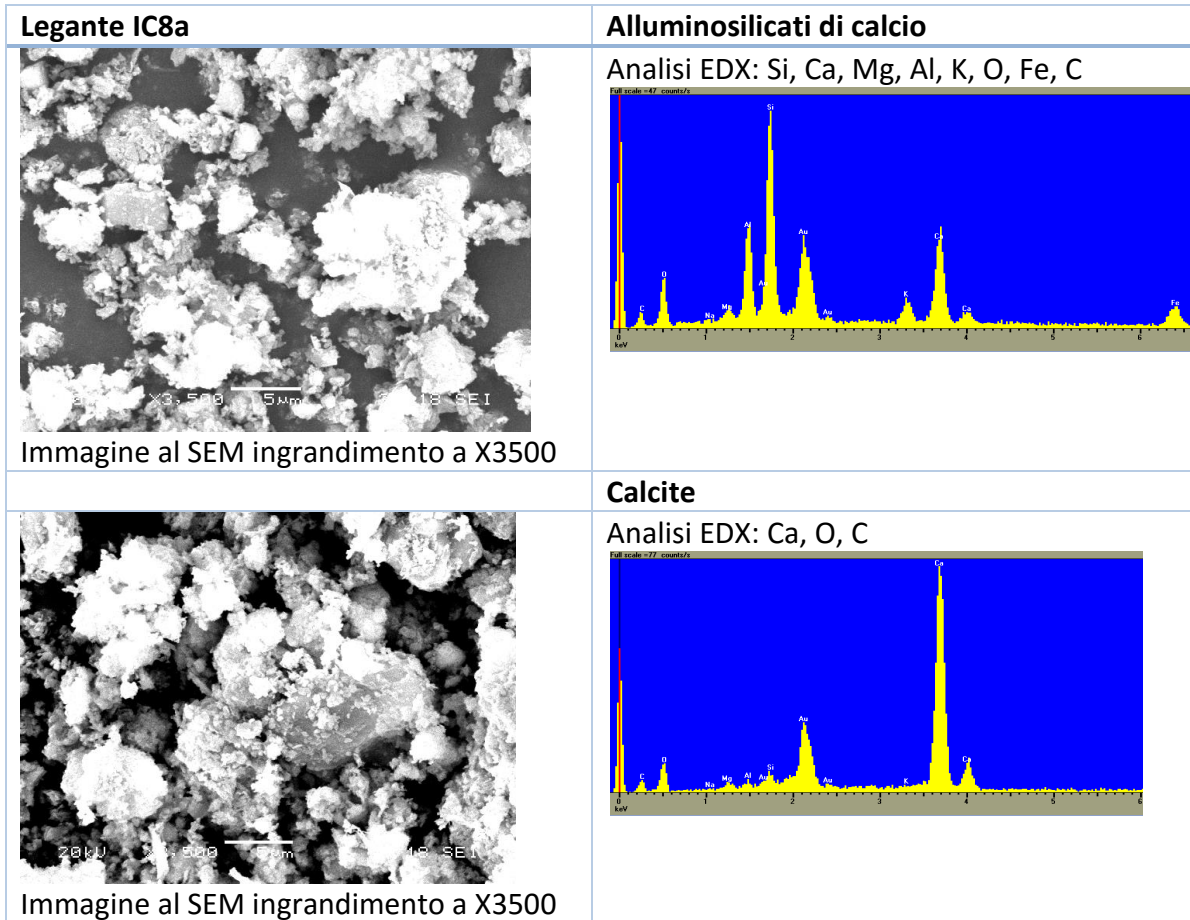


Figura 49: immagini al SEM e analisi EDX del legante del campione IC8a

Sono stati analizzati anche l'aggregato di colore bianco e dalla forma aguzza ricavato dal campione PEDb (fig.50) e frammenti di mattone del campione IC8b (fig.51).

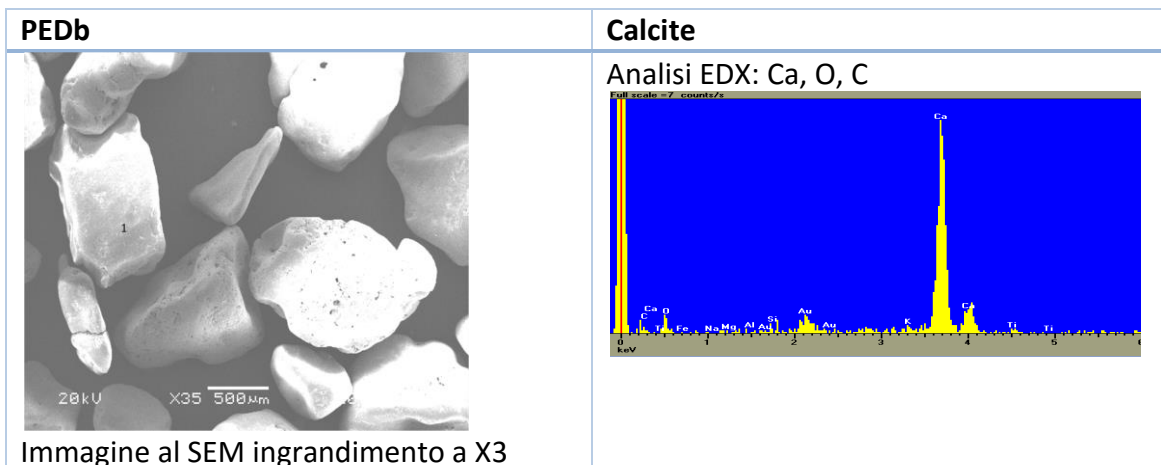


Figura 50: immagini al SEM e analisi EDX dell'aggregato di colore bianco e aguzzo del campione PEDb

IC8b

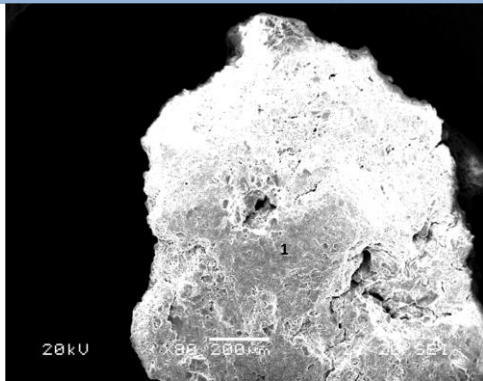


Immagine al SEM ingrandimento a X200

Mattone

Analisi EDX: Si, O, Al, Ca, Mg, C, Fe, K, Na, Ti

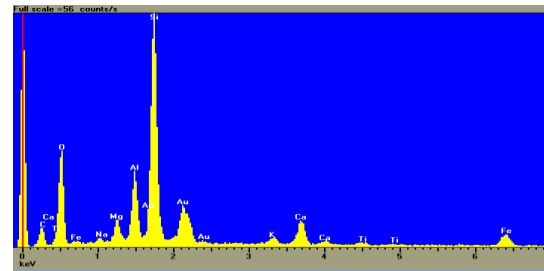


Figura 51: immagini al SEM e analisi EDX di frammenti di mattoni del campione IC8b

5. POSSIBILI FONTI DI APPROVVIGIONAMENTO

5.1 I fiumi del territorio

A completamento delle analisi sulle malte si è indagato sulle possibili fonti di approvvigionamento della componente aggregata. Come già scritto in precedenza le fonti utilizzate dai romani per la sabbia da costruzione erano cave, fiumi e spiagge. Dal momento che dall'osservazione al microscopio ottico e elettronico a scansione la maggior parte dei granelli della componente aggregata presenta una forma arrotondata tipica di sedimenti fluviali, sono stati presi in considerazione i fiumi che scorrono all'interno dell'agro centuriato e in particolare: Artugna, Cellina, Cosa, Lemene, Livenza, Meduna, Meschio, Noncello e Tagliamento. L'utilizzo di corsi d'acqua vicini ai siti di costruzione in epoca romana è documentato [24, 42, 43] e per la X regio [11, 13, 15].

In tabella 7 sono elencate per ciascun fiume le località in cui è avvenuto il prelevamento e le etichette con cui sono stati indicati i diversi campioni.

Tabella 7: fiumi e località di campionamento presi in esame

Fiumi	Località	Etichetta
ARTUGNA	Budoia	ARTbu
CELLINA	San Quirino	CELsq
COSA	Barbeano	COSba
LEMENE	Concordia Sagittaria Nord	LEMcn
	Concordia Sagittaria Sud	LEMcs
	Case del Moro Concordia Sagittaria	LEMcm
LIVENZA	Brugnera	LIVbr
	Motta di Livenza	LIVml
MEDUNA	Cordenons	MEDco
	Prata di Pordenone	MEDpp
	Tauriano	MEDta
	Zoppola	MEDzo
MESCHIO	Sacile	MESsa
NONCELLO	Cordenons	NONco
TAGLIAMENTO	Vidulis	TAGvi
	Rosa Vecchia	TAGrv
	San Mauretto	TAGsm
	San Giorgio al Tagliamento	TAGsg
	Latisana	TAGla

In fig.52 è mostrata la loro collocazione geografica assieme ai siti di provenienza dei campioni degli intonaci.

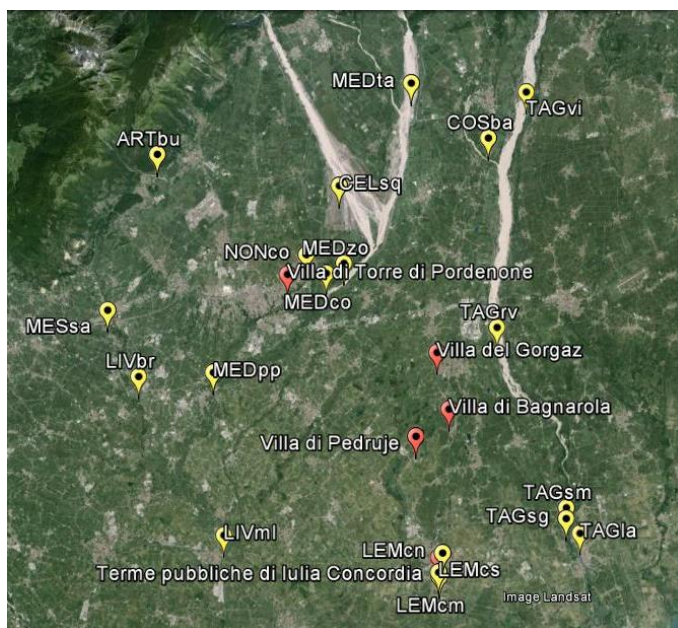


Figura 52: cartina con collocazione dei punti di prelievo delle sabbie dei fiumi e dei siti di provenienza dei campioni di intonaco [6s]

A Brugnera, a causa della difficoltà di accesso al fiume Livenza, il prelievo è stato effettuato in prossimità di un terreno in cui il fiume esonda, mentre tutti gli altri campioni sono stati raccolti a circa un metro dalla riva, e questo conferisce al campione una rappresentatività relativa.

5.1.1 Analisi DRIFTS

Da ciascun corso d'acqua si è prelevato un campione di sabbia di circa 100-500 g a una distanza di circa un metro dalla riva. Per un più preciso confronto con gli aggregati provenienti dalle malte queste sabbie sono state setacciate, sotto acqua corrente, tra 63 e 420 μm . Dopo questa operazione i campioni di Artugna, Cellina, Lemene, Livenza (Brugnera), Noncello, Meduna (Zoppola, Cordenons e Prata di Pordenone), Tagliamento (Rosa Vecchia, San Giorgio, San Mauretto e Latisana) sono stati trattati con acqua ossigenata per eliminare eventuali residui organici quali terra, frammenti vegetali, ...

La quantità di materiale raccolto ha permesso di effettuare tre campionamenti per ogni campione utilizzando il metodo della quartatura [20s]. Da questi sono stati prelevati 0,5 g frantumati e preparati secondo quanto descritto nel caso degli intonaci (composizione dei campioni in appendice 9.1.2) per l'acquisizione di tre distinti spettri DRIFT. La fig.53 mette a confronto gli spettri ottenuti dai tre campionamenti della sabbia del Tagliamento prelevato presso Latisana (TAGla). L'insieme completo degli spettri DRIFT registrati è stato raccolto in appendice 9.6.

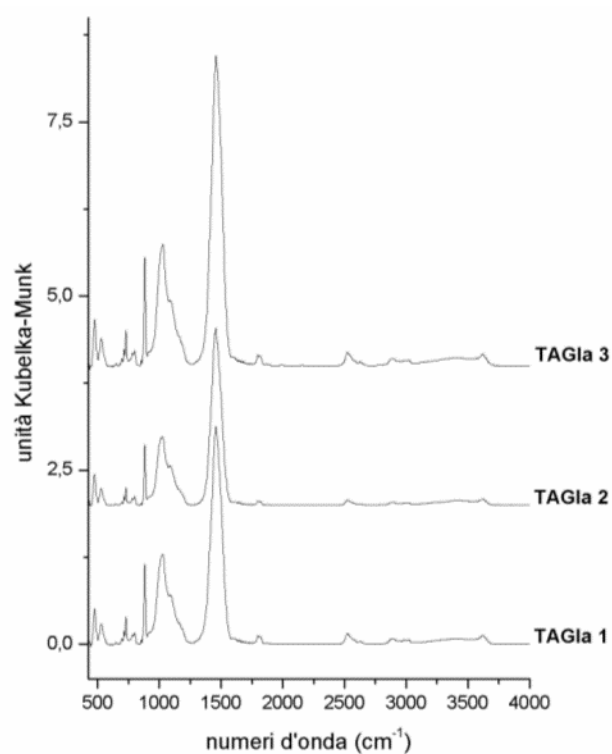


Figura 53: spettri corrispondenti alle tre campionature del campione TAGla, registrato tra 400 e 4000 cm^{-1} , risoluzione di 4 cm^{-1} , 500 scansioni ogni misura e corretto per la linea di base secondo l'algorithmo Rubberband su 200 punti

In fig.54 sono stati raccolti gli spettri ottenuti mediante media sui tre spettri di ogni campione.

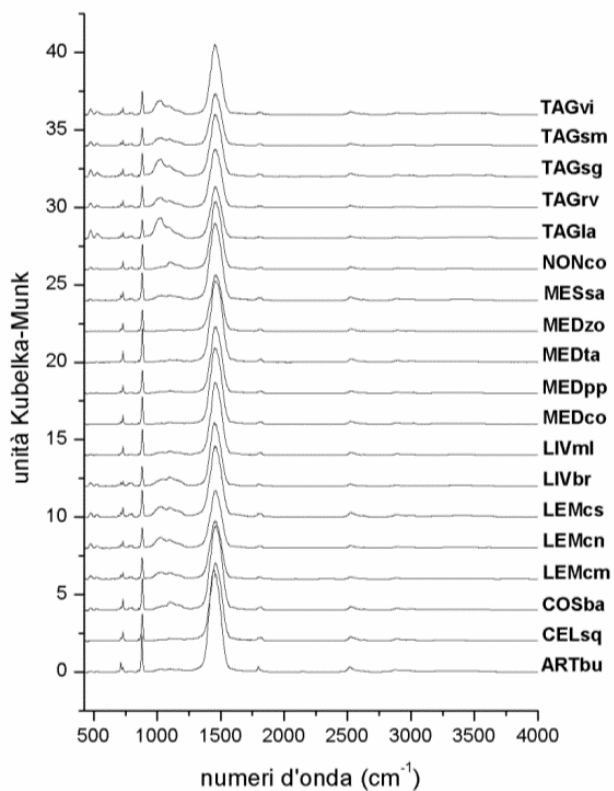


Figura 54: spettri DRIFT dei campioni di fiumi

L'aspetto di questi spettri è simile a quello degli aggregati degli intonaci, con la componente carbonatica prevalente e un contributo dato dai silicati più variabile. A titolo esemplificativo viene mostrato lo spettro del campione TAGsg dove sono evidenziati i principali contributi (fig.55) qualitativamente coincidenti con quelli già visti nel caso degli aggregati ricavati dagli intonaci (si veda il paragrafo 4.2.4, fig.22).

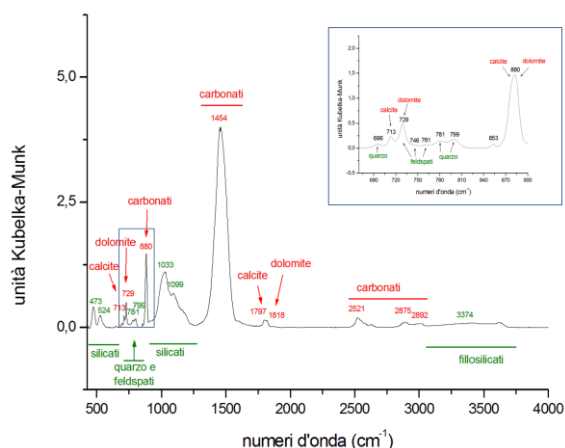


Figura 55: spettro di esempio del campione TAGsg

Anche questi campioni sono stati sottoposti alle stesse analisi a cui sono state sottoposte le sabbie ricavate dagli intonaci. In particolare dalle deconvoluzioni tra 670 e 830 cm^{-1} (vedi appendice 9.2.2) sono stati ricavati i valori ID, IQ e dal calcolo dell'area delle bande più intense di carbonati e silicati l'indice ICS come riportato nella tabella seguente. L'errore sui dati in tabella 8 è stato calcolato come semidispersione massima tra i valori ottenuti nei tre spettri misurati per ogni campione.

Tabella 8: valori degli indici ID, IQ, ICS

Campione	ID	IQ	ICS
ARTbu	35 ± 1	9 ± 2	95 ± 1
CElsq	79 ± 1	4 ± 1	95 ± 1
COSba	83 ± 2	35 ± 1	90 ± 1
LEMcm	69 ± 4	39 ± 3	84 ± 2
LEMcn	73,7 ± 0,4	45 ± 2	78 ± 2
LEMcs	74 ± 1	43 ± 1	80 ± 1
LIVbr	64 ± 1	67 ± 4	77 ± 1
LIVml	83 ± 1	21 ± 4	92.0 ± 0.4

MEDco	81 ± 1	5 ± 2	97 ± 1
MEDpp	83 ± 2	12 ± 2	95 ± 1
MEDta	88,0 ± 0,3	4,0 ± 0,1	95,8 ± 0,4
MEDzo	82 ± 1	4 ± 2	96 ± 1
MESsa	69 ± 1	28 ± 4	89 ± 1
NONco	86 ± 1	36 ± 1	89 ± 1
TAGla	75 ± 1	49 ± 2	66 ± 1
TAGsg	75 ± 2	43 ± 2	76 ± 1
TAGsm	71 ± 1	42 ± 4	81 ± 1
TAGrv	74 ± 1	38 ± 1	81 ± 1
TAGvi	76 ± 1	35 ± 1	77 ± 2

Dai valori trovati per l'indice di dolomiticità si può osservare che questo è più alto (79-88) nei fiumi che si trovano in alta pianura (Cellina, Cosa, Meduna e Noncello) a eccezione dell'Artugna che presenta un valore anomalmente basso. I rimanenti fiumi, Lemene, Meschio e Tagliamento, situati nell'area di bassa pianura, mostrano valori inferiori (64-76). Interessante è il caso del Livenza i cui due campioni presentano valori distanti tra loro: il campione di Brugnera ha ID=64, in linea con i valori dei fiumi di bassa pianura, mentre il campione proveniente da Motta di Livenza ha ID=83 molto vicino ai valori del Meduna, che confluisce nel Livenza poco a nord. Per quanto riguarda l'indice IQ questo risulta particolarmente basso nei fiumi situati poco più a nord (Artugna, Cellina e il Meduna); per i rimanenti fiumi il contenuto in quarzo ha un andamento abbastanza irregolare. Il rapporto tra carbonati e silicati conferma questa tendenza risultando massimo per Artugna, Cellina, Meduna e il Livenza di Motta di Livenza.

Per Tagliamento e Livenza è possibile il confronto con dati di letteratura [44] che riportano per ID i valori di 69 (Latisana) e 86 (Meduna di Livenza) ottenuti da dati diffrattometrici misurando la frazione di sabbia compresa tra 2 e 0,03 mm. Il valore di ID di tabella 8 corrispondente al Tagliamento (Latisana) risulta di 65 e quello del Livenza di 83 (dato relativo a Motta di Livenza, situato vicino a Meduna di Livenza). Per un confronto sulla determinazione del tenore in quarzo, dai dati riportati sempre in [44] ottenuti tramite conteggi per punti su sezione sottile è possibile ricavare un rapporto tra gli indici IQ dei due siti pari a 3, mentre dai relativi valori di tabella 8 tale rapporto risulta pari a 2.

5.1.2 Analisi IBIL

Per quanto riguarda le analisi IBIL, a causa della ridotta disponibilità dello strumento è stato privilegiato lo studio degli intonaci; di conseguenza è stato analizzato un sottoinsieme di campioni (CELSq, COSba, MEDta, MESsa, TAGla, TAGrv, TAGsm e TAGvi) i cui spettri (normalizzati al valore massimo) sono riportati in fig.56.

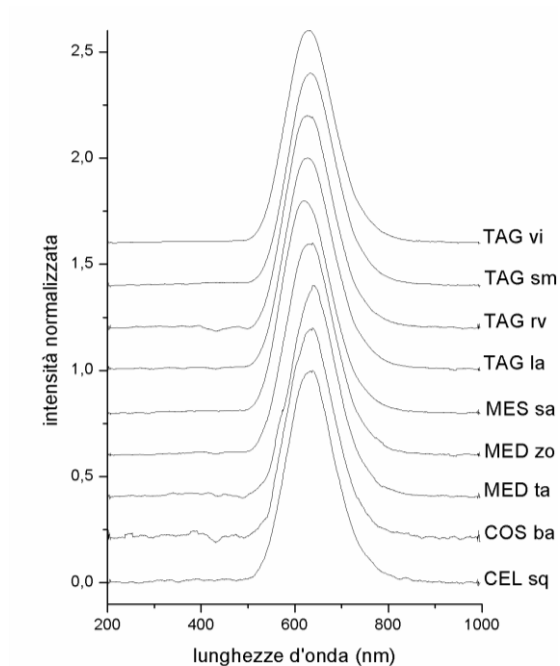


Figura 56: spettri IBIL normalizzati di alcuni fiumi

Gli spettri dei fiumi, analogamente a quanto visto per quelli degli intonaci, sono dominati da un picco principale a circa 610-650 nm all'interno della zona UV-Visibile attribuibile ai carbonati.

Anche questi spettri sono stati sottoposti a interpolazione con un fit tramite gaussiana (vedi appendice 9.3.2) e anche in questo caso i centri di banda ottenuti sono stati confrontati con i valori ID calcolati con la deconvoluzione degli spettri DRIFT come si può vedere in fig.57 che riporta anche le corrispondenti barre di errore.

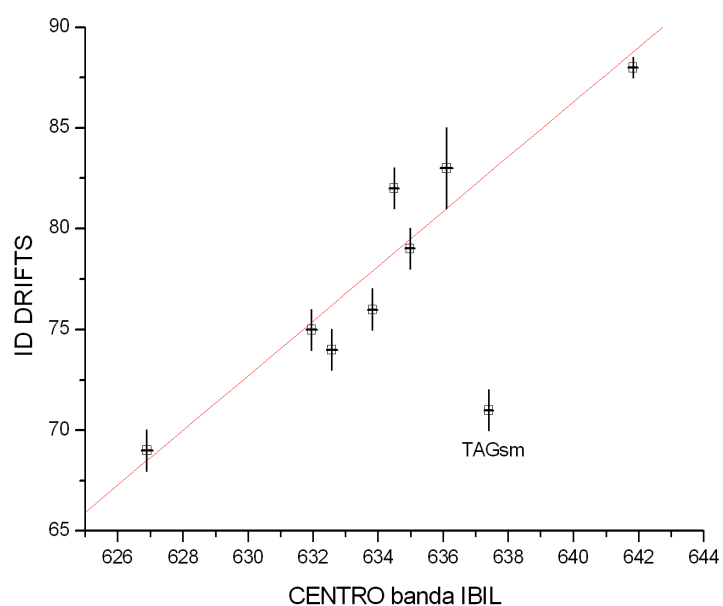


Figura 57: correlazione tra centro interpolato delle bande IBIL e valore ID determinato dagli spettri DRIFT. In rosso il fit lineare dei dati con esclusione del punto corrispondente a TAGsm

In questo caso la proporzionalità diretta tra centro di banda IBIL e ID risulta evidente, come ci si può aspettare dal momento che nei fiumi non sono presenti gli alluminosilicati di calcio come è stato riscontrato invece nel caso di intonaci e leganti. Trascurando il punto rappresentativo del campione TAGsm che si discosta dall'andamento generale, l'interpolazione lineare dei punti (Origin versione 6.0 della Microcal Software) fornisce una retta con coefficiente angolare pari a 1,36 (errore 0,18 pari al 13,2%) e intercetta -782,5 (errore 114,0 pari al 14,6%) con coefficiente di correlazione di 0,95122.

5.1.3 Analisi XRD

Anche le analisi diffrattometriche (fig.58), per questioni di disponibilità dello strumento, sono state condotte su un numero limitato di campioni (NONco, LEMcs, TAGsg e TAGsm).

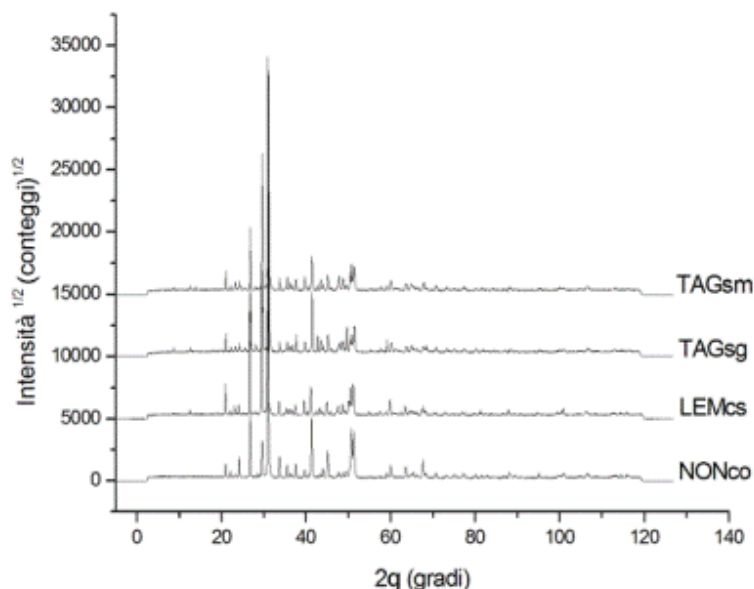


Figura 58: diffrattogrammi dei campioni prelevati dai fiumi

L'analisi condotta con il programma MAUD (vedi appendice 9.4.2) ha evidenziato l'assenza di segnali di feldspati potassici, mentre nel LEMcs è stato trovato periclasio (MgO) come mostrato in tabella 9.

Tabella 9: percentuali in peso delle fasi trovate nei campioni

Campione	D	C	Q	O	A	M	Al	P	E	At	Tot
LEMcs	67,5	17,1	9,7	0	0	0	0	1,5	2	2,2	100
NONco	82,1	8,3	8,8	0	0	0	0	0	0	0,8	100
TAGsg	60,4	12,8	7	0	0	0	0	0	13,5	6,2	99,9
TAGsm	65	27,2	7,8	0	0	0	0	0	0	0	100

Anche in questo caso sono stati stimati in base alle percentuali trovate i parametri ID, IQ e ICS che sono confrontati con le determinazioni per via spettroscopica in tabella 10.

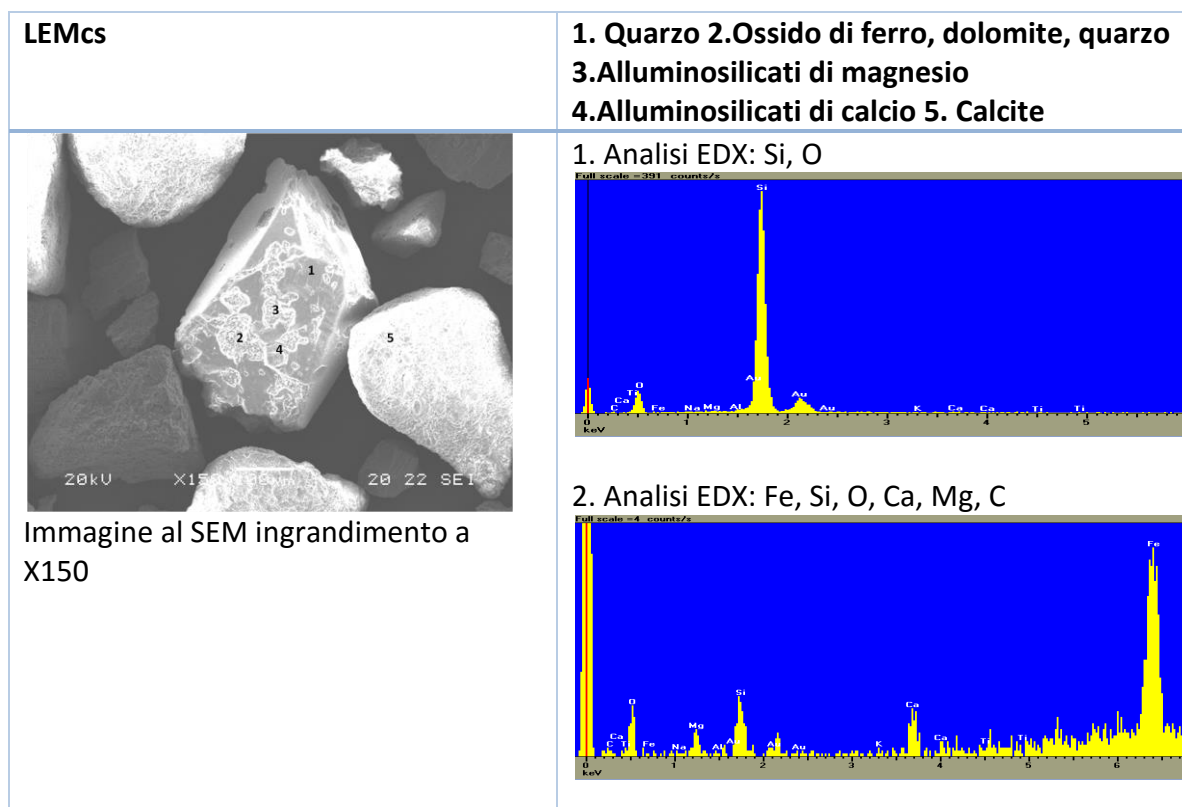
Tabella 10: confronto tra i valori ID, IQ e ICS ottenuti dai dati XRD e da quelli di spettroscopia DRIFT

Campione	ID		IQ		ICS	
	XRD	DRIFTS	XRD	DRIFTS	XRD	DRIFTS
LEMcs	80	75	85	80	10	43
NONco	91	85	90	88	9	35
TAGsg	83	72	73	72	9	45
TAGsm	70	70	92	70	8	39

I dati ottenuti non mostrano particolare accordo, soprattutto nel caso di IQ.

5.1.4 Analisi SEM/EDX

Le osservazioni condotte al SEM hanno evidenziato la stessa composizione degli aggregati ricavati dagli intonaci, come si può vedere nelle seguenti figg.59-60 (altre sono riportate in appendice 9.5.2).



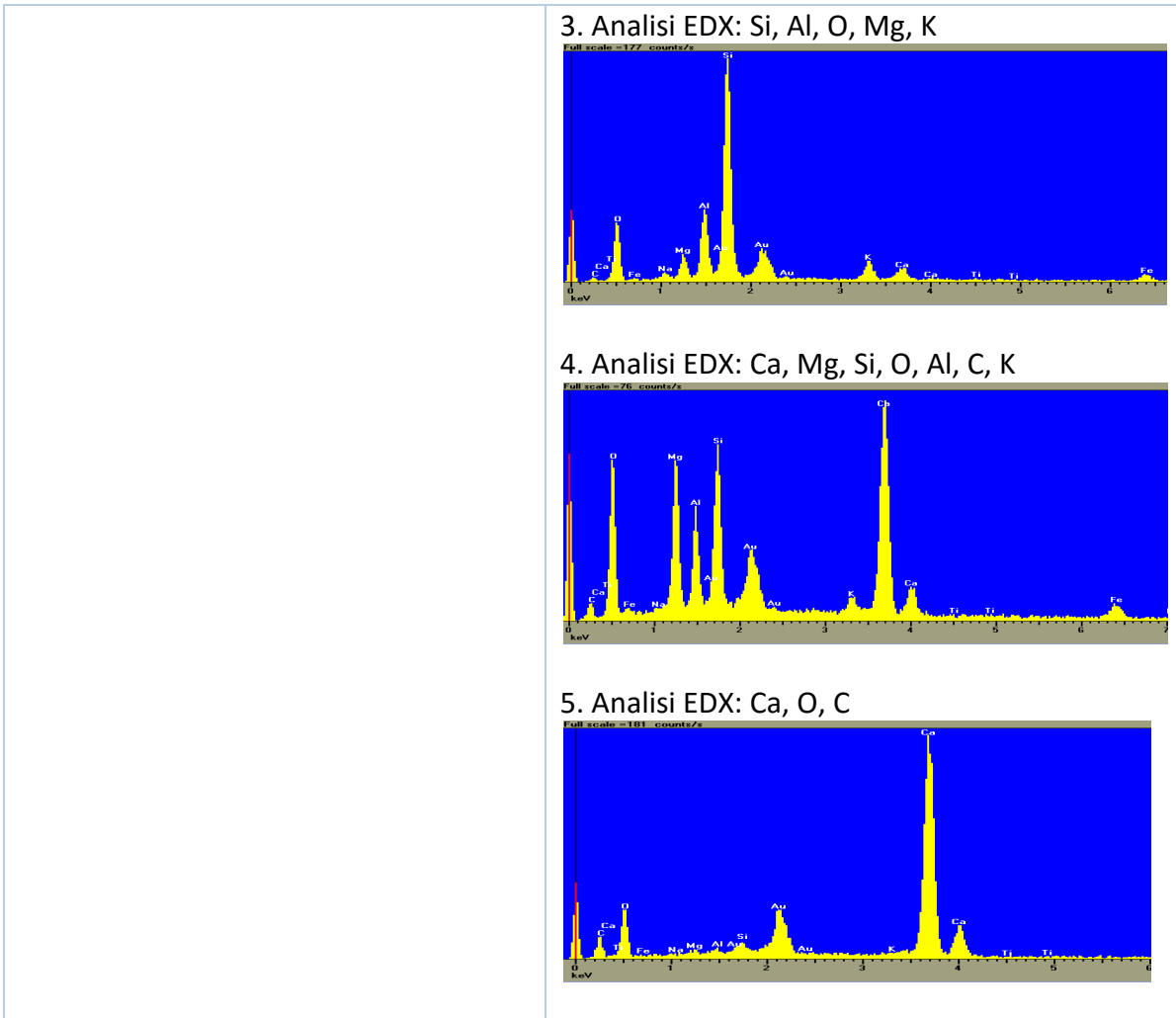
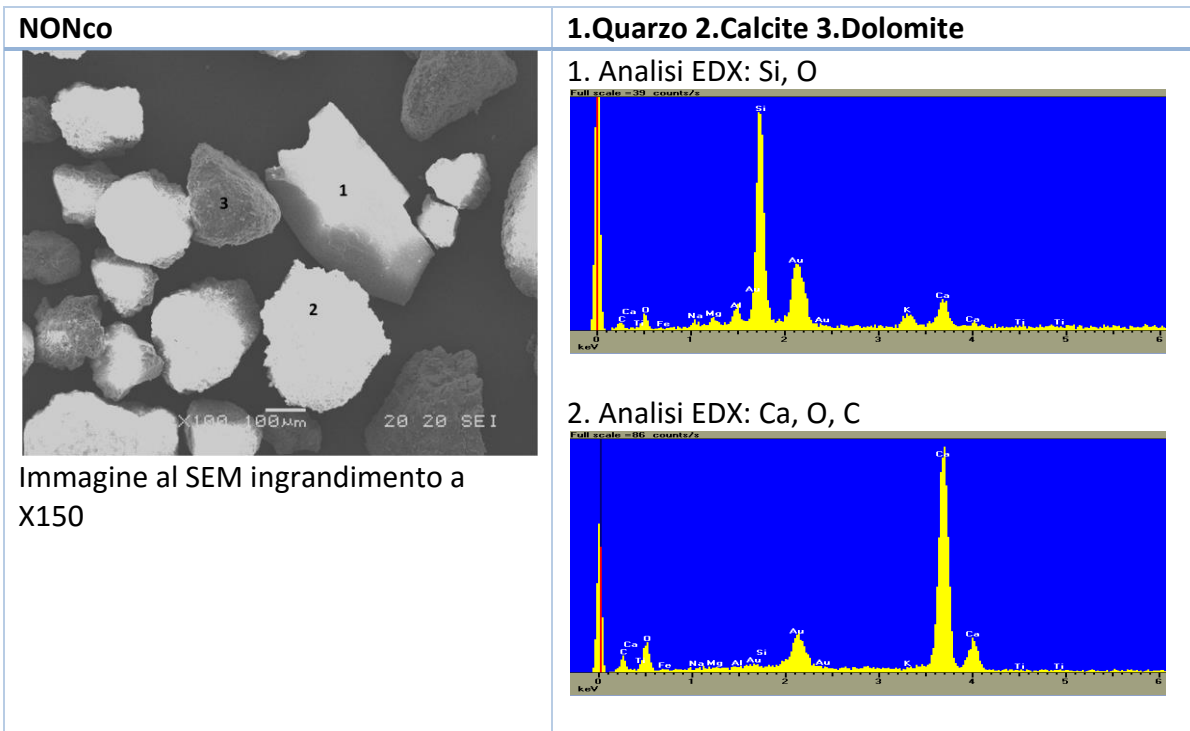


Figura 59: immagini al SEM e analisi EDX di LEMcs



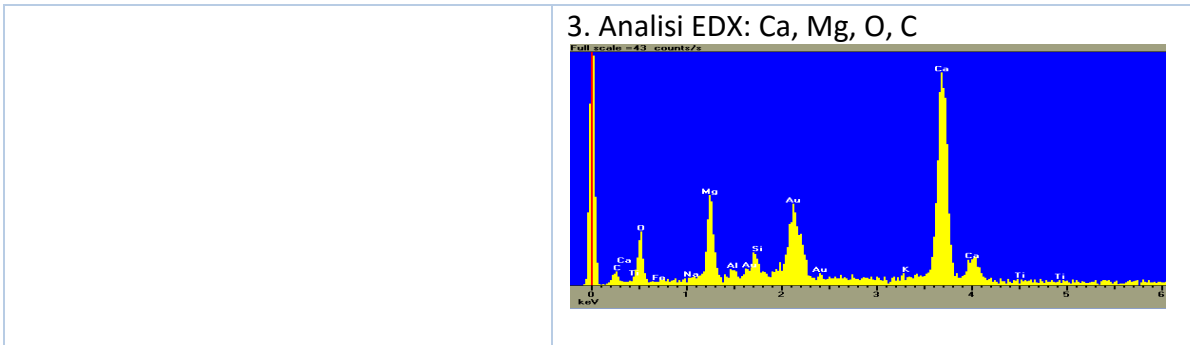


Figura 60: immagini al SEM e analisi EDX di NONco

5.2 Confronto semi-quantitativo

Per valutare la compatibilità tra le sabbie dei fiumi indagati come possibili fonti di approvvigionamento e la componente aggregata degli intonaci provenienti dalle cinque Domus romane studiate, si sono confrontati i valori ottenuti per i parametri ID, IQ, ICS. A questo scopo in figg.61-63 sono rappresentati insieme i valori relativi ai campioni di aggregato (in rosso) e quelli dei fiumi (in nero) con le relative barre di errore.

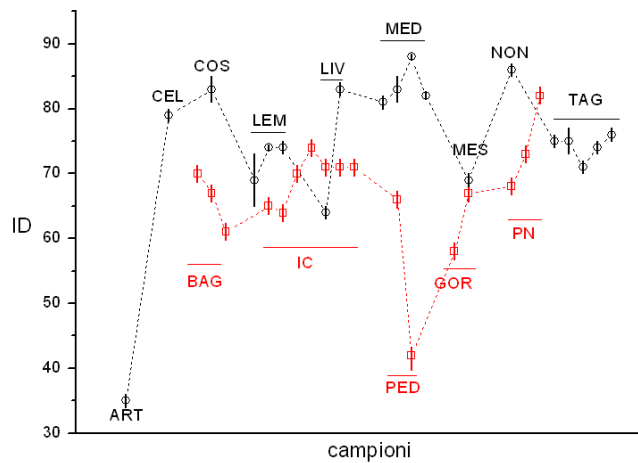


Figura 61: confronto tra i valori ID di intonaci e fiumi

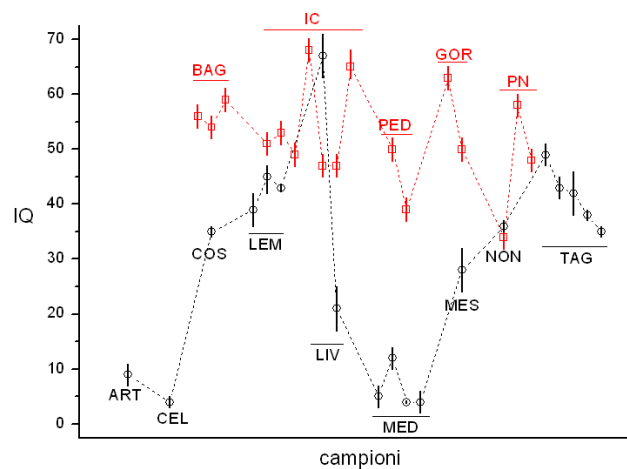


Figura 62: confronto tra i valori IQ di intonaci e fiumi

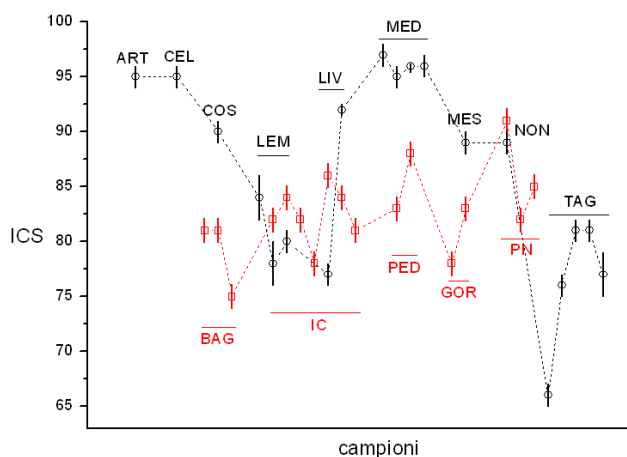


Figura 63: confronto tra i valori ICS di intonaci e fiumi

Come visto precedentemente tutti i valori di ID relativi agli aggregati, a eccezione del campione PEDb, cadono in una fascia con valori compresi tra 58 e 73 all'interno della quale rientrano anche i valori dei fiumi Lemene e Tagliamento. Solo un campione di Pordenone, PN7, presenta un valore più alto (82) e vicino a quello dei fiumi Noncello, Meduna, Cosa e Livenza (Motta di Livenza).

I valori di IQ oscillano tra 34 e 68, intervallo in cui si trovano anche i punti dei fiumi Cosa, Lemene, Livenza (Brugnera), Noncello e Tagliamento.

Anche con i valori di ICS si osserva la somiglianza degli aggregati con le sabbie dei fiumi Lemene e Tagliamento, a eccezione del campione PN2 il cui valore è vicino a quelli di Noncello, Meschio, Livenza (Motta di Livenza) e Cosa.

Prendendo in considerazione quanto appena visto si può affermare che in base ai valori di ID, IC e ICS tutti gli intonaci risultano compatibili con le sabbie di Lemene e Tagliamento, mentre quelli di Pordenone i cui valori si avvicinano di più a quelle dei fiumi rimanenti.

Pertanto si è deciso di effettuare un ulteriore confronto tra gli aggregati ricavati dagli intonaci e le sabbie dei fiumi utilizzando tecniche chemiometriche che permettono di eseguire comparazioni per analogie invece che per identità.

5.3 Confronto chemiometrico

5.3.1 Cenni teorici

L'analisi delle componenti principali (PCA, Principal Component Analysis) è una tecnica di analisi multivariata che consente di estrarre le informazioni di una serie di dati sperimentali organizzati in una matrice. La PCA scompone la matrice in nuove variabili, chiamate componenti principali, date da combinazioni lineari delle variabili originali e la cui caratteristica principale è quella di essere tra loro ortogonali. L'assunzione fondamentale è che i sistemi descritti in base a queste variabili possono essere considerati fundamentalmente "simili" o di "diversità limitata" quando presentano valori vicini. La PCA condotta con un numero adeguato di componenti, riduce drasticamente la

dimensionalità del modello e permette di valutare in modo efficace le caratteristiche più importanti del sistema studiato

L'analisi delle componenti principali fornisce la possibilità di rappresentare graficamente i dati tramite gli scores plot e i loading plot. Il grafico degli scores plot, o diagramma di dispersione dei campioni, consente di analizzare il comportamento degli oggetti nelle diverse componenti principali, evidenziando eventuali raggruppamenti di oggetti simili (cluster) e la presenza di outliers (punti che non vengono rappresentati correttamente nell'analisi). Il grafico dei loading plot, o diagramma di dispersione delle variabili sulle componenti principali, permette di analizzare il ruolo di ciascuna variabile esaminata nelle diverse componenti principali, le loro correlazioni dirette e inverse e la loro importanza relativa [45, 46].

5.3.2 Lo spettro di varianza

Per il confronto chemiometrico si è ripreso quanto già proposto in un caso analogo [15] sottoponendo a PCA dapprima gli spettri DRIFT delle sabbie dei fiumi, con l'obiettivo di individuare sia gli intervalli spettrali sia le componenti principali che meglio permettono di metterne in evidenza le diverse caratteristiche. In un secondo tempo negli scores plot risultati più efficaci per la caratterizzazione degli spettri dei fiumi sono stati inseriti anche i punti rappresentativi degli spettri degli intonaci e l'affinità di questi con i primi è stata valutata. I calcoli sono stati eseguiti con il programma Simca-P versione 8.0 della Umetrics AB.

Per individuare gli intervalli spettrali significativi da utilizzare nella PCA è stato ottenuto lo spettro di varianza [47] calcolando la varianza ad ogni numero d'onda dell'insieme di tutti gli spettri dei fiumi (per un totale di 57) secondo la formula:

$$\sigma^2 = (\sum (\text{intensità} - \text{intensità media})^2) / 57$$

Da questo calcolo sono stati esclusi i due fiumi Artugna e Cellina perché, in base a una valutazione preliminare, si è visto come questi presentassero caratteristiche molto diverse da quelle dei rimanenti che compromettono la capacità di discriminazione delle PCA. A titolo di esempio si riporta il seguente scores plot (fig.64) in cui i punti rappresentativi di questi due fiumi cadono molto lontani da quelli di tutti gli altri che risultano, di conseguenza, ammassati al centro del diagramma.

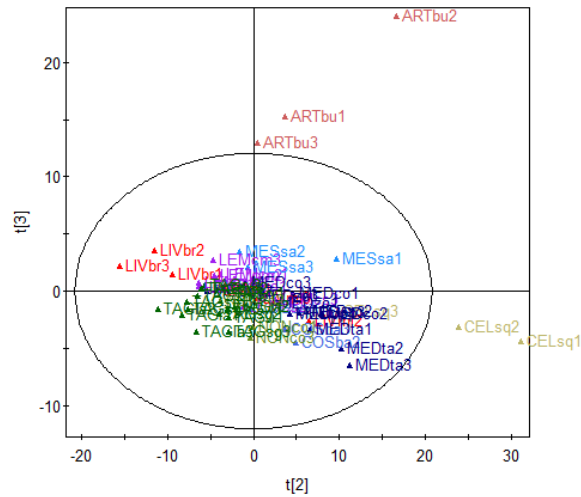


Figura 64: esempio di scores plot PC3 vs PC2 nell'intervallo 650-900 cm^{-1}

In fig.65 si riporta lo spettro di varianza ottenuto.

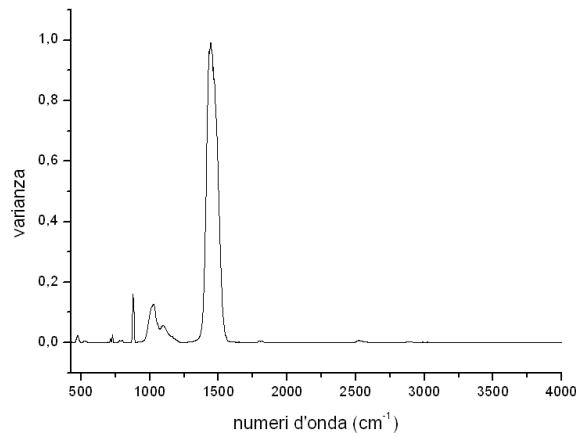


Figura 65: spettro di varianza nell'intervallo 450-4000 cm^{-1}

Da questa figura si osserva come l'andamento dello spettro di varianza riproduca le zone degli spettri dei fiumi dove il segnale è più intenso. In particolare si possono individuare quattro intervalli come riconducibili ai principali costituenti delle sabbie (fig.66).

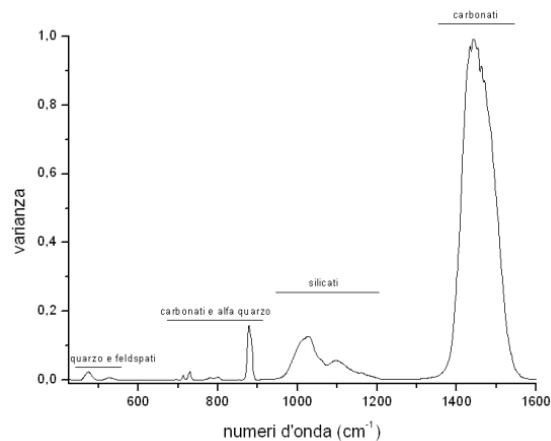


Figura 66: dettaglio dello spettro di varianza nell'intervallo in cui cadono le principali bande di assorbimento

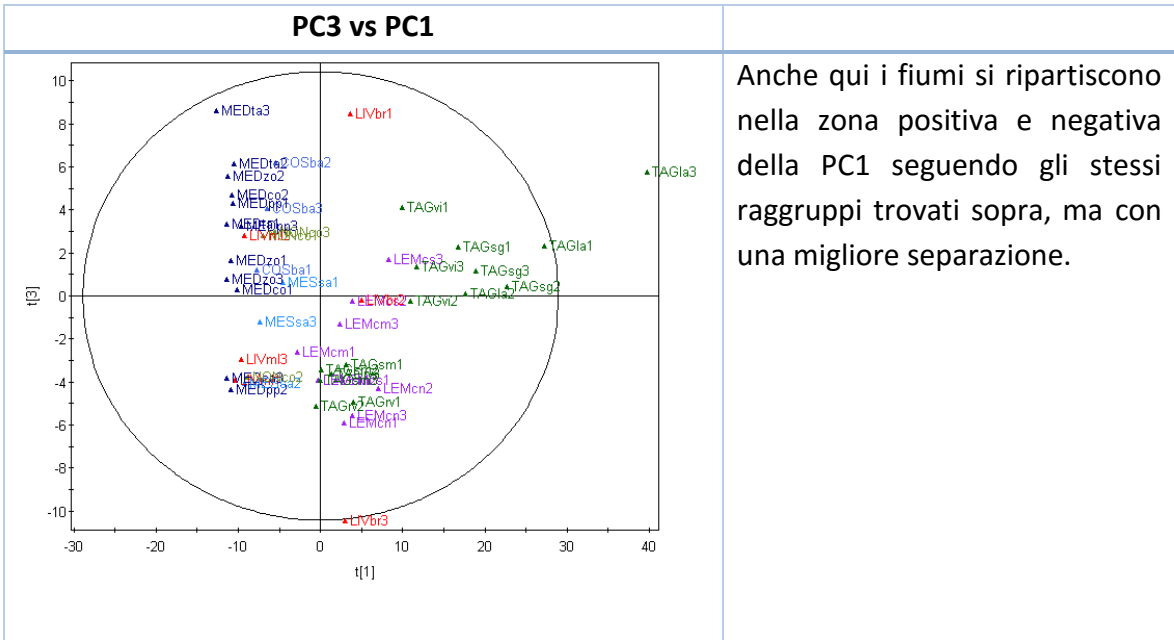
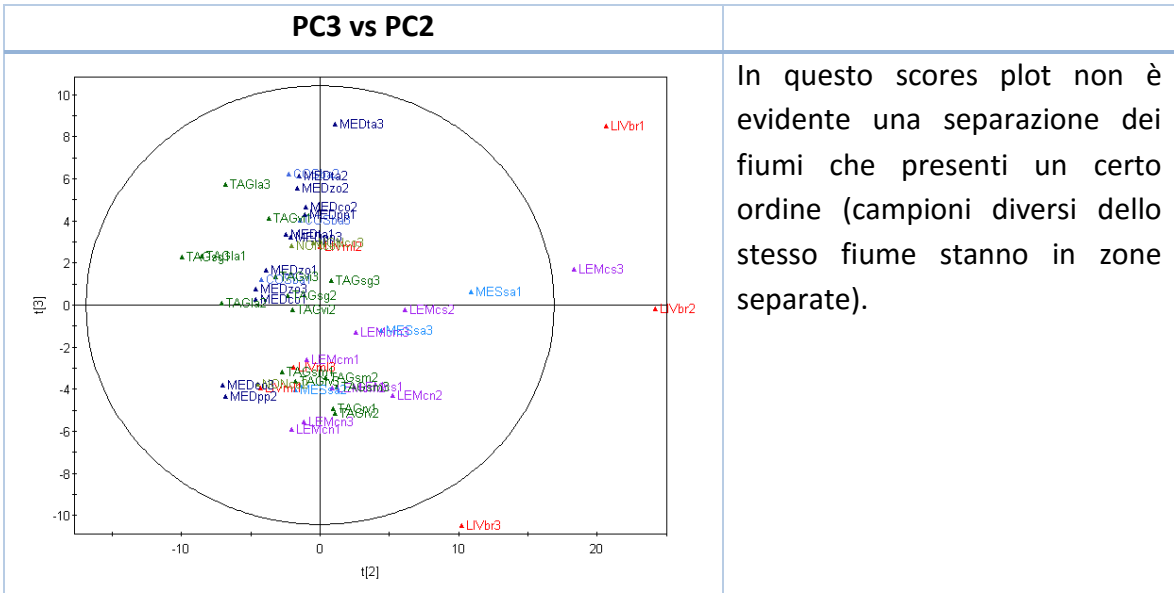


Tabella 13: scores plot PC3 vs PC2



Lo scores plot che meglio si presta all'analisi è quindi PC3 vs PC1. I loading plot delle componenti principali coinvolte sono riportati nelle tabelle 14 e 15.

Tabella 14: loading plot di PC1

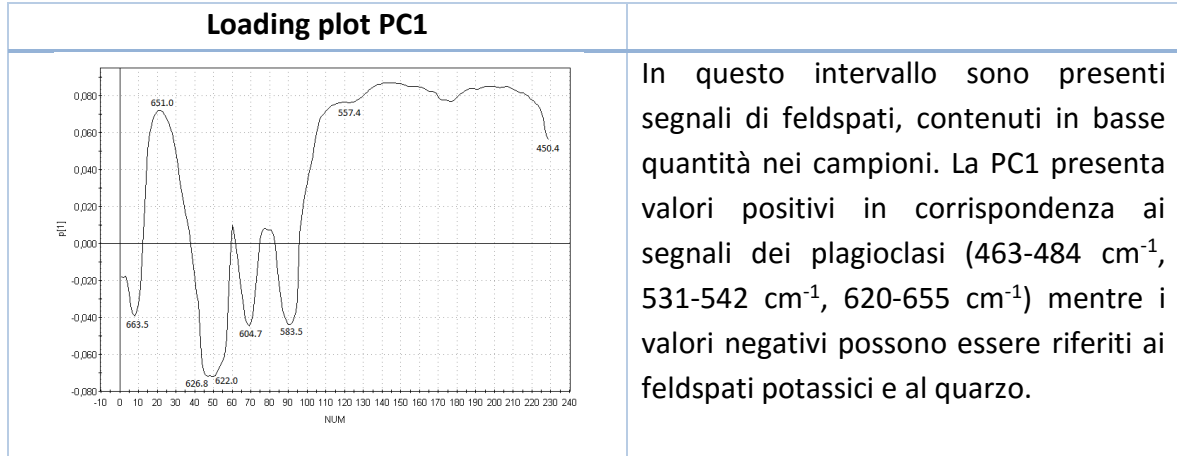
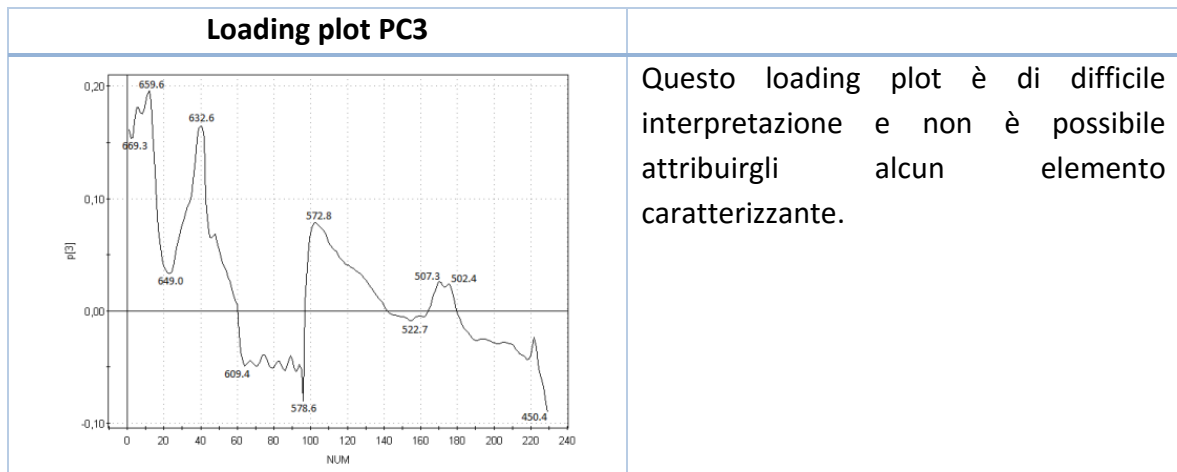


Tabella 15: loading plot di PC3



In base a quanto visto con l'analisi dei loading plot si può interpretare questa classificazione come legata alla quantità relativa di plagioclasti nei campioni. I punti che cadono a destra della linea centrale possono essere considerati rappresentativi dei campioni in cui è presente una maggiore quantità di plagioclasti.

Nel seguente, come negli altri scores plot che confrontano le caratteristiche degli intonaci con quelle dei fiumi, si è riscontrato come i punti rappresentativi di Livenza (Brugnera), Lemene e Tagliamento cadano vicini e si è deciso di evidenziare questo comportamento utilizzando per questi il colore violetto, rappresentando i rimanenti fiumi con il colore verde. Il fatto che Lemene e Tagliamento mostrino un comportamento simile può essere ricollegato all'ipotesi già accennata che il Lemene occupi ora l'antico ramo del Tagliamento denominato *Tiliaventum Maius*.

In questo piano gli aggregati ricavati dagli intonaci si posizionano rispetto ai fiumi come mostrato in fig.67.

Tabella 17: scores plot PC3 vs PC1

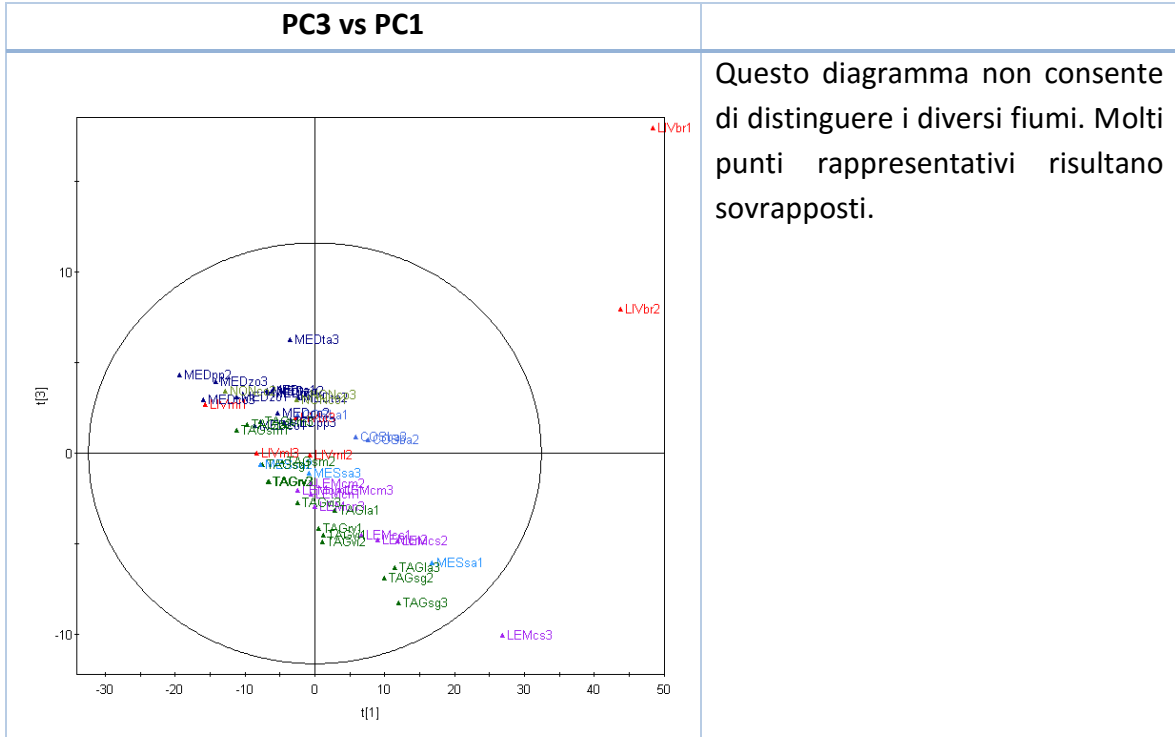
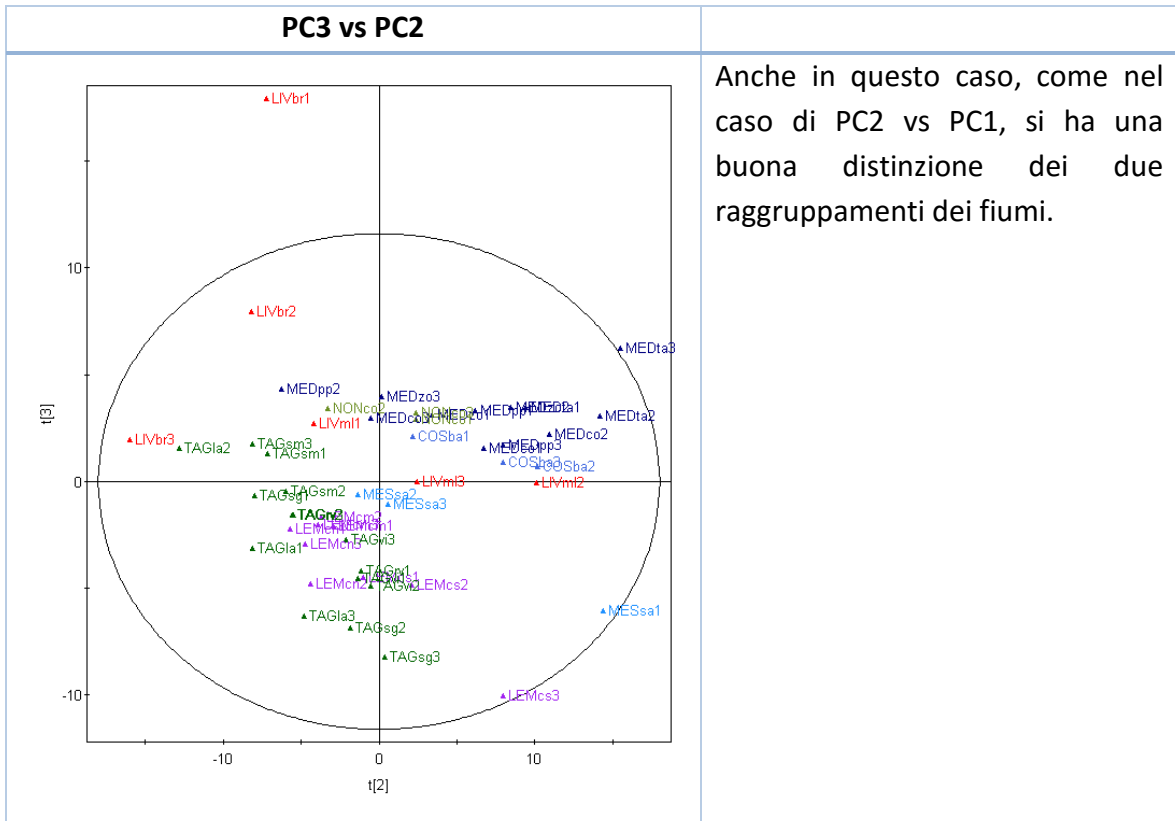


Tabella 18: scores plot PC3 vs PC2



In questo intervallo tutti gli intonaci, compresi i campioni di Pordenone, risultano simili ai fiumi Tagliamento, Lemene e Livenza (Motta di Livenza).

In base a quanto dedotto mediante i loading plot è possibile identificare l'angolo in basso a destra del diagramma come rappresentativo dei campioni contenenti la massima quantità di quarzo e quello in alto a sinistra come rappresentativo dei campioni contenenti il tenore massimo in carbonati, in particolare la dolomite. Effettivamente questo comportamento può essere verificato nei due diagrammi seguenti in cui si sono sostituiti alle etichette dei campioni i corrispondenti valori di ID e IQ determinati in precedenza mediante lo studio degli spettri DRIFT (figg.69-70).

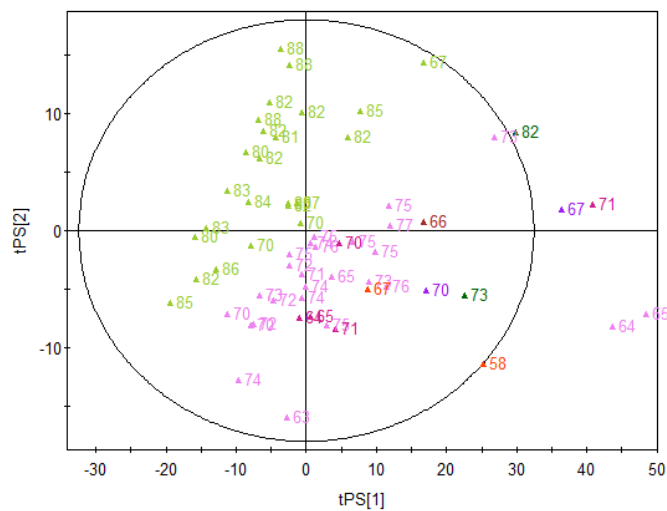


Figura 69: scores plot con campioni identificati dal relativo ID

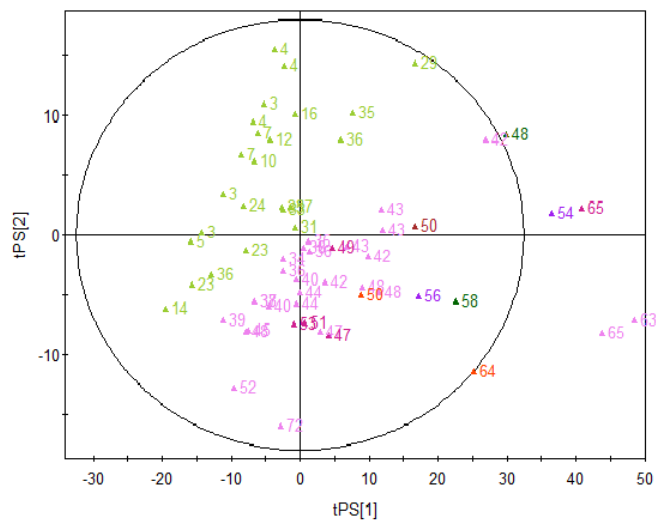


Figura 70: scores plot con campioni identificati dal relativo IQ

5.3.4 PCA nell'intervallo 900-1250 cm^{-1}

Nel terzo intervallo considerato sono presenti gli assorbimenti dovuti ai silicati.

Le prime tre componenti principali spiegano il 99,7% della varianza (PC1 74,4%, PC2 22,0% e PC3 3,3%).

I tre corrispondenti scores plot sono riportati nelle tabelle 21-23.

Tabella 21: scores plot PC2 vs PC1

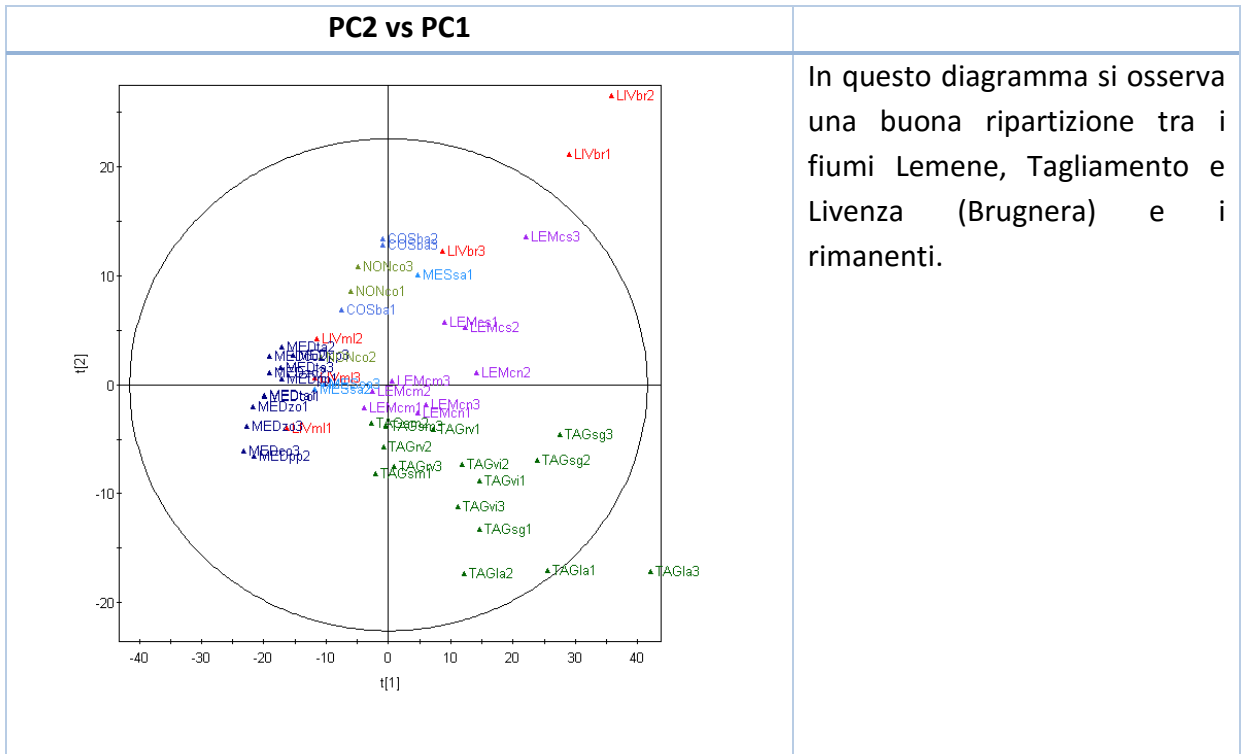
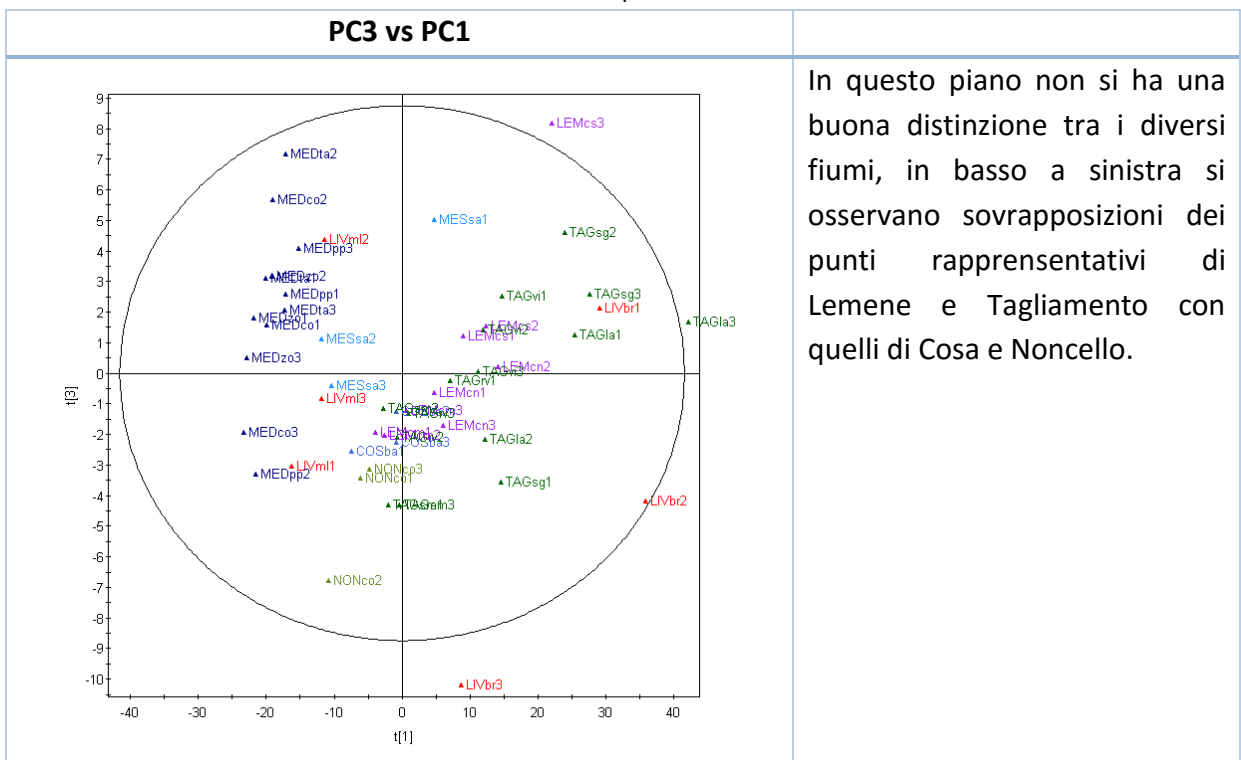


Tabella 22: scores plot PC3 vs PC1



In fig.71 si osserva il comportamento degli intonaci rispetto ai fiumi:

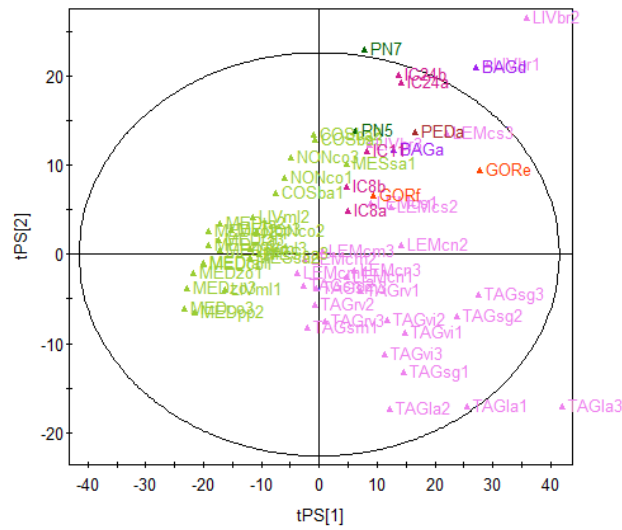


Figura 71: scores plot di fiumi e intonaci

In questo intervallo i campioni di Pordenone si collocano vicino ai punti rappresentativi dei fiumi Meduna, Meschio, Cosa, Noncello e Livenza (Motta di Livenza), mentre gli altri si collocano per la maggior parte in una zona intermedia tra i due fiumi.

Quanto visto attraverso i loading plot permette di identificare l'angolo in basso a destra del diagramma come rappresentativo dei campioni contenenti la massima quantità di feldspati e quello in alto a sinistra come rappresentativo dei campioni ricchi in quarzo (fig.72). Anche in questo caso è possibile verificare i diversi contenuti di quarzo sostituendo alle etichette dei campioni i corrispondenti valori di IQ ottenuti mediante analisi DRIFTS.

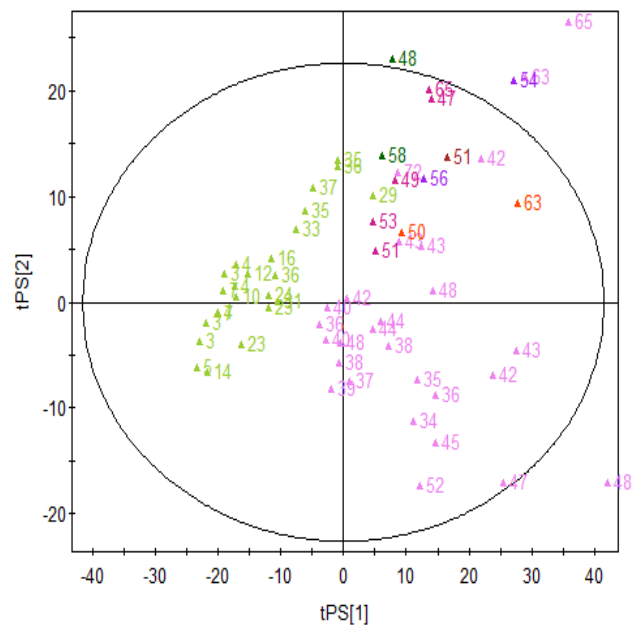


Figura 72: scores plot con campioni identificati dal relativo IQ

Per evidenziare il diverso tenore in feldspati (fig.73) si è invece utilizzata come etichetta un simbolo che descrivesse qualitativamente la loro presenza: con 0 i campioni che in fase di analisi di deconvoluzione non avevano mostrato la presenza dei picchi F2 e F3, con 1 quelli in cui si era riconosciuto il picco etichettato con F3 e con 2 quelli che presentavano entrambi i contributi. Il diagramma corrispondente è:

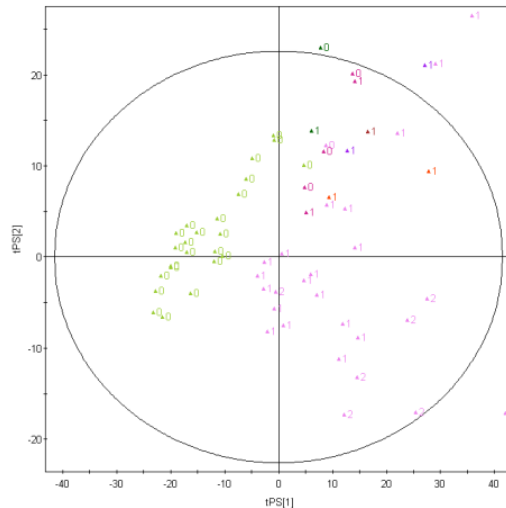


Figura 73: scores plot con campioni identificati dal relativo indicatore di feldspati

5.3.6 PCA nell'intervallo 900-1600 cm^{-1}

Come ultimo intervallo da analizzare si è scelto di ampliare l'intervallo precedente fino a includere l'intenso picco dei carbonati intorno a 1450 cm^{-1} con l'obiettivo di vedere se il differente contenuto relativo di questi due componenti fosse efficace per la discriminazione.

Le prime cinque componenti principali spiegano il 99,1% della varianza (PC1 48,8%, PC2 37,9%, PC3 6,1%, PC4 5,0% e PC5 1,2%).

I diagrammi analizzati, mostrati nelle tabelle 26-28, sono quelli che combinano insieme le prime tre componenti principali.

Tabella 26: scores plot PC2 vs PC1

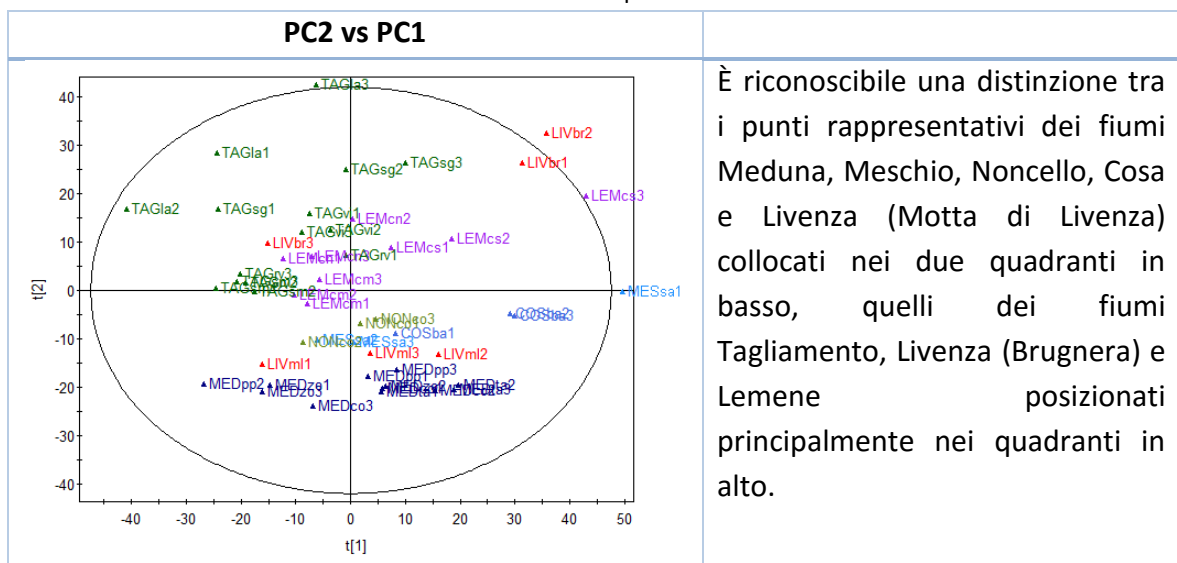


Tabella 27: scores plot PC3 vs PC1

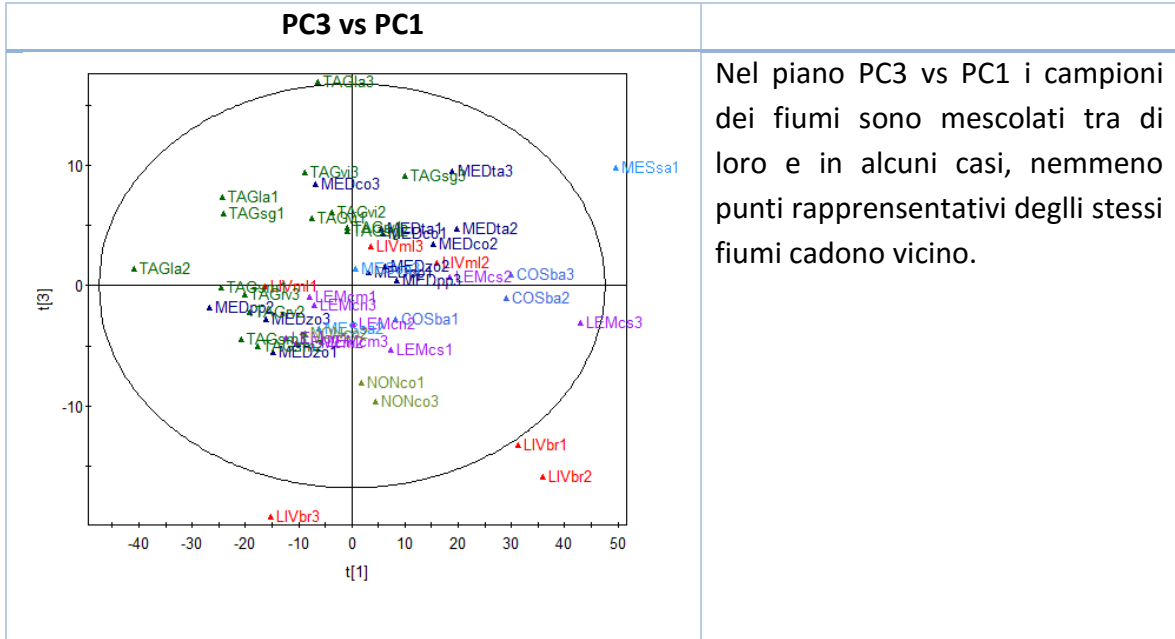
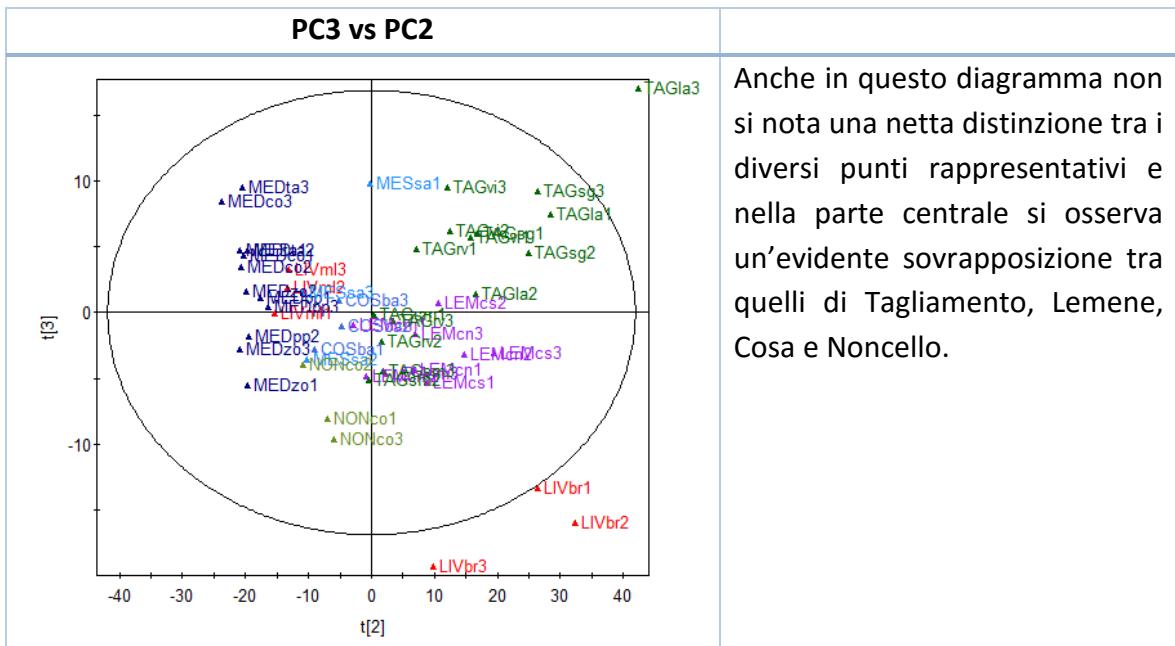


Tabella 28: scores plot PC3 vs PC2

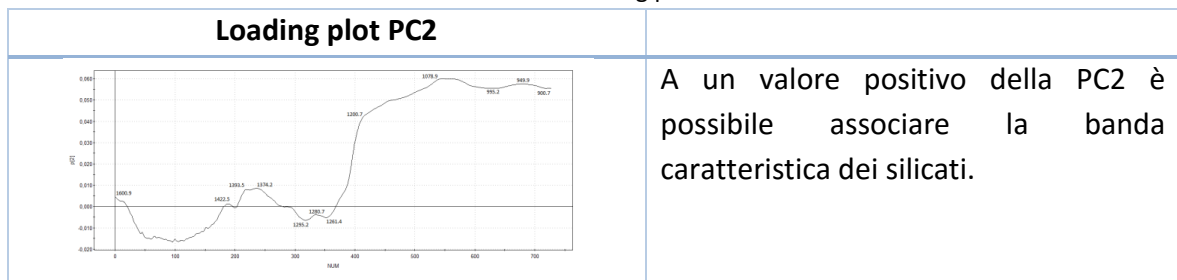


È stato quindi scelto il diagramma PC2 vs PC1 e ne sono stati studiati i corrispondenti loading plot, riportati nelle tabelle 29 e 30.

Tabella 29: loading plot di PC1



Tabella 30: loading plot di PC2



In fig.74 si osserva il comportamento degli intonaci rispetto ai fiumi:

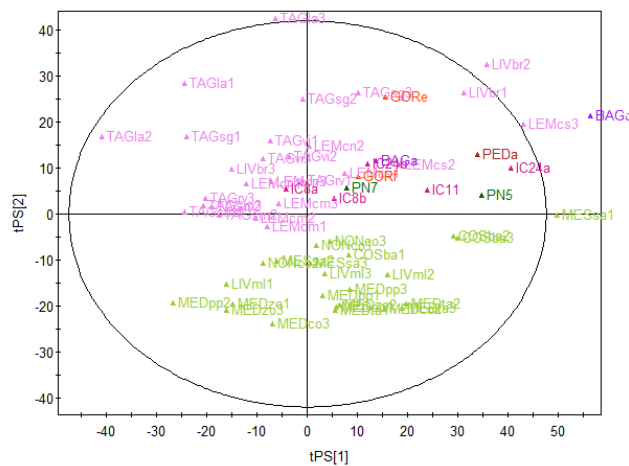


Figura 74: scores plot con intonaci e fiumi

In questo intervallo tutti gli intonaci si posizionano vicino ai punti rappresentativi dei fiumi Tagliamento e Lemene e i campioni di Pordenone si collocano sul confine tra i due gruppi di fiumi.

In base alle caratteristiche spettrali associate alle componenti principali attraverso l'analisi dei loading plot è possibile associare al quadrante in basso a destra valori elevati di carbonati e a quello in alto a sinistra valori elevati di silicati, cosicché sostituendo alle etichette dei campioni i corrispondenti valori trovati per l'indice ICS ci si aspetta di trovare

nel diagramma PC2 vs PC1 un valore che aumenta scendendo lungo la diagonale; tale comportamento è evidenziato in fig.75.

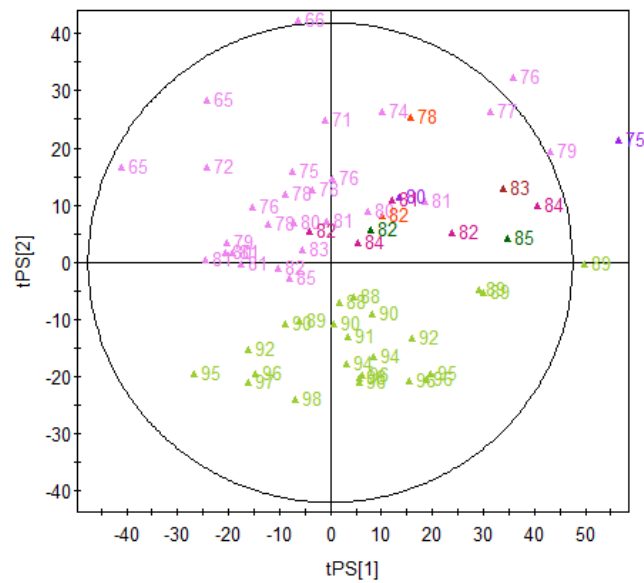


Figura 75: scores plot con campioni identificati dal relativo ICS

L'analisi chemiometrica consente quindi di distinguere i fiumi in due gruppi, uno che comprende i Cosa, Noncello, Meduna, Meschio e Livenza (Motta di Livenza) e l'altro con Lemene, Tagliamento e Livenza (Brugnera). L'analogia del comportamento di Lemene e Tagliamento può essere ricondotta all'ipotesi che il Lemene occupi ora un antico ramo del Tagliamento. Negli intervalli relativi agli assorbimenti dei carbonati tutti gli intonaci cadono vicino ai fiumi Lemene e Tagliamento, mentre negli intervalli in cui cadono assorbimenti relativi ai silicati, i campioni di Pordenone si separano dagli altri campioni di intonaco andando a posizionarsi nell'area dei fiumi Meduna, Meschio, Cosa, Noncello e Livenza (Motta di Livenza).

6. CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

In questa tesi sono state utilizzate tecniche spettroscopiche per studiare quattordici frammenti di intonaco provenienti da quattro ville e da un complesso termale di epoca romana compresa tra il I e IV sec. d.C., appartenenti alla X Regio e compresi tra i fiumi Livenza e Tagliamento.

Si è presa in considerazione la struttura a strati degli intonaci e da quello più interno si è ricavata la componente aggregata di cui si è analizzata la frazione tra 420 e 63 μm e, per alcuni campioni, il legante. Di queste fasi è stato calcolato il rapporto ponderale e i valori trovati sono molto inferiori rispetto a quelli riportati nei testi romani e in recenti lavori di ricerca. Solo in due campioni sono stati ottenuti valori di circa 2, come riportato da Vitruvio nel "De Architectura" nel caso di malta preparate con sabbie di fiume.

Le osservazioni al microscopio ottico hanno mostrato che la sabbia utilizzata è in prevalenza moderatamente cernita con forme sub-arrotondate e arrotondate.

Misure di spettroscopia DRIFTS della componente aggregata hanno permesso di individuare in base ai numeri d'onda delle bande di assorbimento più intense i principali costituenti che sono risultati essere carbonati (in forma sia di calcite sia di dolomite) e in quantità molto minore silicati (quarzo e feldspati). In alcuni campioni è stata osservata, anche a occhio nudo, in aggiunta alla sabbia una componente di natura diversa che gli spettri DRIFT hanno confermato essere costituita da frammenti di calcite e cocciopesto. Per quanto riguarda i leganti i loro spettri DRIFT hanno mostrato come essi non siano costituiti solo da carbonati di magnesio e calcio, come ci si aspetterebbe dalla chiusura del ciclo della calce, ma anche da una frazione non trascurabile di alluminosilicati presumibilmente derivanti da reazioni chimiche tra la calce spenta e l'eventuale frazione argillosa presente. I risultati ottenuti tramite DRIFTS sono stati confermati da analisi XRD e SEM-EDX eseguite su alcuni campioni. Misure di luminescenza indotta da fascio ionico invece si sono dimostrate poco adatte per la caratterizzazione di questo tipo di materiale in quanto la loro sensibilità non ha permesso di rivelare le bande dovute ai diversi silicati.

La seconda parte di questa tesi è stata dedicata allo studio di sabbie provenienti da fiumi che scorrono all'interno dell'area considerata allo scopo di valutarne la compatibilità con le sabbie impiegate per la preparazione delle malte qui analizzate. Diciannove campioni di sedimenti fluviali sono stati indagati secondo le procedure seguite per gli intonaci.

Un primo confronto è stato realizzato con gli indici descrittivi della componente aggregata ID, IQ, ICS ottenuti mediante spettroscopia DRIFTS e rispettivamente legati ai tenori di calcite e dolomite, di quarzo rispetto ai carbonati e di carbonati rispetto ai silicati totali. Questi mostrano che le sabbie ottenute dagli intonaci appaiono compatibili con quelle dei fiumi Lemene e Tagliamento, a eccezione dei campioni di Pordenone per i quali la collocazione appare più incerta. Per questo motivo è stata utilizzata l'analisi chemiometrica che opera un confronto per analogia e non per identità.

Le analisi tramite componenti principali condotte in diversi intervalli spettrali hanno innanzitutto messo in evidenza una differenza sistematica tra le caratteristiche

presentate dai campioni di Lemene, Tagliamento e Livenza (Brugnera) e quelle dei rimanenti fiumi esaminati. La valutazione delle caratteristiche spettrali delle sabbie di intonaco negli scores plot più significativi degli spettri dei fiumi ha permesso di confermare quanto suggerito dall'analisi semi-quantitativa mostrando come i punti rappresentativi degli intonaci cadano vicini a quelli dei fiumi Tagliamento, Lemene e Livenza (Brugnera) a eccezione di quelli corrispondenti agli intonaci di Torre di Pordenone che cadono nell'area che comprende gli altri fiumi quando le componenti principali descrivono caratteristiche corrispondenti ai silicati e si pongono in prossimità della linea di confine quando il confronto è basato su caratteristiche legate ai carbonati.

I risultati ottenuti spingono a proseguire la ricerca estendendo questa analisi a un numero maggiore di intonaci e di campioni di sabbie fluviali. In particolare per questi ultimi sarebbe auspicabile un campionamento dell'area centrale del territorio considerato, anche se la morfologia del territorio della fascia delle risorgive dà origine a fiumi con sedimenti composti principalmente di argilla e limi, di difficile accesso per il campionamento e di poco probabile utilizzo a scopo edilizio.

Un altro risultato meritevole di approfondimento è l'estensione delle misure con luminescenza indotta da fascio ionico a un maggior numero di campioni di sabbie di fiume per verificare la validità generale della relazione lineare trovata tra l'indice di dolomiticità ID e il centro della banda dovuta ai carbonati.

7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

7.1 Bibliografia

- [1] M. De Franceschini, *Le ville romane della X Regio (Venetia et Histria)*, Editore "l'erma" di bretschnieder, Roma, 1998.
- [2] G.A. Mazzocchin, F. Agnoli, S. Mazzocchin, I. Colpo, *Analysis of pigments from Roman wall paintings found in Vicenza*, *Talanta*, 61, 2003, 565-572.
- [3] G.A. Mazzocchin, F. Agnoli, S. Mazzocchin, *Investigation of a Roman age "bulk pigment" found in Vicenza*, *Analytica Chimica Acta*, 475, 2003, 181-190.
- [4] G.A. Mazzocchin, D. Rudello, C. Bragato, F. Agnoli, *A short note on Egyptian blue*, *Journal of Cultural Heritage*, 5, 2004, 129-133.
- [5] G.A. Mazzocchin, F. Agnoli, M. Salvadori, *Analysis of Roman age wall paintings found in Pordenone, Trieste and Montegrotto*, *Talanta*, 64, 2004.
- [6] M. Del Favero, Tesi di laurea, relatore G.A. Mazzocchin, *Analisi di intonaci dipinti di epoca romana provenienti da una villa rustica del Gorgaz presso San Vito al Tagliamento*, Università Ca' Foscari di Venezia, 2004.
- [7] G.A. Mazzocchin, E.F. Orsega, P. Baraldi, P. Zannini, *Aragonite in Roman wall paintings of the VIII^a Regio, Aemilia, and X^a Regio, Venetia et Histria*, *Annali di Chimica*, 96, 2006.
- [8] G.A. Mazzocchin, M. Del Favero, G. Tasca *Analysis of pigments from roman wall paintings found in the "agro centuriato" of Julia Concordia*, *Annali di chimica*, 97, 2007.
- [9] G.A. Mazzocchin, D. Rudello, E. Murgia, *Analysis of Roman wall paintings found in Verona*, *Annali di Chimica*, 97, 2007.
- [10] G.A. Mazzocchin, P. Baraldi, C. Barbante, *Isotopic analysis of lead present in the cinnabar of Roman wall paintings from the Xth Regio "(Venetia et Histria)" by ICP-MS*, *Talanta*, 74, 2008, 690-693.
- [11] N. Schiavon, G.A. Mazzocchin, *The provenance of sand in mortars from Roman Villas in NE Italy: a chemical-mineralogical approach*, *The Open Mineralogy Journal*, 3, 2009, 32-39.
- [12] G.A. Mazzocchin, A. Vianello, S. Minghelli, D. Rudello, *Analysis of Roman Wall Paintings from the Thermae of "Iulia Concordia"*, *Archaeometry* 52, 4, 2010, 644-655.

- [13] S. Mazzocchin, G.A. Mazzocchin, D. Rudello, *Analisi dei pigmenti e degli strati preparatori di pitture parietali romane provenienti da Padova*, Archeologia Veneta, 2010.
- [14] L.M. Moretto, E.F. Orsega, G.A. Mazzocchin, *Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman green wall paintings*, Journal of Cultural Heritage, 12, 2011, 384-391.
- [15] A. De Lorenzi Pezzolo, G.A. Mazzocchin, *Spectroscopic-chemiometric study of sands in mortars on Xth-Regio Roman domus. A comparison with nearby rivers sediments*, Edizioni Ca' Foscari 1, 2013, 24-38.
- [16] E. Destefanis, G. Tasca e L. Villa, 2003, *Per una carta archeologica di Casarsa della Delizia, San Vito al Tagliamento e Sesto al Reghena*, in TASCIA G., *Giornata di studio sull'archeologia del medio e basso Tagliamento "in ricordo di Giuseppe Cordenons"*, Atti della giornata di studio (San Vito al Tagliamento, 14 marzo 1999), San Vito al Tagliamento, pg. 149-173.
- [17] F. Giuliani Cairoli, *L'edilizia nell'antichità*, Carocci editore, Roma, 2006.
- [18] U. Russo, Dispense del corso (Chimica e metallurgia per i Beni Culturali), Università degli studi di Padova, a.a. 2011-2012.
- [19] G. Forti, *Antiche ricette di pittura murale. Affresco, stereo cromia, calce, tempera, olio, encausto*. Cierre edizioni, Verona, 1989.
- [20] S. Santoro, *Pompei. Insula del Centenario (IX, 8) I. Indagini diagnostiche geofisiche e analisi archeometriche*, Alma Mater Studiorum – Università di Bologna Dipartimento di archeologia, Ante Quem, 2007.
- [21] S. Pavia, S. Caro, *An investigation of Roman mortar technology through the petrographic analysis of archaeological material*, Construction and Building Materials, 22, 2008, 1807-1811.
- [22] D. Miriello, D. Barca, A. Bloise, A. Ciarallo, G.M. Crisci, T. De Rose, C. Gattuso, F. Gazineo, M.F. La Russa, *Characterisation of archeological mortars from Pompeii (Campania, Italy) and identification of construction phases by compositional data analysis*, Journal of Archeological Science, 37, 2010, 2207-2223.
- [23] G. Marinucci, *Tecniche costruttive romane*, Gruppo Archeologico Romano, Roma, 1988.

- [24] H. Bearat, *Chemical and mineralogical analyses of Gallo-Roman wall painting from Dietikon, Switzerland*, *Archaeometry* 38, 1996, 81-95.
- [25] Colleparidi, *Dal calcestruzzo antico a quello moderno – Parte II – Il calcestruzzo romano*, *ENCO Journal* 43 (2008) 8-12.
- [26] P. Croce Da Villa, E. Di Filippo Balestrazzi, *Concordia Sagittaria Tremila anni di storia*, Esedra editrice, Padova, 2001.
- [27] A. Conte, M. Salvadori, C. Tirone *La Villa Romana di Torre di Pordenone. Tracce della residenza di un ricco dominus nella Cisalpina Orientale*, edizioni Quasar, Roma, 1999.
- [28] M. Buora, *La Villa Romana del Gorgaz presso San Vito al Tagliamento*, *Il Noncello*, 60, 1985, pg.63-103.
- [29] A.L. Velosa, J. Coroado, M.R. Veiga, F. Rocha, *Characterisation of Roman mortars from Coimbra with respect to their repair*, *Materials Characterization* 58, 2007, 1208-1216.
- [30] J. A. Reffner, P. A. Martoglio, “Uniting microscopy and spectroscopy” in H. J. Humecki Ed., “Practical guide to infrared microspectroscopy”, Marcel Dekker, New York, USA, 1995, 41-84.
- [31] M.P. Fuller, P. R. Griffiths, *Diffuse reflectance measurements by infrared Fourier Transform spectrometry*, *Analytical Chemistry*, 50, 1978.
- [32] A. De Lorenzi Pezzolo, *The shell seeker: what is the quantity of shell in the Lido di Venezia sand? A calibration DRIFTS experiment*, *Journal of Chemical Education*, 88, 2011, 1298-1303.
- [33] a cura di V.C. Farmer, *The infrared spectra of minerals*, Mineralogical Society, Londra, 1974.
- [34] E. Theodosoglou, A. Korones, T. Soldatos, T. Zorba, K.M. Paraskevopoulos, *Comparative Fourier transform infrared and X-ray powder diffraction analysis of naturally occurred k-feldspars*, *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 2010.
- [35] A. De Lorenzi Pezzolo, G. Valotto, A. Quaranta, *DRIFTS and IBIL spectroscopic characterization of coarse-grained river sediments*, sottomesso per la pubblicazione in *Spectrochimica Acta Part A*, 2016.

- [36] S. Kramar, V. Zalar, M. Urosevic, W. Körner, A. Mauko, B. Mirtič, J. Lux, A. Mladenovič, *Mineralogical and microstructural studies of mortars from the bath complex of the Roman villa rustica near Mošnje (Slovenia)*, materials characterization 62, 2011, 1042-1057.
- [37] E. Colombo, Tesi di dottorato, relatore E. Vittone, *Development of Ion Beam Analysis Techniques for material characterization*, Università di Torino, 2008.
- [38] K.G. Malmqvist, M. Elfman, G. Remond, C. Yang, *PIXE and ionoluminescence – A synergetic analytical combination*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 109/110, 1996, 227-233.
- [39] A. Gillhaus, D.K. Richter, J. Meijer, R.D. Neuser, A. Stephan, *Quantitative high resolution cathodoluminescence spectroscopy of diagenetic and hydrothermal dolomites*, Sedimentary Geology, 140, 2001, 191-199.
- [40] A. Quaranta, G. Valotto, A. De Lorenzi Pezzolo, G.A. Mazzocchin, *Ion Beam Induced Luminescence capabilities for the analysis of coarse-grained river sediments*, Spectrochimica Acta Part A, 121, 2014, 1-8.
- [41] N.V. Chukanov, *Infrared spectra of mineral species*, Editore Springer Science & Business Media, Dordrecht, 2014.
- [42] D. Damiani, E. Gliozzo, I. Memmi Turbanti, J. E. Spangenberg, *Pigments and plasters discovered in the house of diana (cosa, grosseto, italy): an integrated study between art history, archaeology and scientific analyses*, Archaeometry, 45, 2003, 341–354.
- [43] G. Mircole Crisci, M. Franzini, M. Lezzerini, T. Mannoni, M.P. Riccardi, *Ancient mortars and their binder*, Per. Mineral., 73, 2004, 259-268.
- [44] P. Gazzi, G.G. Zuffa, G. Gandolfi, L. Paganelli, *Provenienza e dispersione litoranea delle sabbie delle spiagge adriatiche fra le foci dell'Isonzo e del Foglia: inquadramento regionale*, Memorie della Società Geologica Italiana 12, 1973, 1-37.
- [45] S. Brown, *A short Primer on Chemometrics for Spectroscopists*, John Wiley and Sons: Chichester, U.K., 2007.
- [46] R. Piazza, dispense del corso (Diagnostica e Chemimetria), Università Ca' Foscari di Venezia, a.a.2013-2014.

[47] S. Sivakesava, J. Irudayaraj, *Rapid determination of tetracycline in milk by FT-MIR and FT-NIR spectroscopy*, *Journal Dairy Sci.*, 85, 2002,487-493.

7.2 Sitografia

[1s]http://www.comune.concordiasagittaria.ve.it/iulia/storia-della-citta/epoca-pre-romana/index_html/RegioX.jpg/image

[2s]http://www.wikiwand.com/it/Storia_delle_campagne_dell'esercito_romano_in_et%CA0_alto-imperiale

[3s]http://www.magicoveneto.it/storia/archeo/Strade-Romane_Map01.jpg

[4s]<http://www.latinitas.altervista.org/pdf/storia05.PDF> (Plinio, *Naturalis Historia* Libro II 126, traduzione italiana)

[5s]http://www.wise-rtd.info/sites/default/files/d-2008-05-01 DESCRIZIONE_SINTETICA_DEL_TERRITORIO.pdf

[6s]<https://www.google.it/intl/it/earth/>

[7s]<http://www.archeofriuli.it/files/la%20centuriazione%20di%20julia%20concordia.pdf>

[8s]http://www.attendiamoci.it/scienze_dei_materiali/malte.pdf

[9s]<http://www.ahrcos.it/Case%20History/lacalce.pdf>

[10s]<https://archive.org/stream/dellarchitettura01vitr#page/44/mode/2up> (Marco Vitruvio Pollione, *De Architectura*. Versione italiana a cura di Carlo Amati, volume I, 1829)

[11s]https://issuu.com/stefanozanol/docs/determinazione_indice_idraulicita_malte_medioevali

[12s]http://www.latin.it/autore/plinio_il_vecchio/naturalis_historia/ (Gaio Plinio Secondo, *Naturalis Historia*)

[13s]<https://archive.org/stream/dellarchitettura02vitr#page/204/mode/2up> (Marco Vitruvio Pollione, *De Architectura*. Versione italiana a cura di Carlo Amati, volume II, 1829)

[14s]<https://benedetalopezbani.files.wordpress.com/2012/11/sezione-affresco1.jpg>

[15s]<http://www.concordiasagittaria.com/>

[16s]<http://www.nuance.northwestern.edu/KeckII/ftir7.asp>

[17s]<http://www.shimadzu.com/an/ftir/support/ftirtalk/talk1/intro.html>

[18s]www.magicplot.com

[19s]<http://maud.radiographema.com/>

[20s]<http://www.reolab.unimo.it/sampling/tsld007.htm>

8. RINGRAZIAMENTI

Desidero innanzitutto ringraziare il prof. Mazzocchin per avermi fornito i campioni e per i suoi consigli sullo svolgimento del lavoro.

I miei più sentiti ringraziamenti sono rivolti alla prof.ssa De Lorenzi per il supporto e l'aiuto ricevuto durante questi mesi di duro lavoro. Grazie anche per la comprensione e il sostegno morale nei momenti di difficoltà.

Un ringraziamento particolare va al prof. Alberto Quaranta per avermi permesso di effettuare le analisi IBIL presso i Laboratori Nazionali di Legnaro dell'INFN, per avermi dato l'opportunità di svolgere misure XRD presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Trento e per la sua simpatia.

Desidero ringraziare il Dott. Mauro Bortolotti, per aver messo a disposizione parte del suo tempo per le mie misure XRD, e il Prof. Luca Lutterotti, per la spiegazione sul funzionamento del programma MAUD, entrambi dell'Università di Trento, Dipartimento di Ingegneria Industriale.

Ringrazio inoltre il prof. Stefano Polizzi per le analisi al SEM.

Vorrei ringraziare anche tutti coloro che hanno contribuito alla raccolta delle sabbie di fiume: Alberto Palù e papà, Damiano Marchese, il prof. Elti Cattaruzza, lo studente anonimo del prof. Vavasori, Lorenzo Manzato e Cristina Pizzolitto. Il vostro aiuto è stato fondamentale.

Ringrazio la mia famiglia che mi ha permesso di raggiungere questo traguardo.

Un ringraziamento speciale va a tutte quelle persone che mi sono sempre state vicine e a quelle che ho incontrato in questo percorso e che per mia fortuna sono diventate mie amiche.

Grazie di cuore alle mie coinquiline per le cene trascorse in compagnia, per la comprensione e l'affetto ricevuto in questi anni trascorsi insieme.

Infine vorrei ringraziare Marco per essere sempre stato al mio fianco, per avermi sostenuto e incoraggiato in ogni momento e sopportato con pazienza soprattutto durante il periodo di stesura della tesi.

9. APPENDICI

9.1 Pesì

I campioni per le misure DRIFT sono state pesati utilizzando una bilancia Kern ACJ 320-AM con sensibilità 0,1 mg.

9.1.1 Intonaci e leganti

Etichetta	Peso campione	Peso KBr	% campione vs tot
IC8a	8,5	284,1	2,90
IC8b	8,5	284,0	2,91
IC8a legante	8,5	284,2	2,90
IC11	8,6	284,7	2,93
IC16a	8,6	284,0	2,94
IC16b	8,6	284,0	2,94
IC24a	8,6	284,1	2,94
IC24b	8,6	284,1	2,94
BAGa	8,5	284,1	2,90
BAGd	8,6	284,2	2,94
BAGd legante	8,6	284,5	2,93
BAGe	8,5	284,0	2,91
BAGe mattone	8,6	284,5	2,93
BAGe legante	8,6	284,3	2,94
GORe	8,6	284,0	2,94
GORf	8,6	284,2	2,94
GORf legante	8,6	284,0	2,94
PEDa	8,6	284,2	2,94
PEDb	8,6	284,1	2,94
PEDb legante	8,6	284,2	2,94
PEDb aggregato bianco	8,6	284,3	2,94
PN2	8,5	284,2	2,90
PN2 legante	8,5	284,1	2,90
PN5	8,5	284,1	2,90
PN7	8,6	284,2	2,93
PN7 legante	8,5	284,1	2,90

9.1.2 Fiumi

Etichetta	Peso campione	Peso KBr	% campione vs tot
ARTbu 1	8,5	284,2	2,90
ARTbu 2	8,6	284,2	2,94
ARTbu 3	8,5	284,1	2,90
CELSq 1	8,6	284,0	2,94
CELSq 2	8,5	284,2	2,90
CELSq 3	8,5	284,0	2,91
COSba 1	8,6	284,1	2,94
COSba 2	8,5	284,1	2,90
COSba 3	8,5	284,0	2,91
LEMcm 1	8,5	284,1	2,90
LEMcm 2	8,6	284,3	2,94
LEMcm 3	8,6	284,1	2,94
LEMcn 1	8,5	284,1	2,90
LEMcn 2	8,5	284,3	2,90
LEMcn 3	8,5	284,0	2,91
LEMcs 1	8,6	284,1	2,94
LEMcs 2	8,5	284,2	2,90
LEMcs 3	8,5	284,3	2,90
LIVbr 1	8,5	284,0	2,91
LIVbr 2	8,5	284,1	2,90
LIVbr 3	8,5	283,9	2,91
LIVml 1	8,5	284,0	2,91
LIVml 2	8,5	284,1	2,90
LIVml 3	8,6	284,4	2,94
MEDco 1	8,5	284,4	2,90
MEDco 2	8,5	284,0	2,91
MEDco 3	8,5	284,0	2,91
MEDpp 1	8,5	284,4	2,90
MEDpp 2	8,6	284,1	2,94
MEDpp 3	8,5	284,2	2,90
MEDta1	8,5	284,0	2,91
MEDta 2	8,5	284,1	2,90
MEDta 3	8,5	284,0	2,91
MEDzo 1	8,5	284,3	2,90
MEDzo 2	8,6	284,7	2,93
MEDzo 3	8,6	284,6	2,93

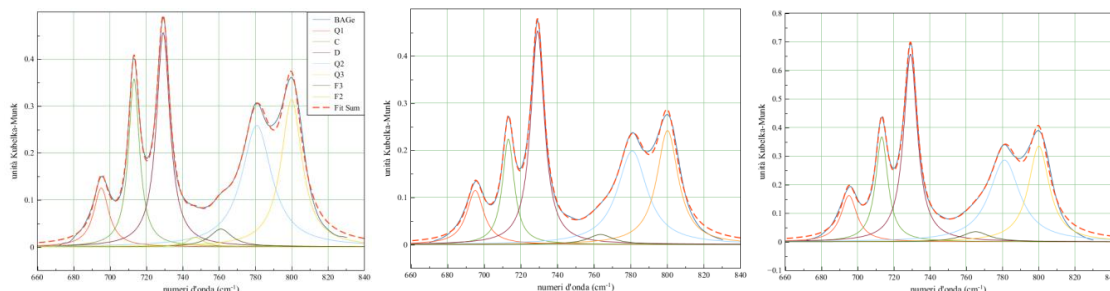
MESsa 1	8,6	284,1	2,94
MESsa 2	8,5	284,1	2,90
MESsa 3	8,5	284,0	2,91
NONco 1	8,5	284,2	2,90
NONco 2	8,6	284,1	2,94
NONco 3	8,5	284,3	2,90
TAGla 1	8,5	284,1	2,90
TAGla 2	8,5	284,6	2,90
TAGla 3	8,5	284,3	2,90
TAGrv 1	8,5	284,1	2,90
TAGrv 2	8,5	284,2	2,90
TAGrv 3	8,6	284,1	2,94
TAGsg 1	8,6	284,1	2,94
TAGsg 2	8,6	284,5	2,93
TAGsg 3	8,6	284,0	2,94
TAGsm 1	8,5	284,0	2,91
TAGsm 2	8,6	284,4	2,94
TAGsm 3	8,5	284,1	2,90
TAGvi 1	8,6	284,0	2,94
TAGvi 2	8,6	284,0	2,94
TAGvi 3	8,5	284,0	2,91

9.2 Deconvoluzioni spettri DRIFT

Eseguite con Magicplot Student versione 2.5.1 secondo curve lorentziane di equazione:

$$y(x) = a / [1 + (x-x_0)^2 / dx^2]$$

9.2.1 Intonaci e leganti

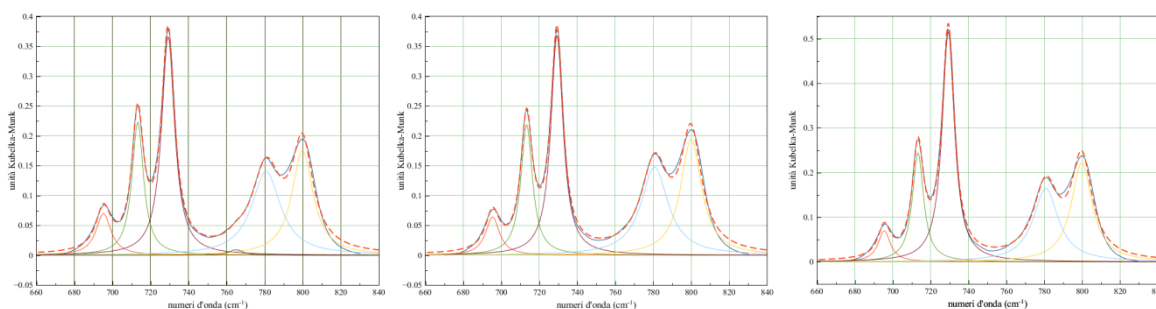


Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di BAGE con relativa legenda, BAGA, BAGd

BAGE	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,19	713,19	729,25	746,98	761,01	780,78	799,96	$\chi^2 = 0,0091$ $R^2 = 0,9961$
Intensità a	0,13	0,35	0,45	0,02	0,04	0,26	0,31	
Area	1,99	4,13	6,55	0,35	0,89	8,12	6,87	
HWHM dx	5,06	3,67	4,50	7,43	5,46	9,99	6,97	

BAGA	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,23	713,28	729,21	0	763,59	780,91	800,17	$\chi^2 = 0,0054$ $R^2 = 0,9968$
Intensità a	0,12	0,22	0,45	0	0,021	0,20	0,24	
Area	2,04	2,74	6,406	0	0,57	6,10	5,38	
HWHM dx	5,66	3,89	4,50	0	8,46	9,78	7,08	

BAGd	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,24	713,35	729,24	0	765,16	781,18	800,16	$\chi^2 = 0,0185$ $R^2 = 0,995$
Intensità a	0,16	0,37	0,65	0	0,04	0,29	0,33	
Area	2,73	4,74	9,47	0	1,01	9,22	7,32	
HWHM dx	5,36	4,10	4,59	0	9,06	10,26	6,95	

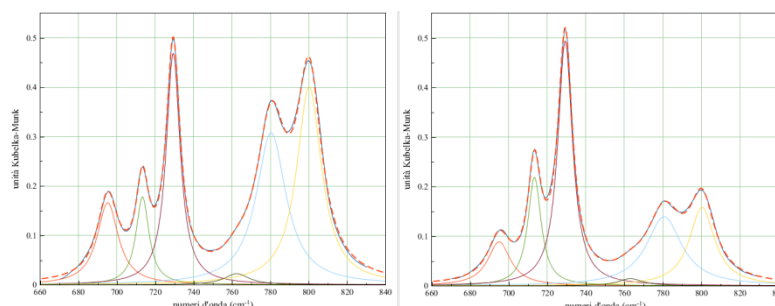


Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di IC8a, IC8b, IC11

IC8a	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,25	713,27	729,22	0	764,91	780,74	799,82	
Intensità a	0,07	0,22	0,37	0	0,01	0,14	0,18	$\chi^2 = 0,0054$
Area	1,05	2,58	4,81	0	0,13	4,07	3,73	$R^2 = 0,995$
HWHM dx	4,79	3,69	4,18	0	4,57	9,24	6,77	

IC8b	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,42	713,36	729,31	0	0	780,75	799,95	
Intensità a	0,06	0,22	0,37	0	0	0,15	0,19	$\chi^2 = 0,0066$
Area	0,89	2,54	4,52	0	0	4,02	4,04	$R^2 = 0,994$
HWHM dx	4,41	3,71	3,91	0	0	8,66	6,64	

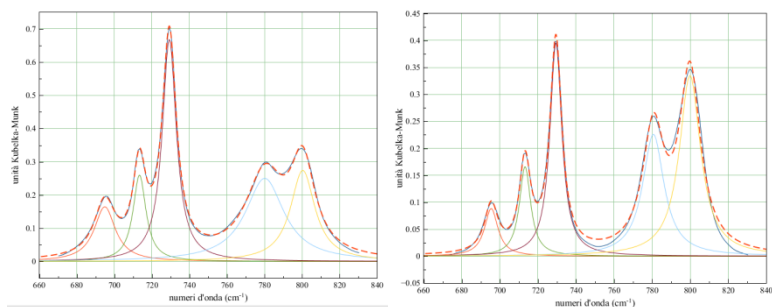
IC11	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,49	713,30	729,30	0	0	780,77	799,76	
Intensità a	0,07	0,24	0,5158	0	0	0,16	0,22	$\chi^2 = 0,0113$
Area	0,87	2,76	6,39	0	0	4,13	4,65	$R^2 = 0,994$
HWHM dx	3,96	3,61	3,94	0	0	8,01	6,64	



Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di IC16a, IC16b

IC16a	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,24	713,34	729,33	0	762,45	780,38	800,21	
Intensità a	0,12	0,1	0,47	0	0,03	0,31	0,40	$\chi^2 = 0,0025$
Area	3,50	2,31	6,49	0	0,55	9,13	9,92	$R^2 = 0,999$
HWHM dx	6,70	4,13	4,41	0	7,87	9,45	7,87	

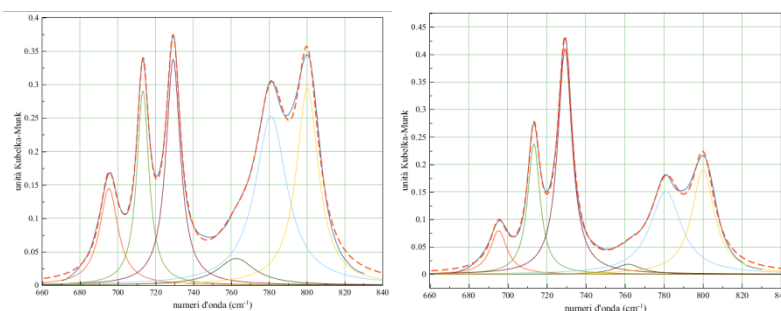
IC16b	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,02	713,35	729,28	0	763,10	780,60	800,28	
Intensità a	0,088	0,22	0,49	0	0,02	0,14	0,16	$\chi^2 = 0,0011$
Area	2,005	2,88	7,16	0	0,36	4,90	3,98	$R^2 = 0,999$
HWHM dx	7,19	4,19	4,62	0	7,76	11,17	7,99	



Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di IC24a, IC24b

IC24a	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	694,90	713,38	729,27	0	0	780,10	800,35	
Intensità a	0,17	0,26	0,67	0	0	0,25	0,27	$\chi^2 = 0,0044$
Area	2,06	2,88	7,16	0	0	4,90	3,98	$R^2 = 0,9986$
HWHM dx	6,85	4,19	4,56	0	0	12,52	7,91	

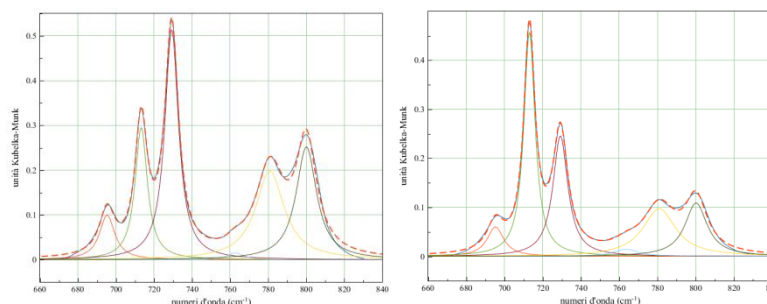
IC24b	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,50	713,26	729,45	0	0	780,64	799,85	
Intensità a	0,089	0,17	0,40	0	0	0,23	0,34	$\chi^2 = 0,0165$
Area	1,19	1,88	4,70	0	0	4,85	7,13	$R^2 = 0,990$
HWHM dx	4,27	3,61	3,78	0	0	6,84	6,78	



Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di GORe, GORf

GORe	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,2	713,2	729,26	0	762,58	781,03	800,23	
Intensità a	0,1	0,29	0,34	0	0,04	0,25	0,29	$\chi^2 = 0,0067$
Area	2,67	3,54	4,92	0	1,50	8,06	6,55	$R^2 = 0,9962$
HWHM dx	5,88	3,88	4,64	0	11,95	10,15	7,08	

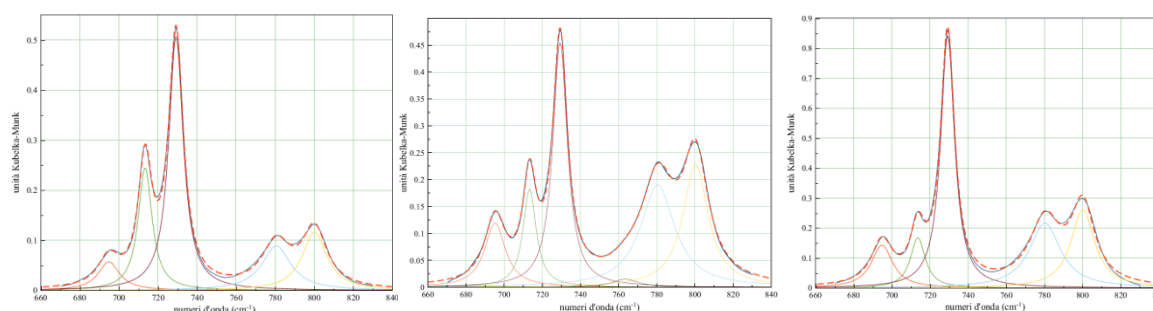
GORf	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,30	713,36	729,26	0	761,62	780,94	800,05	
Intensità a	0,08	0,23	0,41	0	0,02	0,16	0,19	$\chi^2 = 0,0039$
Area	1,29	2,87	5,73	0	0,48	4,56	4,15	$R^2 = 0,997$
HWHM dx	5,20	3,86	4,45	0	8,34	9,63	6,95	



Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di PEDa, PEDb

PEDa	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,35	713,26	729,28	0	762,80	780,90	800,06	
Intensità a	0,094	0,30	0,51	0	0,02	0,19	0,25	$\chi^2 = 0,0092$
Area	1,53	3,64	7,06	0	0,26	5,68	5,19	$R^2 = 0,9956$
HWHM dx	4,88	3,92	4,37	0	5,32	9,13	6,56	

PEDb	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,28	713,06	729,2194	0	763,50	780,94	800,17	
Intensità a	0,06	0,4565	0,24	0	0,02	0,10	0,11	$\chi^2 = 0,002$
Area	0,99	5,14	3,66	0	0,36	3,18	2,41	$R^2 = 0,9985$
HWHM dx	5,29	3,58	4,74	0	7,89	10,40	7,05	



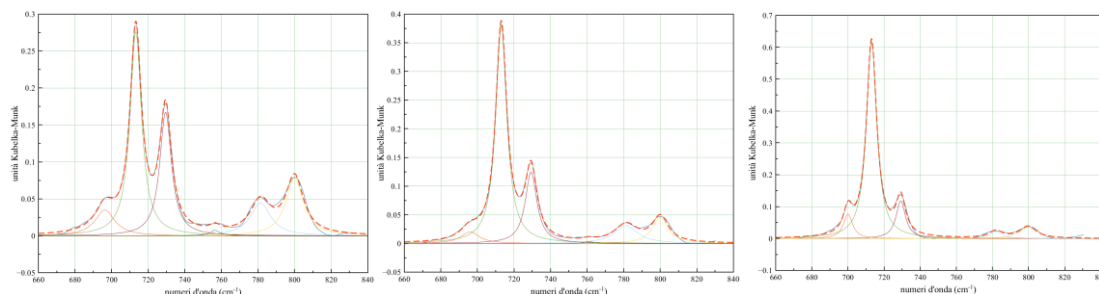
Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di PN2, PN5 e PN7

PN2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	694,84	713,39	729,20	0	0	780,60	800,16	
Intensità	0,06	0,24	0,51	0	0	0,09	0,17	$\chi^2 = 0,0027$
Area	2,47	2,41	6,63	0	0	6,52	5,78	$R^2 = 0,9985$
HWHM dx	6,67	4,43	4,55	0	0	9,03	7,72	

PN 5	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,14	713,23	729,27	0	763,53	780,40	800,27	
Intensità a	0,12	0,18	0,45	0	0,02	0,19	0,23	$\chi^2 = 0,0013$
Area	2,47	2,41	6,63	0	0,39	6,52	5,78	$R^2 = 0,9991$
HWHM dx	6,57	4,21	4,65	0	8,30	10,91	8,08	

PN7	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
-----	----	---	---	----	----	----	----	--

Centro x_0	694,83	713,63	729,23	0	0	780,27	800,11	
Intensità a	0,14	0,16	0,84	0	0	0,21	0,26	$\chi^2 = 0,0105$
Area	3,07	2,50	11,71	0	0	6,74	6,22	$R^2 = 0,9975$
HWHM dx	6,82	4,74	4,43	0	0	9,91	7,57	

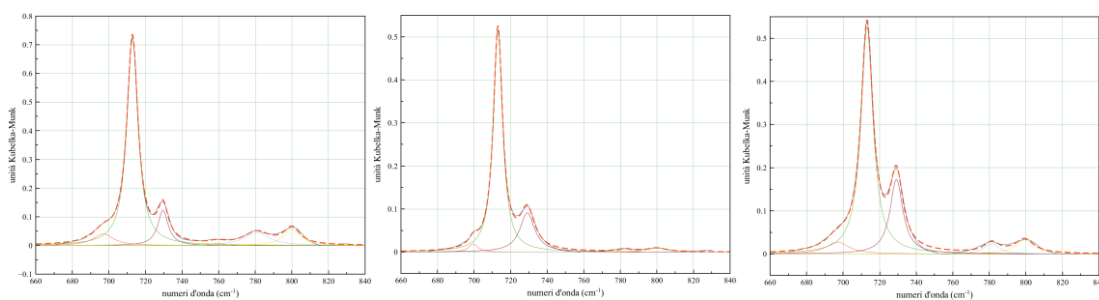


Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di LEG BAGd, LEG GORf, LEG IC8a

LEG BAGd	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	696,29	713,17	729,48	0	756,48	781,39	800,00	
Intensità a	0,03	0,28	0,17	0	0,01	0,04	0,08	$\chi^2 = 0,0018$
Area	0,72	3,30	2,04	0	0,08	0,95	1,43	$R^2 = 0,9967$
HWHM dx	6,59	3,80	3,89	0	3,55	6,76	5,86	

LEG GORf	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,90	713,01	729,31	0	761,04	781,33	800,03	
Intensità a	0,02	0,38	0,12	0	0,003	0,03	0,05	$\chi^2 = 0,0009$
Area	0,39	4,40	1,52	0	0,03	0,76	0,76	$R^2 = 0,9989$
HWHM dx	6,03	3,69	3,89	0	3,26	7,73	5,35	

LEG IC8a	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	699,98	713,04	729,20	0	0	781,83	799,70	
Intensità a	0,08	0,62	0,12	0	0	0,02	0,04	$\chi^2 = 0,0044$
Area	0,74	6,67	1,18	0	0	0,30	0,66	$R^2 = 0,9978$
HWHM dx	3,04	3,44	3,17	0	0	4,38	5,59	



Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di LEG PEDb, LEG PN2, LEG PN7

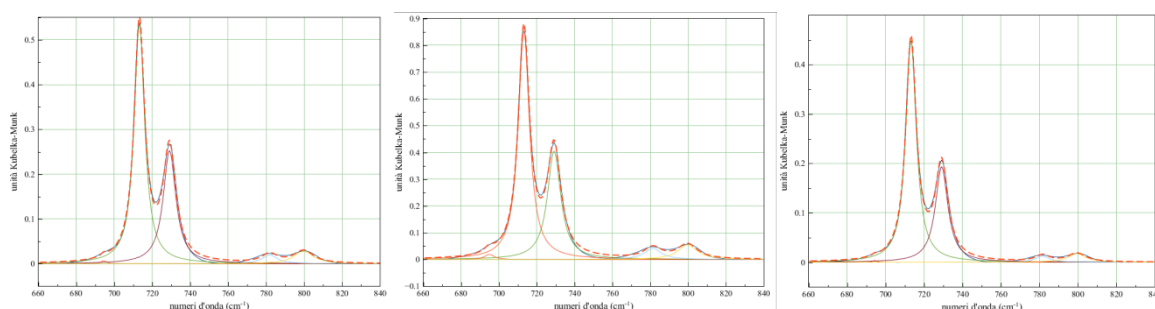
LEG PEDb	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
----------	----	---	---	----	----	----	----	--

Centro x_0	696,89	712,80	729,50	0	759,11	780,81	799,99	
Intensità	0,04	0,72	0,12	0	0,01	0,04	0,06	$\chi^2 = 0,0024$
Area	0,86	8,37	1,33	0	0,13	1,20	1,01	$R^2 = 0,9991$
HWHM dx	6,75	3,68	3,45	0	4,63	8,54	5,49	

LEG PN2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	699,52	713,02	729,05	0	0	782,54	799,71	
Intensità a	0,02	0,52	0,09	0	0	0,01	0,01	$\chi^2 = 0,0012$
Area	0,18	4,94	1,39	0	0	0,18	0,07	$R^2 = 0,9990$
HWHM dx	3,06	3,04	4,86	0	0	3,79	6,58	

LEG PN7	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	696,91	713,00	729,12	0	0	781,25	799,21	
Intensità a	0,03	0,53	0,17	0	0	0,02	0,03	$\chi^2 = 0,0034$
Area	0,66	6,65	2,31	0	0	0,37	0,65	$R^2 = 0,9981$
HWHM dx	7,57	4,03	4,26	0	0	5,05	6,33	

9.2.1 Fiumi



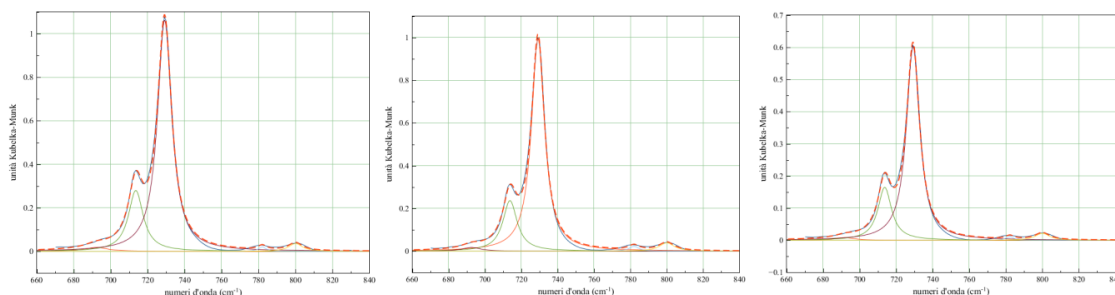
Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di ARTbu 1, ARTbu 2, ARTbu 3

ARTbu 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	694,49	713,26	729,12	0	0	781,81	799,74	
Intensità a	0,01	0,54	0,25	0	0	0,02	0,03	$\chi^2 = 0,0046$
Area	0,04	5,65	3,21	0	0	0,30	0,55	$R^2 = 0,997$
HWHM dx	1,77	3,36	4,05	0	0	5,00	6,26	

ARTbu 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	694,69	713,18	729,13	0	0	781,34	799,64	
Intensità a	0,019	0,85	0,40	0	0	0,04	0,06	$\chi^2 = 0,009$
Area	0,19	9,67	5,43	0	0	0,72	1,07	$R^2 = 0,998$
HWHM dx	3,09	3,60	4,28	0	0	5,61	6,25	

ARTbu 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	694,34	713,25	729,14	0	0	781,59	799,47	
Intensità a	0,004	0,45	0,19	0	0	0,01	0,02	$\chi^2 = 0,0027$

Area	0,014	4,69	2,42	0	0	0,17	0,31	$R^2 = 0,997$
HWHM dx	1,26	3,34	3,98	0	0	4,37	5,68	

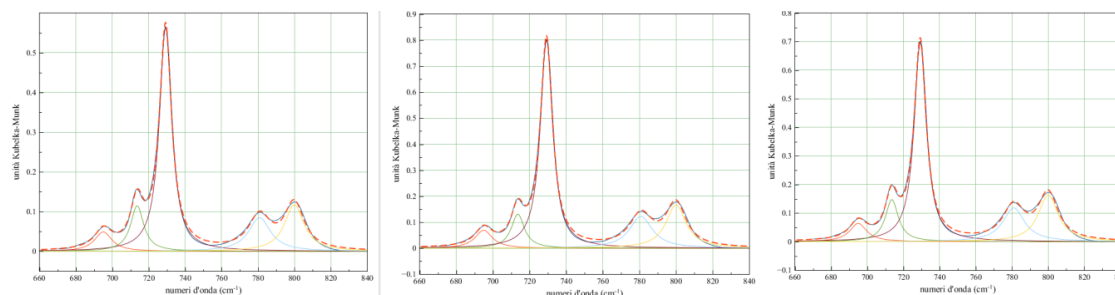


Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di CELsq 1, CELsq 2, CELsq 3

CELSq 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	692,30	713,61	729,19	0	0	782,03	800,03	
Intensità a	0,02	0,28	1,06	0	0	0,02	0,04	$\chi^2 = 0,017$
Area	0,42	4,27	15,56	0	0	0,16	0,51	$R^2 = 0,9979$
HWHM dx	7,34	4,86	4,66	0	0	2,63	4,52	

CELSq 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	692,60	713,77	729,17	0	0	781,94	800,00	
Intensità a	0,02	0,24	0,99	0	0	0,02	0,04	$\chi^2 = 0,0188$
Area	0,34	3,54	13,65	0	0	0,23	0,61	$R^2 = 0,9971$
HWHM dx	6,09	4,76	4,37	0	0	3,33	4,93	

CELSq 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	691,90	713,74	729,22	0	0	782,25	800,02	
Intensità a	0,01	0,17	0,60	0	0	0,01	0,02	$\chi^2 = 0,0073$
Area	0,17	2,34	8,30	0	0	0,10	0,32	$R^2 = 0,997$
HWHM dx	6,60	4,52	4,38	0	0	2,71	4,75	



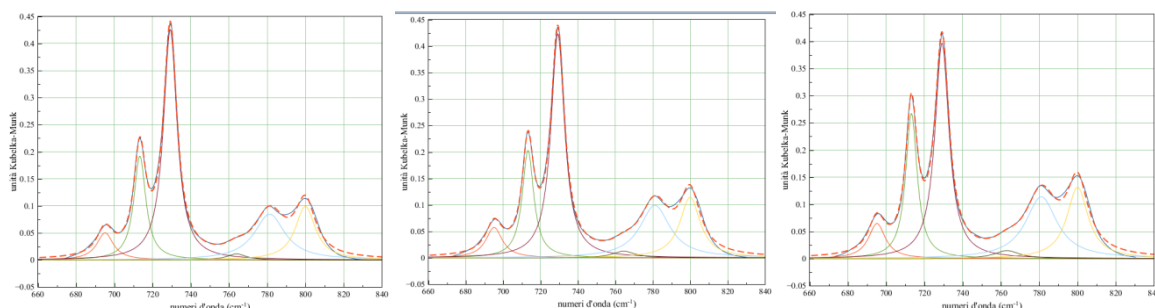
Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di COSba 1, COSba 2, COSba 3

COSba 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,05	713,65	729,22	0	0	780,87	799,88	
Intensità a	0,05	0,12	0,56	0	0	0,09	0,12	$\chi^2 = 0,0063$
Area	0,89	1,57	7,23	0	0	1,94	2,41	$R^2 = 0,997$

HWHM dx	5,77	4,35	4,08	0	0	7,29	6,54	
----------------	------	------	------	---	---	------	------	--

COSba 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_o	695,00	713,63	729,26	0	0	780,82	799,92	
Intensità a	0,12	0,13	0,80	0	0	0,12	0,17	$\chi^2 = 0,0122$
Area	1,24	1,79	10,22	0	0	2,92	6,48	$R^2 = 0,997$
HWHM dx	5,68	4,34	4,05	0	0	7,62	6,65	

COSba3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_o	695,01	713,58	729,26	0	0	780,95	799,99	
Intensità a	0,06	0,15	0,70	0	0	0,19	0,16	$\chi^2 = 0,0097$
Area	1,14	1,99	8,91	0	0	2,70	3,41	$R^2 = 0,997$
HWHM dx	5,67	4,32	4,06	0	0	7,28	6,63	

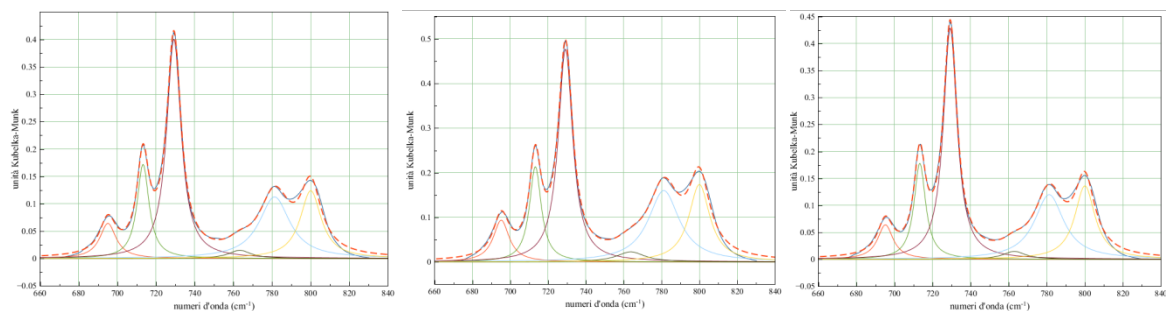


Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di LEMcm sam1, LEMcm sam2, LEMcm sam3

LEMcm 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_o	695,17	713,34	729,25	0	763,95	781,23	799,93	
Intensità a	0,05	0,26	0,39	0	0,01	0,09	0,10	$\chi^2 = 0,003$
Area	0,83	2,29	5,78	0	0,22	2,59	1,99	$R^2 = 0,997$
HWHM dx	5,23	3,79	4,32	0	6,15	9,73	6,40	

LEMcm 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_o	695,15	713,27	729,18	0	764,38	781,08	799,86	
Intensità a	0,06	0,20	0,42	0	0,01	0,10	0,12	$\chi^2 = 0,0034$
Area	0,97	2,37	5,85	0	0,29	3,03	2,36	$R^2 = 0,997$
HWHM dx	5,33	3,72	4,40	0	7,28	9,70	6,56	

LEMcm 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_o	695,21	713,24	729,19	0	763,13	781,07	800,02	
Intensità a	0,07	0,27	0,39	0	0,02	0,11	0,13	$\chi^2 = 0,0036$
Area	1,09	3,06	5,59	0	0,38	3,58	2,78	$R^2 = 0,997$
HWHM dx	5,33	3,64	4,48	0	8,05	10,01	6,72	

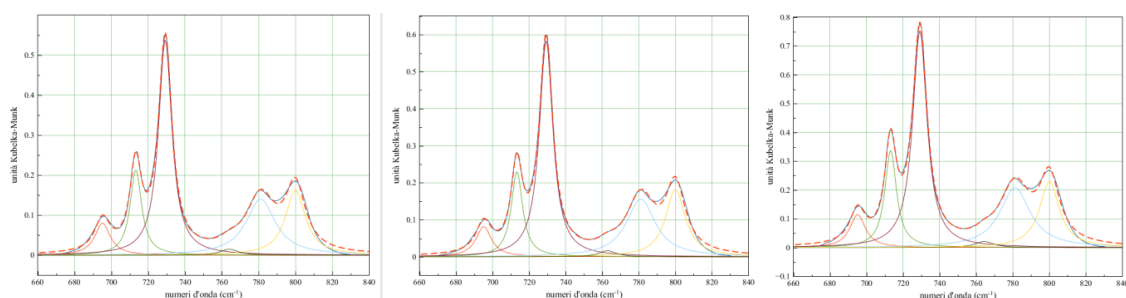


Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di LEMcn 1, LEMcn 2, LEMcn 3

LEMcn 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,15	713,31	729,25	0	763,35	781,32	800,04	
Intensità a	0,06	0,17	0,40	0	0,02	0,11	0,13	$\chi^2 = 0,004$
Area	1,03	2,03	5,69	0	0,33	3,42	2,57	$R^2 = 0,9963$
HWHM dx	5,11	3,76	4,53	0	6,93	9,66	6,60	

LEMcn 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,26	713,28	729,19	0	763,69	781,18	799,98	
Intensità a	0,09	0,21	0,48	0	0,02	0,16	0,17	$\chi^2 = 0,007$
Area	1,50	2,54	6,96	0	0,64	5,02	3,67	$R^2 = 0,9957$
HWHM dx	5,11	3,79	4,64	0	9,04	9,98	6,73	

LEMcn 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,25	713,33	729,29	0	762,94	781,24	800,02	
Intensità a	0,06	0,18	0,43	0	0,02	0,12	0,14	$\chi^2 = 0,0045$
Area	0,99	2,07	5,88	0	0,33	3,54	2,74	$R^2 = 0,9962$
HWHM dx	4,93	3,70	4,37	0	7,14	9,38	6,41	



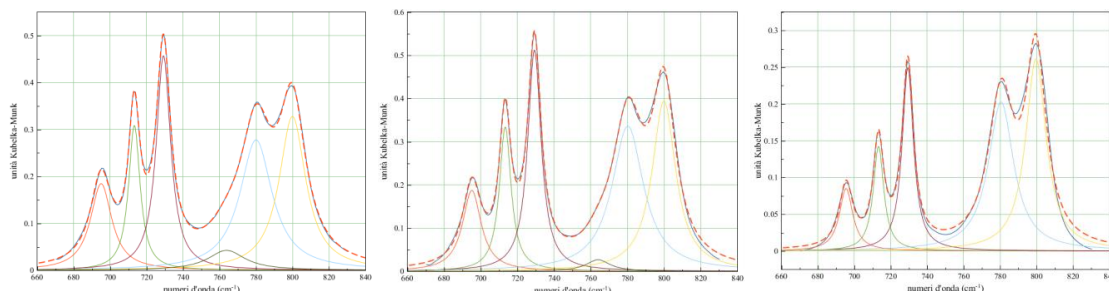
Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di LEMcs 1, LEMcs 2, LEMcs 3

LEMcs 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,22	713,31	729,26	0	764,09	781,08	799,97	
Intensità a	0,08	0,21	0,54	0	0,02	0,14	0,16	$\chi^2 = 0,0063$
Area	1,28	2,54	7,48	0	0,28	4,27	3,35	$R^2 = 0,9966$
HWHM dx	5,09	3,80	4,44	0	5,94	9,69	6,60	

LEMcs 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,12	713,28	729,27	0	762,86	781,07	800,01	

Intensità a	0,08	0,22	0,58	0	0,02	0,16	0,18	$\chi^2 = 0,007$ $R^2 = 0,9968$
Area	1,32	2,73	8,26	0	0,29	4,69	3,71	
HWHM dx	5,17	3,80	4,52	0	5,71	9,60	6,51	

LEMcs 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,16	713,23	729,19	0	764,48	781,27	800,06	
Intensità a	0,12	0,34	0,75	0	0,02	0,21	0,23	$\chi^2 = 0,0131$ $R^2 = 0,9967$
Area	1,85	4,10	11,29	0	0,42	6,60	4,74	
HWHM dx	5,14	3,88	4,79	0	6,29	10,10	6,60	

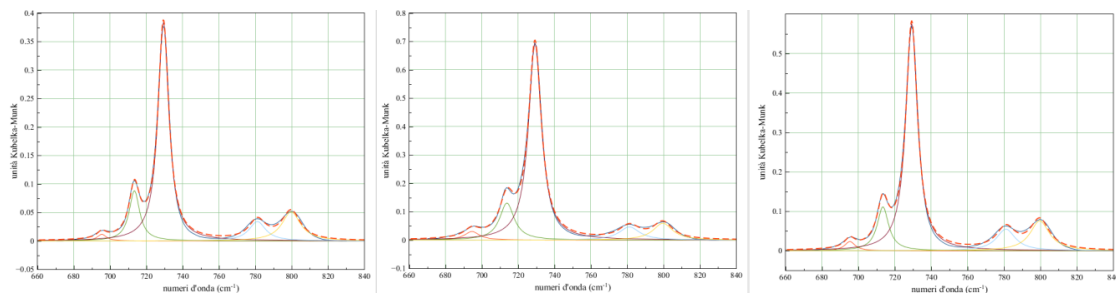


Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di LIVbr 1, LIVbr 2, LIVbr 3

LIVbr 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,08	713,27	729,21	0	763,78	779,99	799,94	
Intensità a	0,19	0,31	0,46	0	0,04	0,28	0,33	$\chi^2 = 0,0021$ $R^2 = 0,9991$
Area	4,12	3,73	6,92	0	1,65	9,37	9,11	
HWHM dx	7,10	3,85	4,82	0	12,32	10,73	8,85	

LIVbr 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,14	713,35	729,27	0	763,98	780,19	799,88	
Intensità a	0,18	0,33	0,51	0	0,03	0,34	0,39	$\chi^2 = 0,0071$ $R^2 = 0,9978$
Area	3,64	4,07	7,12	0	0,67	11,04	9,69	
HWHM dx	6,19	3,88	4,43	0	8,00	10,45	7,83	

LIVbr 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,51	713,29	729,36	0	0	780,49	799,63	
Intensità a	0,08	0,14	0,25	0	0	0,20	0,26	$\chi^2 = 0,0106$ $R^2 = 0,9906$
Area	1,19	1,55	2,69	0	0	5,38	5,62	
HWHM dx	4,47	3,50	3,78	0	0	8,45	6,85	

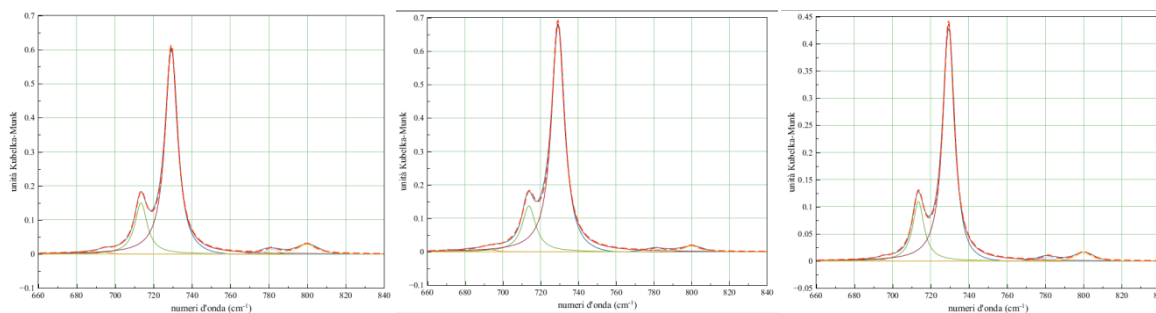


Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di LIVml 1, LIVml 2, LIVml 3

LIVml 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,48	713,41	729,38	0	0	781,09	799,67	
Intensità a	0,01	0,09	0,38	0	0	0,03	0,05	$\chi^2 = 0,0025$
Area	0,11	0,97	4,39	0	0	0,59	0,99	$R^2 = 0,9968$
HWHM dx	3,12	3,49	3,65	0	0	5,55	6,20	

LIVml 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	694,57	713,79	729,23	0	0	781,18	799,56	
Intensità a	0,03	0,13	0,69	0	0	0,05	0,06	$\chi^2 = 0,0062$
Area	0,48	1,99	9,37	0	0	0,99	1,20	$R^2 = 0,9979$
HWHM dx	5,03	4,85	4,31	0	0	6,84	6,46	

LIVml 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,37	713,49	729,28	0	0	781,02	799,57	
Intensità a	0,02	0,11	0,58	0	0	0,06	0,08	$\chi^2 = 0,0056$
Area	0,25	1,34	7,05	0	0	1,08	1,53	$R^2 = 0,9969$
HWHM dx	3,51	3,84	3,90	0	0	6,28	6,41	



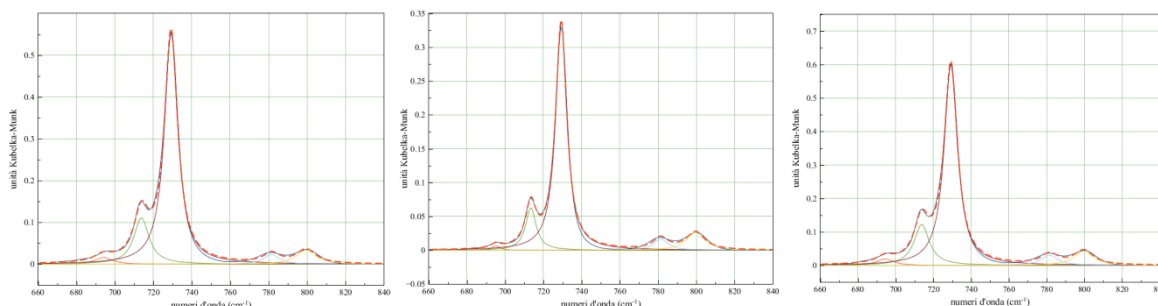
Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di MEDco 1, MEDco 2, MEDco 3

MEDco 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,31	713,49	729,26	0	0	781,68	799,81	
Intensità a	0,07	0,15	0,61	0	0	0,01	0,092	$\chi^2 = 0,0064$
Area	0,07	1,83	7,33	0	0	0,15	0,49	$R^2 = 0,997$
HWHM dx	3,10	3,88	3,86	0	0	3,30	5,41	

MEDco 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,07	713,79	729,18	0	0	781,95	799,91	

Intensità a	0,01	0,14	0,68	0	0	0,01	0,02	$\chi^2 = 0,0094$ $R^2 = 0,9967$
Area	0,10	1,88	8,74	0	0	0,06	0,26	
HWHM dx	4,55	4,35	4,08	0	0	2,32	4,68	

MEDco 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,04	713,54	729,34	0	0	781,55	800,01	
Intensità a	0,01	0,12	0,44	0	0	0,04	0,02	$\chi^2 = 0,0038$ $R^2 = 0,9964$
Area	0,01	1,23	4,91	0	0	0,07	0,24	
HWHM dx	1,38	3,59	3,58	0	0	2,84	4,86	

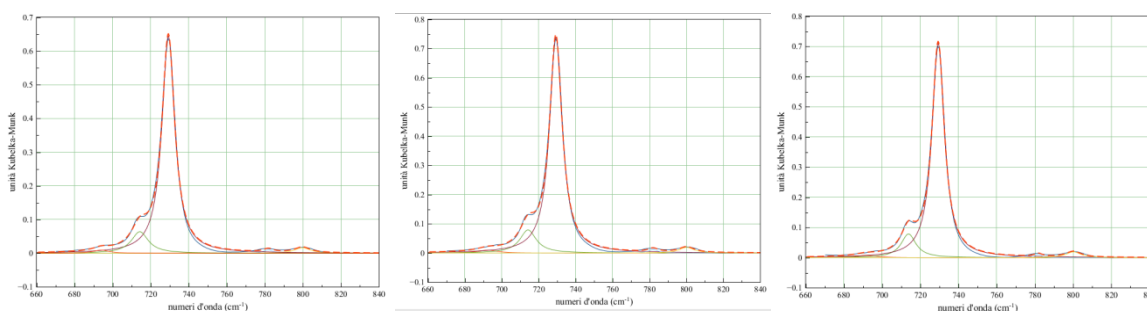


Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di MEDpp 1, MEDpp 2, MEDpp 3

MEDpp 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	694,12	713,81	729,23	0	0	781,49	799,48	
Intensità a	0,02	0,11	0,55	0	0	0,02	0,03	$\chi^2 = 0,0046$ $R^2 = 0,9976$
Area	0,27	1,65	7,34	0	0	0,36	0,64	
HWHM dx	5,38	4,73	4,22	0	0	4,93	6,11	

MEDpp 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,21	713,47	729,32	0	0	781,32	799,57	
Intensità a	0,07	0,06	0,33	0	0	0,02	0,03	$\chi^2 = 0,0024$ $R^2 = 0,996$
Area	0,05	0,66	3,75	0	0	0,24	0,48	
HWHM dx	2,67	3,34	3,54	0	0	4,57	5,78	

MEDpp 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	694,41	713,81	729,24	0	0	781,55	799,63	
Intensità a	0,02	0,12	0,59	0	0	0,03	0,04	$\chi^2 = 0,0048$ $R^2 = 0,9979$
Area	0,32	1,87	8,10	0	0	0,52	0,82	
HWHM dx	5,23	4,88	4,30	0	0	5,41	6,15	

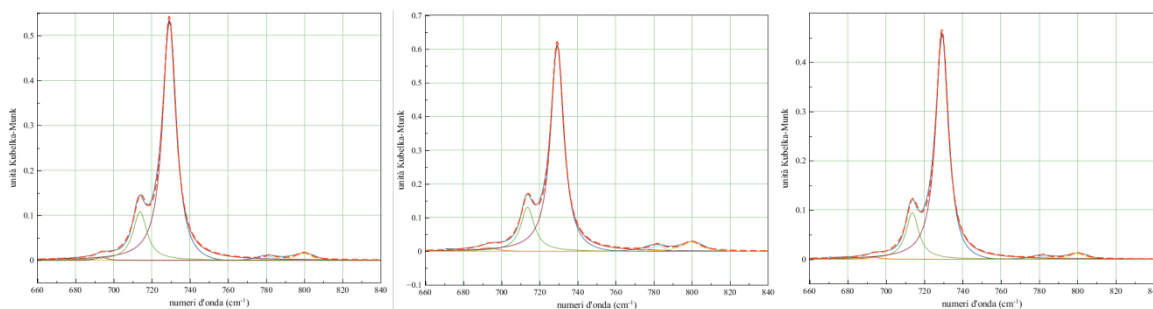


Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di MEDta 1, MEDta 2, MEDta 3

MEDta 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	693,96	714,29	729,29	0	0	781,84	799,77	
Intensità a	0,01	0,06	0,64	0	0	0,01	0,02	$\chi^2 = 0,0058$
Area	0,15	1,09	8,31	0	0	0,095	0,26	$R^2 = 0,9976$
HWHM dx	5,03	5,43	4,11	0	0	3,10	4,97	

MEDta 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	692,38	714,23	729,29	0	0	781,55	800,08	
Intensità a	0,01	0,08	0,74	0	0	0,01	0,02	$\chi^2 = 0,0063$
Area	0,20	1,34	9,66	0	0	0,12	0,29	$R^2 = 0,9981$
HWHM dx	6,50	5,40	4,16	0	0	3,16	4,92	

MEDta 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	691,53	713,84	729,36	0	0	781,73	800,16	
Intensità a	0,01	0,08	0,71	0	0	0,01	0,02	$\chi^2 = 0,0066$
Area	0,15	1,16	8,78	0	0	0,08	0,29	$R^2 = 0,9977$
HWHM dx	7,16	4,70	3,94	0	0	2,47	4,78	



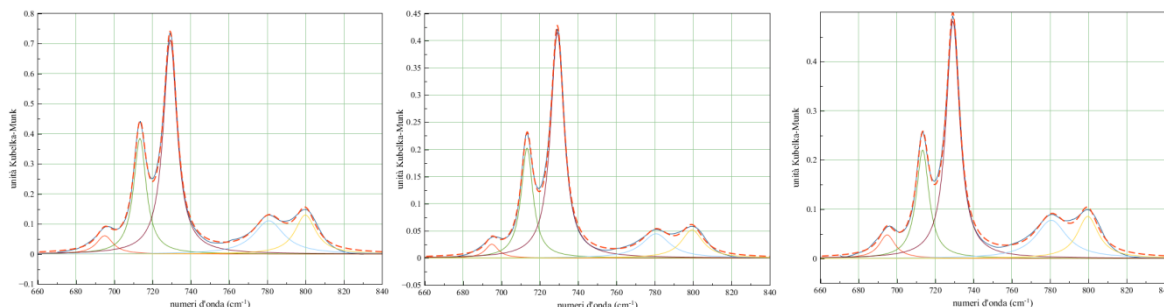
Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di MEDzo 1, MEDzo 2, MEDzo 3

MEDzo 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	693,65	713,82	729,16	0	0	782,15	799,63	
Intensità a	0,01	0,11	0,53	0	0	0,01	0,02	$\chi^2 = 0,0078$
Area	0,07	1,49	7,03	0	0	0,07	0,23	$R^2 = 0,9957$
HWHM dx	3,00	4,36	4,19	0	0	2,62	4,71	

MEDzo 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	692,97	713,69	729,24	0	0	781,87	799,77	
Intensità a	0,02	0,13	0,61	0	0	0,02	0,03	$\chi^2 = 0,0069$
Area	0,18	1,77	7,86	0	0	0,19	0,48	$R^2 = 0,997$
HWHM dx	4,99	4,32	4,09	0	0	3,67	5,53	

MEDzo 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	693,33	713,74	729,19	0	0	782,27	799,77	
Intensità a	0,01	0,09	0,46	0	0	0,01	0,02	$\chi^2 = 0,0054$

Area	0,05	1,21	5,73	0	0	0,05	0,17	$R^2 = 0,9958$
HWHM dx	3,30	4,07	3,96	0	0	2,55	4,68	

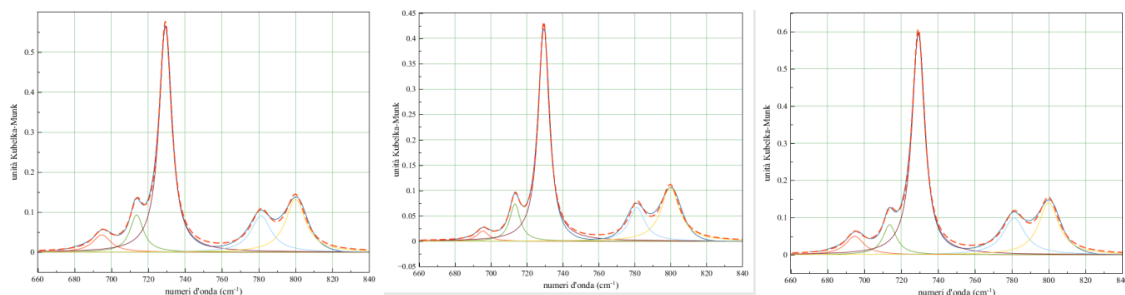


Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di MESSa 1, MESSa 2, MESSa 3

MESsa 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,01	713,42	729,24	0	0	780,77	799,58	
Intensità a	0,06	0,39	0,71	0	0	0,11	0,13	$\chi^2 = 0,007$
Area	1,01	4,83	9,84	0	0	3,39	2,71	$R^2 = 0,9981$
HWHM dx	5,25	4,00	4,40	0	0	9,66	6,63	

MESsa 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,05	713,39	729,19	0	0	780,56	799,41	
Intensità a	0,03	0,20	0,42	0	0	0,05	0,05	$\chi^2 = 0,0029$
Area	0,33	2,36	5,48	0	0	1,24	1,11	$R^2 = 0,9975$
HWHM dx	4,15	3,72	4,20	0	0	8,83	6,85	

MESsa 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	694,89	713,43	729,22	0	0	780,57	799,66	
Intensità a	0,05	0,22	0,48	0	0	0,08	0,08	$\chi^2 = 0,0044$
Area	0,76	2,79	6,48	0	0	2,41	1,81	$R^2 = 0,9972$
HWHM dx	5,08	4,04	4,28	0	0	9,86	6,73	

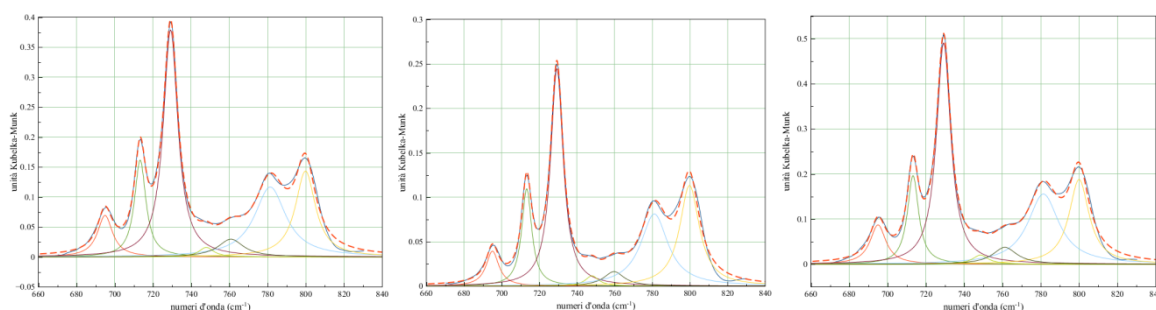


Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di NONco 1, NONco 2, NONco 3

NONco 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	694,85	713,73	729,31	0	0	781,22	799,98	
Intensità a	0,04	0,09	0,57	0	0	0,09	0,13	$\chi^2 = 0,0062$
Area	0,82	1,29	7,32	0	0	1,91	2,74	$R^2 = 0,9965$
HWHM dx	5,96	4,43	4,12	0	0	6,72	6,60	

NONco 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,51	713,35	729,39	0	0	781,23	799,84	
Intensità a	0,02	0,07	0,42	0	0	0,07	0,11	$\chi^2 = 0,0056$
Area	0,25	0,82	4,91	0	0	1,11	2,07	$R^2 = 0,9942$
HWHM dx	3,90	3,52	3,65	0	0	5,30	6,23	

NONco 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	694,81	713,74	729,27	0	0	781,18	799,99	
Intensità a	0,05	0,08	0,57	0	0	0,09	0,14	$\chi^2 = 0,0068$
Area	0,93	1,12	7,75	0	0	2,23	2,92	$R^2 = 0,9965$
HWHM dx	5,97	4,39	4,14	0	0	7,14	6,63	

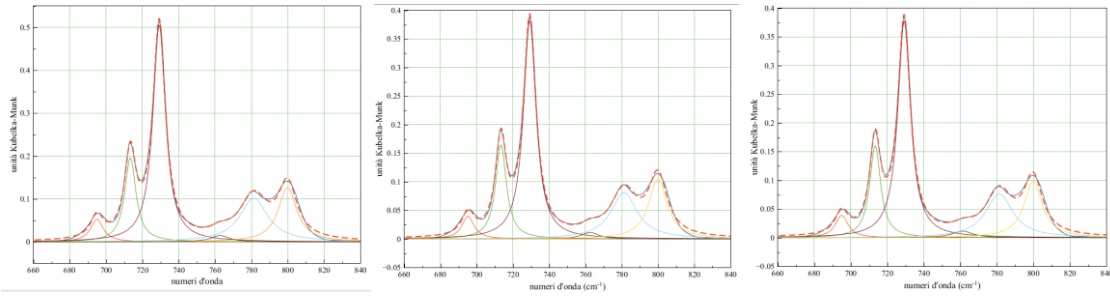


Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di TAGla 1, TAGla 2, TAGla 3

TAGla 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	694,90	713,29	729,22	747,91	760,79	781,37	799,82	
Intensità a	0,07	0,16	0,38	0,02	0,03	0,12	0,14	$\chi^2 = 0,004$
Area	1,04	1,83	5,50	0,23	0,75	3,64	2,87	$R^2 = 0,9958$
HWHM dx	4,79	3,60	4,62	4,65	8,06	9,93	6,38	

TAGla 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,11	713,31	729,32	747,98	759,67	781,09	799,78	
Intensità a	0,04	0,12	0,25	0,01	0,02	0,08	0,11	$\chi^2 = 0,0023$
Area	0,50	1,11	3,12	0,16	0,34	2,24	2,25	$R^2 = 0,9942$
HWHM dx	4,11	3,22	4,06	4,33	6,56	8,79	6,32	

TAGla 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,02	713,29	729,27	748,49	761,24	781,37	799,99	
Intensità a	0,09	0,19	0,49	0,02	0,04	0,16	0,18	$\chi^2 = 0,007$
Area	1,38	2,20	6,95	0,32	0,90	4,82	3,75	$R^2 = 0,9956$
HWHM dx	5,02	3,57	4,51	5,06	7,65	9,86	6,34	

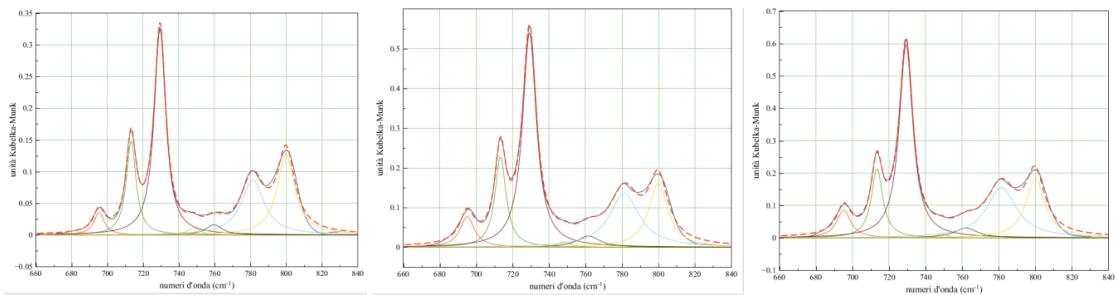


Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di TAGrv 1, TAGrv 2, TAGrv 3

TAGrv 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	694,99	713,38	729,26	0	762,75	781,28	799,86	
Intensità a	0,05	0,19	0,50	0	0,02	0,10	0,13	$\chi^2 = 0,0049$
Area	0,70	2,30	6,70	0	0,28	3,01	2,47	$R^2 = 0,9969$
HWHM dx	4,23	3,74	4,22	0	6,04	9,43	6,23	

TAGrv 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,21	713,39	729,24	0	762,53	781,21	799,86	
Intensità a	0,04	0,17	0,38	0	0,01	0,08	0,10	$\chi^2 = 0,0032$
Area	0,51	1,86	5,05	0	0,21	2,25	2,03	$R^2 = 0,9965$
HWHM dx	4,07	3,61	4,21	0	5,76	8,86	6,20	

TAGrv 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,04	713,38	729,24	0	761,26	781,28	799,86	
Intensità a	0,04	0,16	0,38	0	0,01	0,08	0,09	$\chi^2 = 0,0037$
Area	0,52	1,82	5,04	0	0,25	2,16	1,89	$R^2 = 0,9966$
HWHM dx	4,25	3,62	4,25	0	6,83	9,00	6,12	



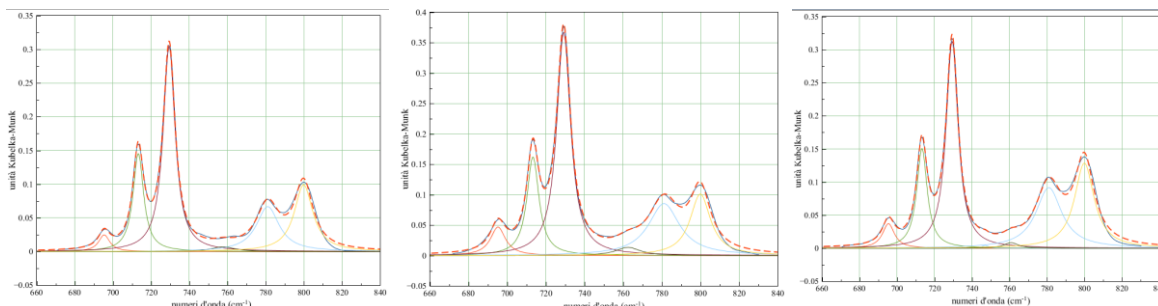
Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di TAGsg 1, TAGsg 2, TAGsg 3

TAGsg 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,35	713,29	729,42	748,30	759,66	781,25	799,93	
Intensità a	0,034	0,15	0,33	0,02	0,02	0,09	0,13	$\chi^2 = 0,0037$
Area	0,39	1,53	3,99	0,15	0,28	2,12	2,40	$R^2 = 0,9944$
HWHM dx	3,59	3,29	3,91	3,98	5,58	7,72	6,00	

TAGsg 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,08	713,32	729,22	748,22	761,58	781,29	799,87	

Intensità a	0,08	0,23	0,54	0,01	0,03	0,14	0,16	$\chi^2 = 0,0068$ $R^2 = 0,9965$
Area	1,16	2,66	7,84	0,19	0,69	4,28	3,25	
HWHM dx	4,78	3,73	4,63	4,30	7,60	10,05	6,47	

TAGsg 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,15	713,38	729,24	748,76	761,95	781,39	799,89	
Intensità a	0,09	0,21	0,59	0,01	0,03	0,16	0,18	$\chi^2 = 0,0094$ $R^2 = 0,9958$
Area	1,26	2,54	8,47	0,14	0,74	4,88	3,59	
HWHM dx	4,65	3,80	4,53	3,70	7,66	10,02	6,26	

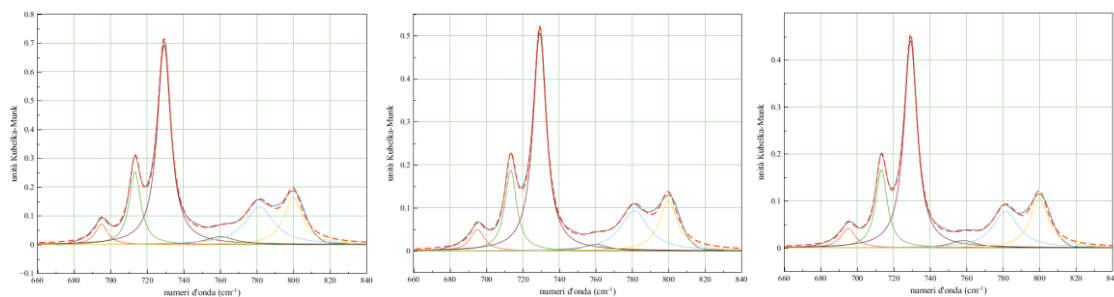


Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di TAGsm 1, TAGsm 2, TAGsm 3

TAGsm 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,41	713,28	729,43	0	757,66	781,0769	799,87	
Intensità a	0,25	0,15	0,30	0	0,01	0,07	0,09	$\chi^2=0,0023$ $R^2=0,996$
Area	0,28	1,54	3,65	0	0,17	1,51	1,84	
HWHM dx	3,52	3,36	3,82	0	7,42	7,23	5,92	

TAGsm 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,26	713,34	729,23	0	762,52	781,13	799,89	
Intensità a	0,05	0,16	0,37	0	0,01	0,09	0,10	$\chi^2 = 0,0024$ $R^2 = 0,9972$
Area	0,69	1,93	5,01	0	0,33	2,62	2,03	
HWHM dx	4,73	3,78	4,34	0	7,68	9,78	6,39	

TAGsm 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,44	713,29	729,38	746,99	760,85	780,94	799,92	
Intensità a	0,04	0,15	0,31	0,01	0,01	0,09	0,13	$\chi^2 = 0,0025$ $R^2 = 0,9961$
Area	0,46	1,60	3,81	0,03	0,13	2,41	2,58	
HWHM dx	3,90	3,38	3,88	2,11	4,73	8,38	6,33	



Deconvoluzione degli spettri da sinistra a destra di TAGvi 1, TAGvi 2, TAGvi 3

TAGvi 1	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,03	713,35	729,25	0	760,08	781,49	799,91	
Intensità a	0,07	0,25	0,69	0	0,28	0,13	0,16	$\chi^2 = 0,0104$
Area	0,92	3,01	9,69	0	0,85	4,01	3,12	$R^2 = 0,9965$
HWHM dx	4,10	3,79	4,45	0	9,77	9,68	6,07	

TAGvi 2	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,09	713,35	729,29	0	758,26	781,34	799,91	
Intensità a	0,05	0,19	0,51	0	0,015	0,09	0,12	$\chi^2 = 0,0034$
Area	0,72	2,25	6,94	0	0,39	2,74	2,18	$R^2 = 0,9972$
HWHM dx	4,63	3,83	4,36	0	8,12	9,38	6,001	

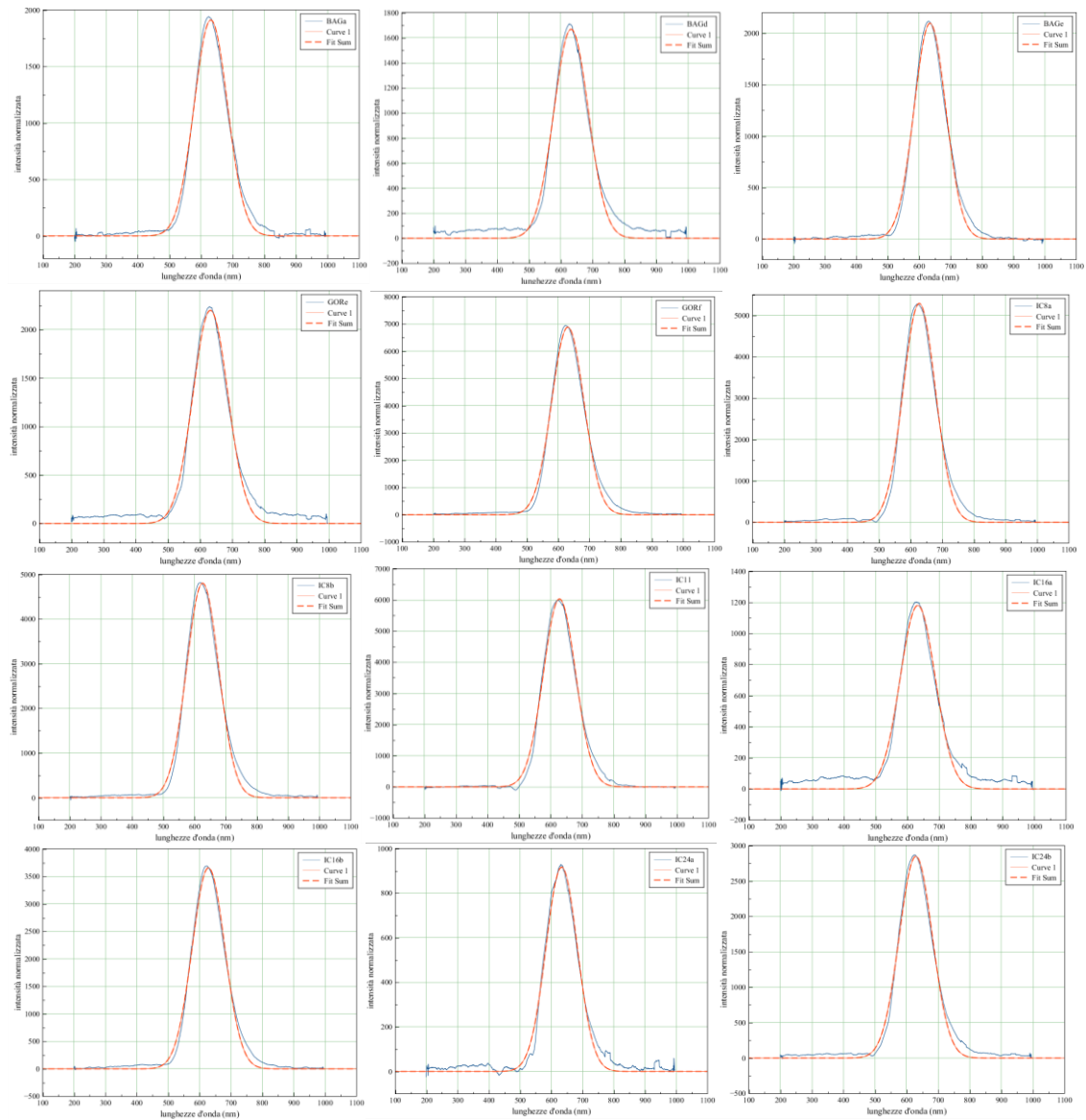
TAGvi 3	Q1	C	D	F2	F3	Q2	Q3	
Centro x_0	695,44	713,29	729,38	0	760,85	780,95	799,92	
Intensità a	0,04	0,17	0,44	0	0,02	0,08	0,11	$\chi^2 = 0,0025$
Area	0,62	1,99	6,01	0	0,42	2,06	1,97	$R^2 = 0,9961$
HWHM dx	4,81	3,81	4,34	0	8,71	8,45	5,97	

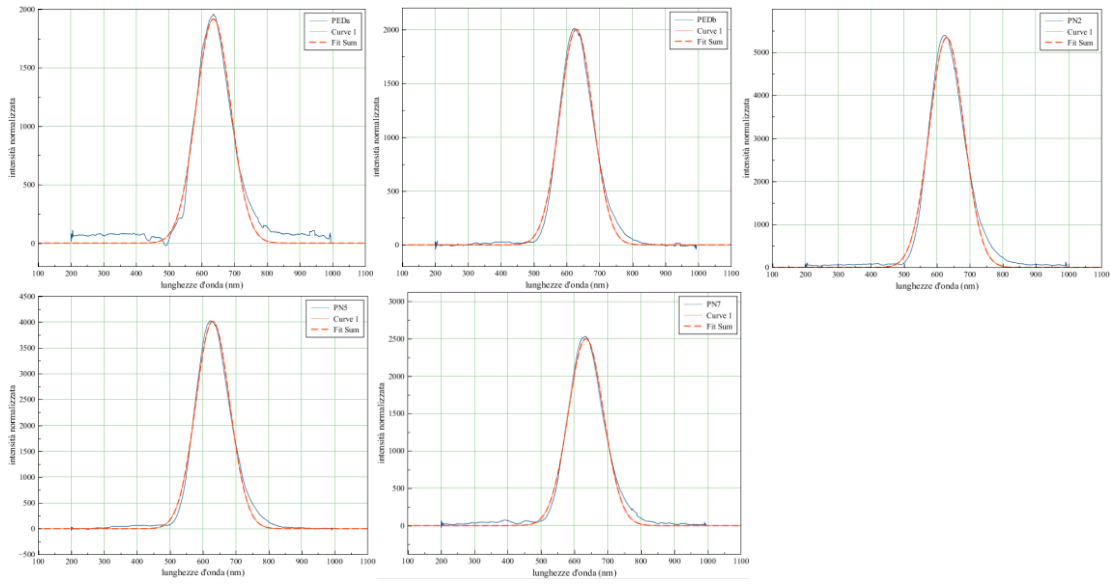
9.3 Interpolazione spettri IBIL

Eseguite con Magicplot Student versione 2.5.1 secondo curve gaussiane di equazione:

$$y(x) = a * \exp[-\ln(2) * (x-x_0)^2 / dx^2]$$

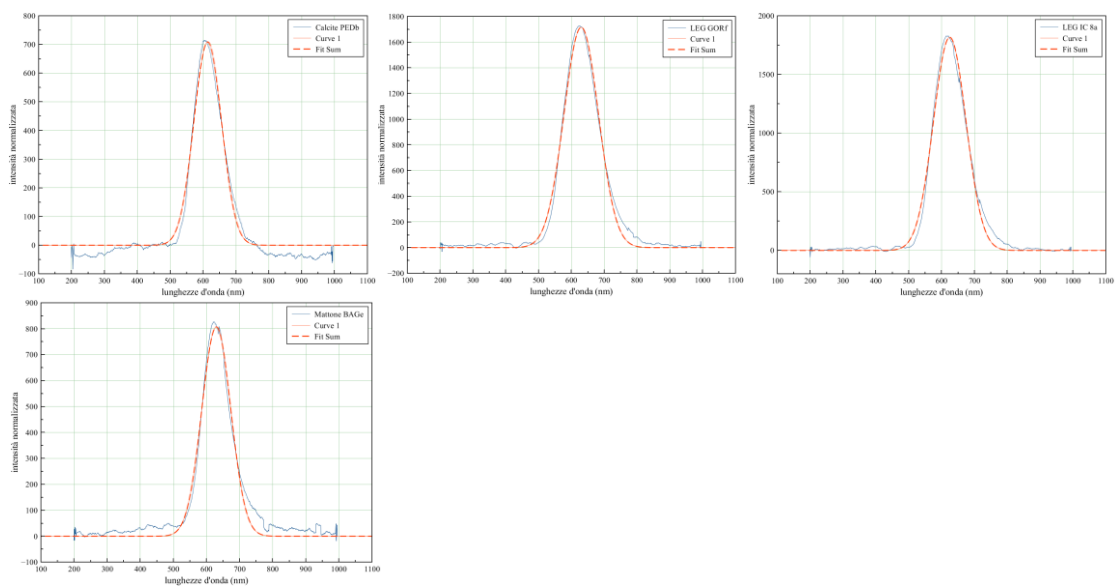
9.3.1 Intonaci e leganti





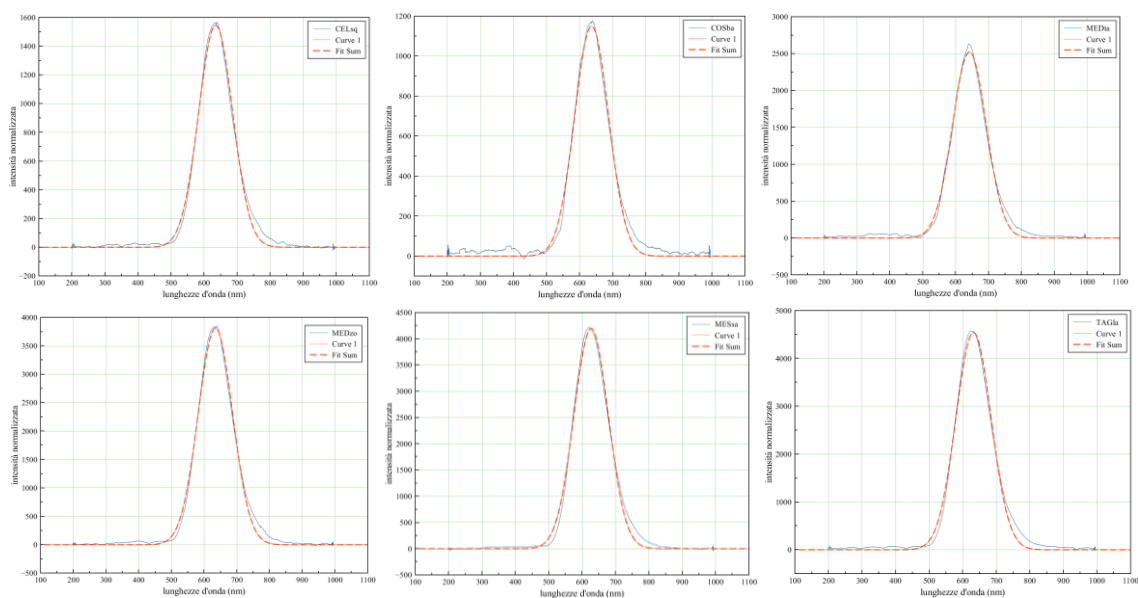
Campione	Altezza (a)	Centro (x_0)	dx	χ^2	R^2
BAGa	$1912,2 \pm 5,4$	$630,76 \pm 0,17$	$62,28 \pm 0,20$	$2,466e6$	0,9926
BAGd	$1668,7 \pm 7,3$	$632,26 \pm 0,27$	$64,08 \pm 0,32$	$4,610e6$	0,9812
BAGe	$2097,7 \pm 5,4$	$634,32 \pm 0,15$	$59,51 \pm 0,18$	$2,385e6$	0,9940
GORe	$2199,1 \pm 9,1$	$631,70 \pm 0,26$	$64,08 \pm 0,31$	$7,274e6$	0,9829
GORf	$6888,0 \pm 19,0$	$630,52 \pm 0,16$	$60,60 \pm 0,19$	$2,981e7$	0,9930
IC8a	$5292,5 \pm 16,3$	$626,96 \pm 0,18$	$60,23 \pm 0,22$	$2,200e7$	0,9912
IC8b	$4840,4 \pm 14,3$	$625,71 \pm 0,18$	$60,74 \pm 0,21$	$1,6928e7$	0,9919
IC11	$6029,8 \pm 17,3$	$627,87 \pm 0,17$	$60,06 \pm 0,20$	$2,466e7$	0,9926
IC24a	$916,9 \pm 3,5$	$632,92 \pm 0,22$	$59,43 \pm 0,26$	$0,969e6$	0,9868
IC24b	$2849,0 \pm 9,3$	$629,00 \pm 0,20$	$61,69 \pm 0,23$	$7,272e6$	0,9900
IC16a	$1180,8 \pm 6,1$	$632,50 \pm 0,33$	$65,03 \pm 0,39$	$3,284e6$	0,9727
IC16b	$3056,8 \pm 9,9$	$628,30 \pm 0,16$	$61,16 \pm 0,19$	$8,126e6$	0,9933
PEDa	$1916,5 \pm 8,3$	$635,76 \pm 0,27$	$62,88 \pm 0,31$	$3,200e8$	0,9816
PEDb	$2003,5 \pm 5,0$	$629,35 \pm 0,15$	$59,63 \pm 0,17$	$2,069e3$	0,9943
PN7	$2498,8 \pm 6,4$	$634,66 \pm 0,16$	$62,14 \pm 0,18$	$3,453e6$	0,9939
PN2	$5343,6 \pm 16,1$	$629,67 \pm 0,18$	$62,04 \pm 0,22$	$2,212e7$	0,9915
PN5	$4015,4 \pm 10,5$	$629,94 \pm 0,16$	$60,94 \pm 0,18$	$9,175e6$	0,9937

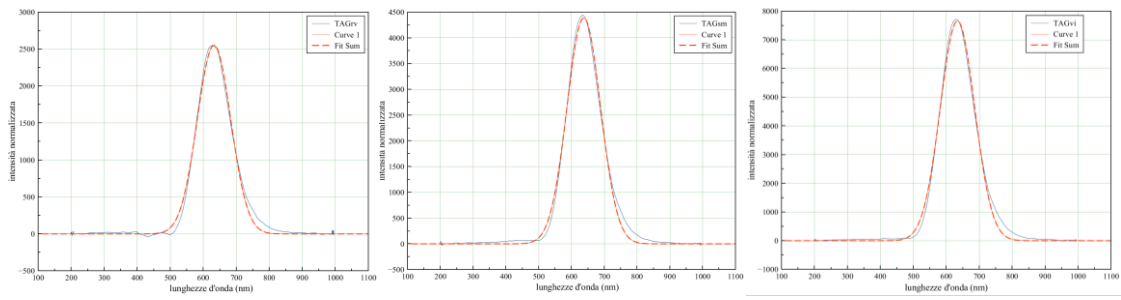
Leganti e aggregati



Campione	Altezza (a)	Centro (x_0)	dx	χ^2	R ²
LEG GORf	1715,6 ± 5,3	629,96 ± 0,19	61,98 ± 0,22	2,371e6	0,9911
LEG IC8a	1816,40 ± 5,93	624,75 ± 0,19	58,45 ± 0,22	2,466e6	0,9926
Calcite PEDb	708,8 ± 3,7	614,18 ± 0,25	49,73 ± 0,30	9,306 e6	0,9787
Mattone BAGE	807,1 ± 4,0	629,63 ± 0,25	51,64 ± 0,30	1,1322e6	0,9772

9.3.2 Fiumi

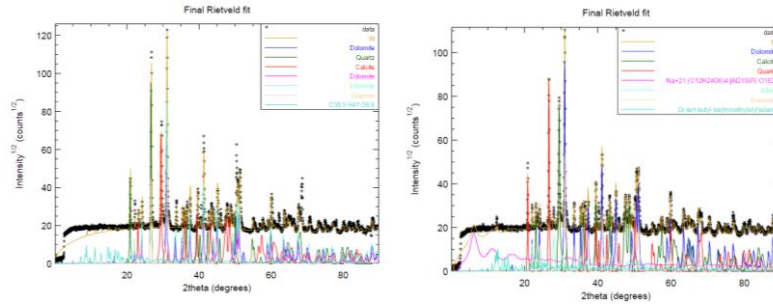




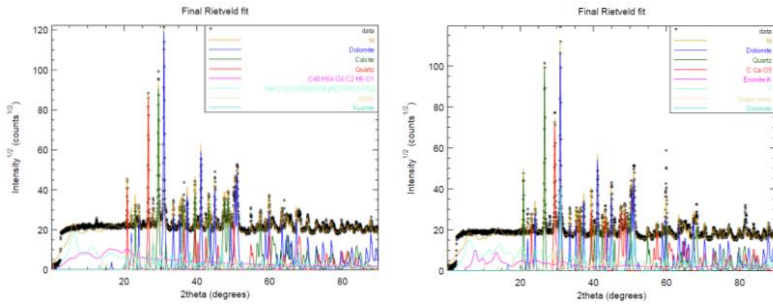
Campione	Altezza (a)	Centro (x_0)	dx	χ^2	R^2
CElsq	1545,5 ± 3,7	635,0 ± 0,1	60,78 ± 0,17	1,166e6	0,9946
COSba	1149,8 ± 3,5	636,1015 ± 0,1827	60,72 ± 0,22	1,035e6	0,9911
MEDta	2522,1 ± 6,1	641,83 ± 0,14	60,45 ± 0,17	3,050e6	0,9946
MEDzo	3810,7 ± 8,8	634,49 ± 0,14	61,88 ± 0,16	6,523e6	0,9951
MESsa	4196,6 ± 11,0	626,90 ± 0,16	60,74 ± 0,18	1,003e7	0,9938
TAGla	4540,9 ± 12,2	631,95 ± 0,16	61,83 ± 0,19	1,249e7	0,9933
TAGrv	2552,0 ± 6,8	632,58 ± 0,16	59,69 ± 0,18	3,772e6	0,9936
TAGsm	4386,4 ± 10,7	637,40 ± 0,14	60,23 ± 0,17	9,432e6	0,9946
TAGvi	7651,9 ± 18,3	633,83 ± 0,14	61,52 ± 0,17	2,821e7	0,9947

9.4 Analisi Rietveld XRD

9.4.1 Intonaci

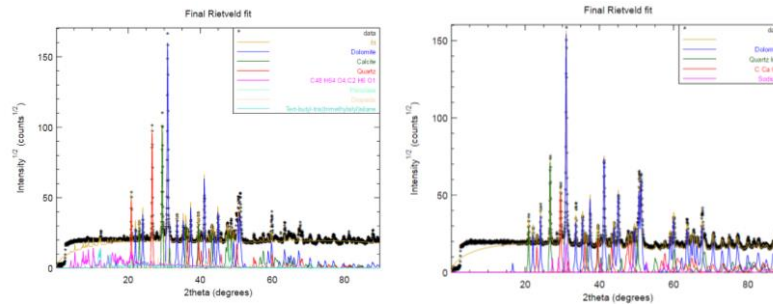


Fit Rietveld di IC24a, PEDA, GORf

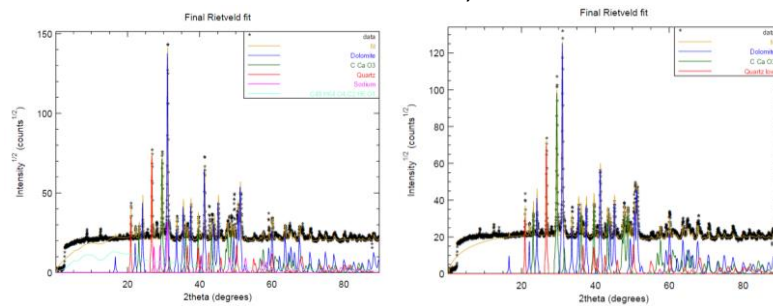


Fit Rietveld di GORf, PN5

9.4.2 Fiumi




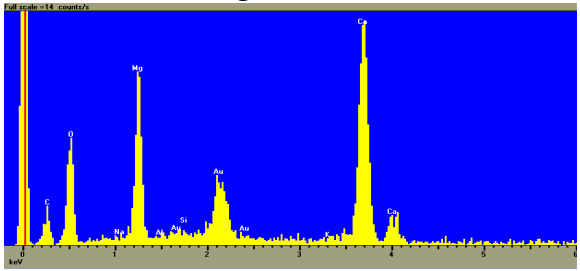
Fit Rietveld di LEMCs sam1, NONco sam1

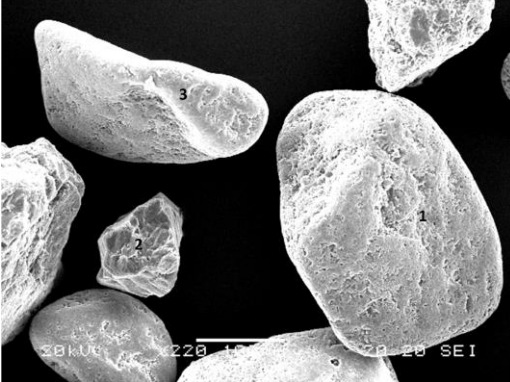
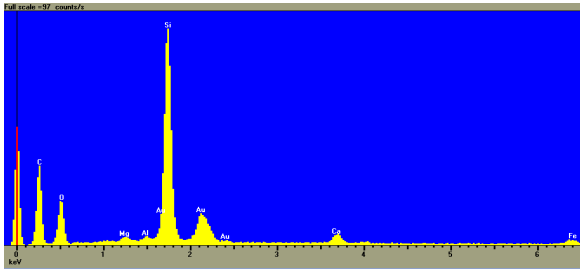
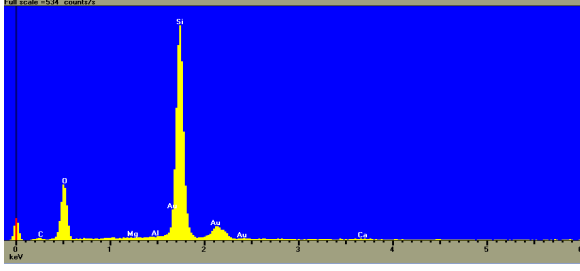
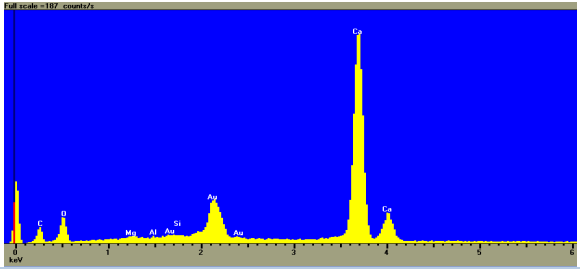


Fit Rietveld di TAGsg sam1, TAGsm sam1

9.5 Ulteriori osservazioni SEM/EDX

9.5.1 Intonaci

<p>BAGa</p>  <p>Immagine al SEM ingrandimento a X600</p>	<p>Dolomite</p> <p>Analisi EDX: Ca, Mg, C, O</p> 
--	--

<p>GORf</p>  <p>Immagine al SEM ingrandimento a X220</p>	<p>1. Allumosilicato di calcio 2. Quarzo 3. Calcite</p> <p>1. Analisi EDX: Si, O, C, Ca, Fe, Al</p>  <p>2. Analisi EDX: Si, O</p>  <p>3. Analisi EDX: Ca, O, C</p> 
---	---

IC8a

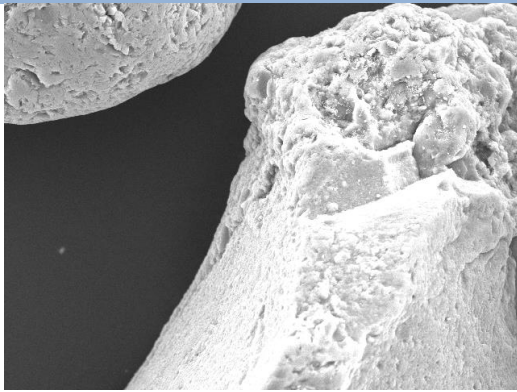
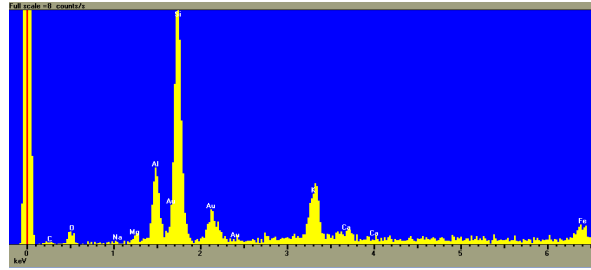


Immagine al SEM ingrandimento a X750

K-feldspato

Analisi EDX: Si, Al, K, C, O



IC24a

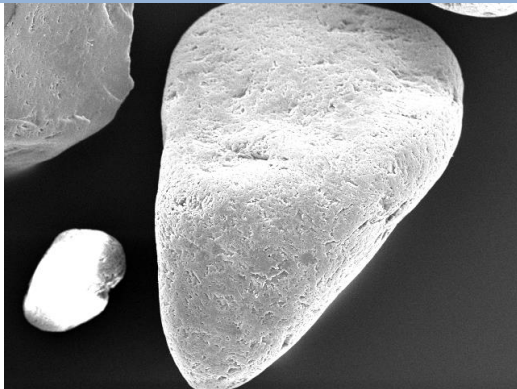
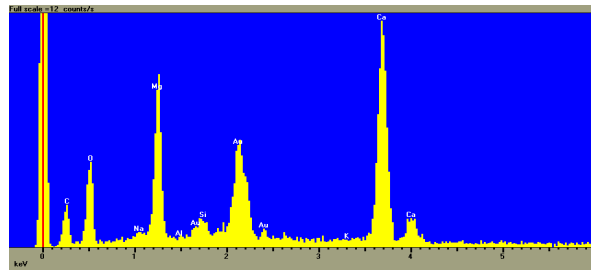


Immagine al SEM ingrandimento a X220

Dolomite

Analisi EDX: Ca, Mg, O, C



PEDa

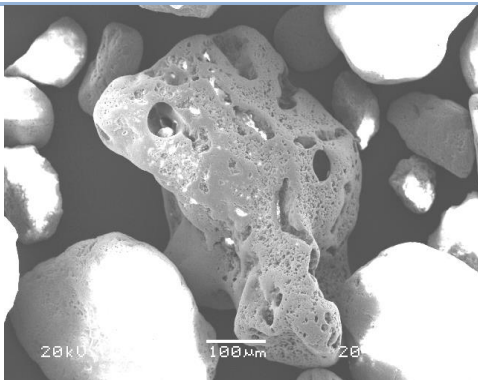
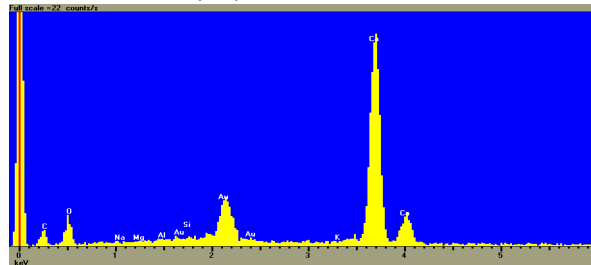


Immagine al SEM ingrandimento a X160

Calcite

Analisi EDX: Ca, O, C



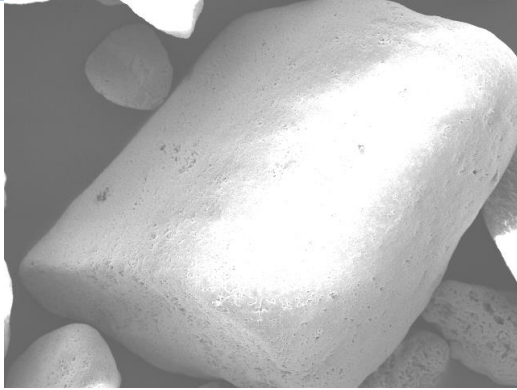
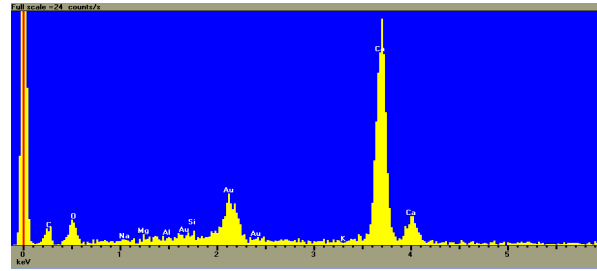


Immagine al SEM ingrandimento a X190

Calcite

Analisi EDX: Ca, O, C



PN5

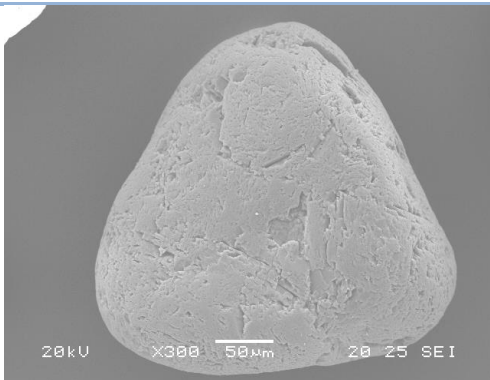


Immagine al SEM ingrandimento a X300

Dolomite

Analisi EDX: Ca, Mg, O, C

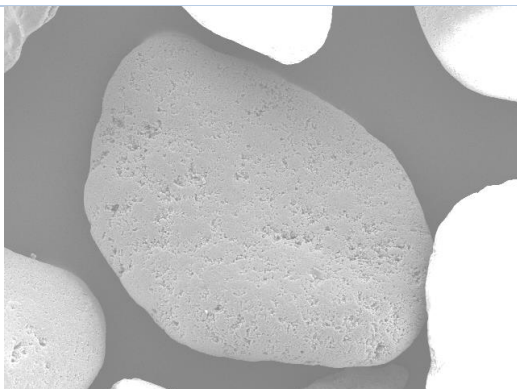
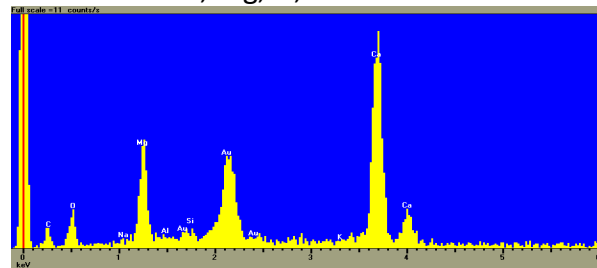
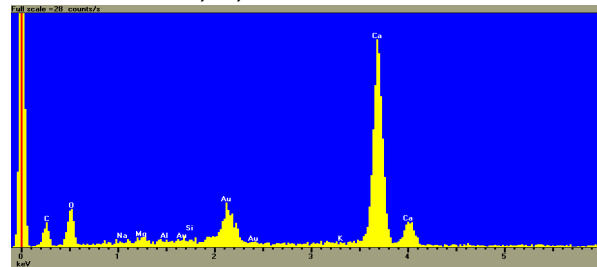
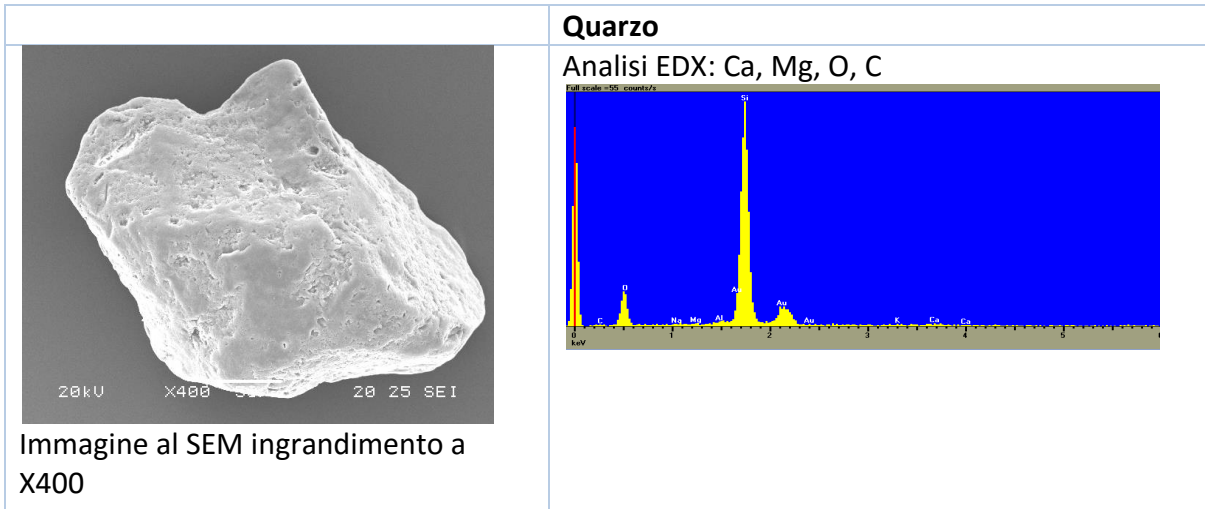


Immagine al SEM ingrandimento a X190

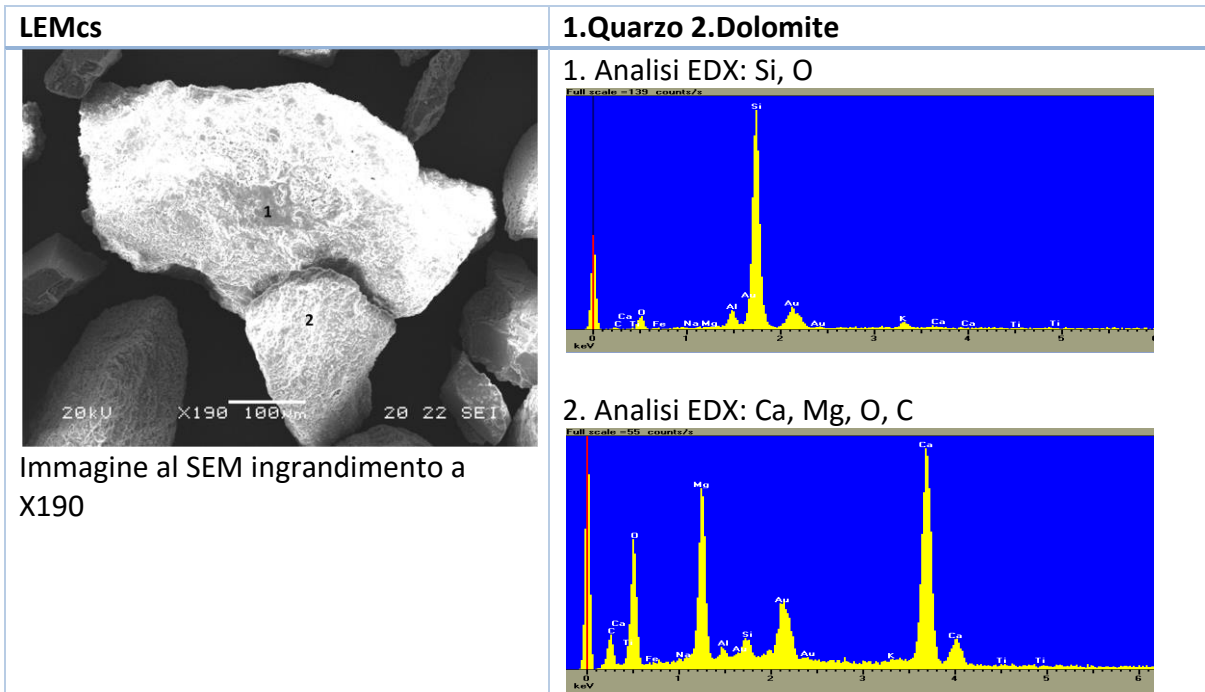
Calcite

Analisi EDX: Ca, O, C





9.5.2 Fiumi



TAGsg

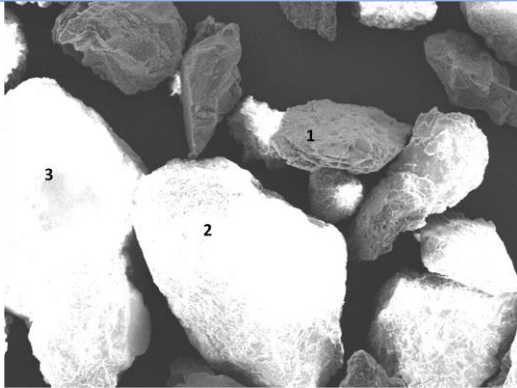
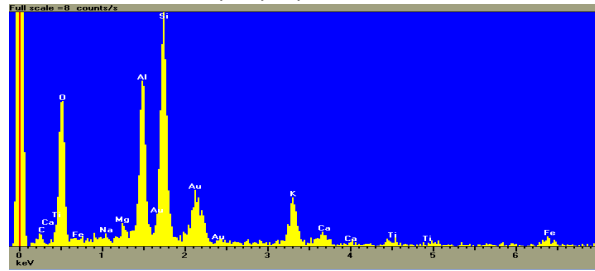


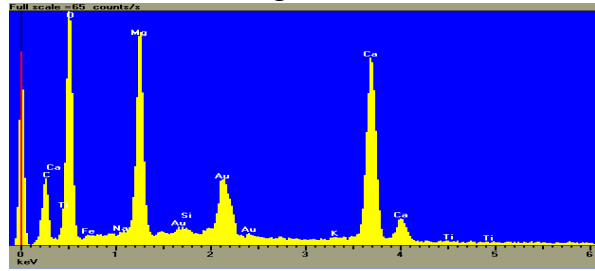
Immagine al SEM ingrandimento a X190

1.K-Feldspato 2.Dolomite 3.Plagioclasio

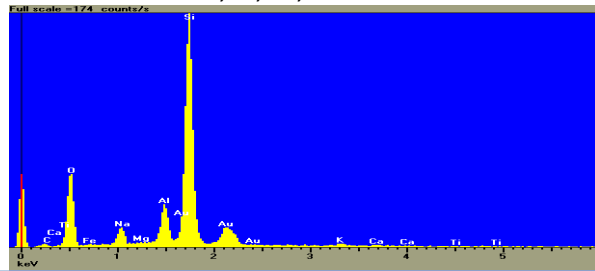
1. Analisi EDX: Si, Al, O, K



2. Analisi EDX: Ca, Mg, O, C



3. Analisi EDX: Si, O, Al, Na



TAGsm

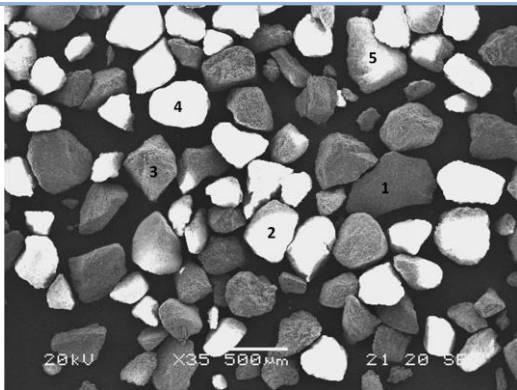
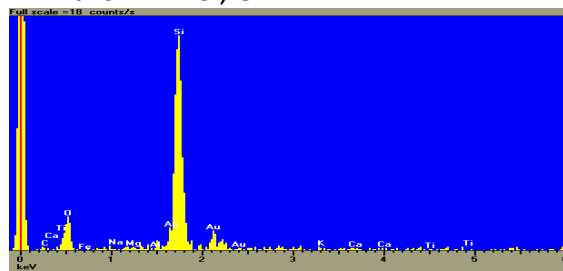


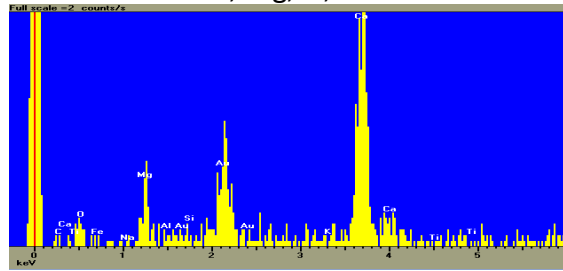
Immagine al SEM ingrandimento a X190

1.Quarzo 2.Dolomite 3.Alluminosilcato di calcio 4.Calcite 5.K-Feldspato

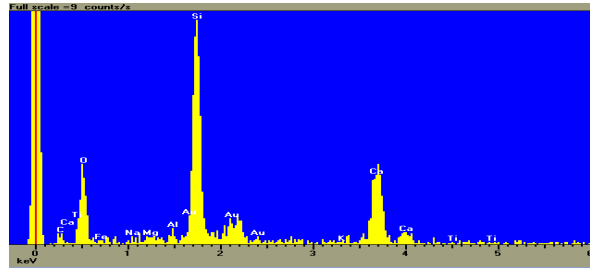
1. Analisi EDX: Si, O



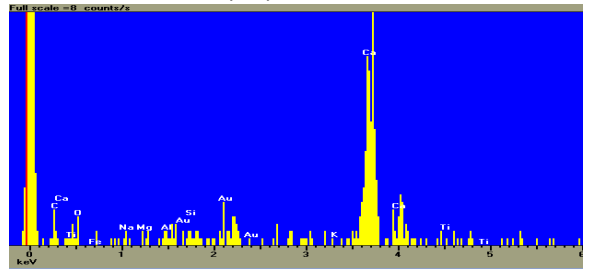
2. Analisi EDX: Ca, Mg, O, C



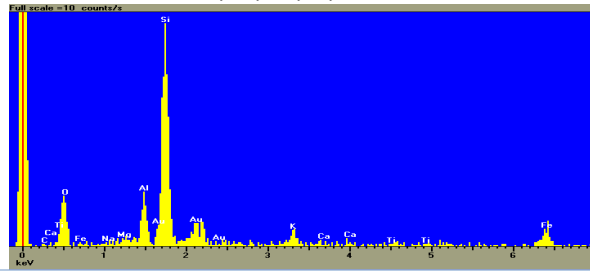
3. Analisa EDX: Si, O, Al, Ca



4. Analisa EDX: Ca, O, C



5. Analisa EDX: Si, O, Al, K, Fe



9.6 Spettri DRIFT fiumi

