UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CATANIA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE BIOLOGICHE GEOLOGICHE E AMBIENTALI

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE DELLA TERRA

XXVI CICLO

DOTT.SSA VALERIA COMITE

STUDIO DEI PROCESSI DI DEGRADO NATURALE E SIMULATO IN ROCCE CARBONATICHE

TESI DI DOTTORATO

Coordinatore

Chiar.mo Prof. C. MONACO

Tutor

Chiar.mo Prof. A. PEZZINO

CO-TUTOR

Dott.ssa A. BONAZZA
Dr. M. F. LA RUSSA

CATANIA 2013

A conclusione del mio lavoro di tesi è doveroso ringraziare il mio tutor, Chiar.mo Prof. Antonino Pezzino, il cui contributo professionale e umano è stato determinante per la riuscita di questo progetto. Porgo a lui la mia profonda gratitudine per la costante e interessata partecipazione alla mia attività di ricerca.

Sono riconoscente a tutto il mio gruppo di ricerca. In particolar modo un ringraziamento va al Dott. Mauro Francesco La Russa il primo ad aver creduto in me che, con la sua tenacia, accompagnata dalla sua consueta ironia, mi ha sostenuta e fatta crescere anche nei momenti più difficili. Sono grata inoltre, alla Dott.ssa Alessandra Bonazza che mi ha offerto la possibilità di sviluppare in questa ricerca scientifica tematiche a me in parte sconosciute, un sentito grazie inoltre, per il prezioso aiuto scientifico e per gli impagabili suggerimenti. Ringrazio in particolare modo anche la Dott.ssa Maria Cristina Belfiore che ha investito la sua conoscenza ed il suo tempo in interessanti confronti sull'intero lavoro svolto, consigliandomi, guidandomi costantemente, trasmettendomi la metodologia di lavoro, la rapidità e la capacità nell'affrontare problematiche diverse. Un affettuoso ringraziamento va poi sia al Dott. Silvestro Ruffolo, che ha contribuito significativamente ad alcuni dei risultati discussi in questa Tesi e sia alla Dott.ssa Donatella Barca per il supporto tecnico scientifico riguardo alcune strumentazioni utilizzate in questo lavoro.

Un ringraziamento speciale va inoltre a tutti i dottorandi e ex dottorandi: Giusj Fichera, Gabriele Lanzafame, Gino Zappalà, Michela Ricca, Piergiorgio Aloise, Natalia Rovella, e Raffaella De Luca, che hanno vissuto con me momenti di gioia e sconforto, grazie mille per l'amicizia e la fiducia che avete sempre avuto nei miei confronti.

Vorrei ringraziare in particolar modo la mia famiglia e Vincenzo che mi hanno supportato e incoraggiato durante tutto il periodo del dottorato.

Infine, e non sicuramente per ordine di importanza un grazie va a mia sorella e a due mie grandi amiche: Donatella, Diana e Giovanna, un grazie per tutto quello che avete condiviso con me, per la fiducia e l'aiuto che mi avete dato, il vostro sostegno è stato determinante per la riuscita di questo lavoro.

INDICE

PREMESSA 3

INTRODUZIONE E SCOPI DELLA RICERCA..... 7

CAPITOLO I - MATERIALI STUDIATI..... 9

PRIMA LINEA DI RICERCA

1.1 Cenni storici e architettonici dei monumenti presi in esame e dati sui relativi campionamenti 9

SECONDA LINEA DI RICERCA

1.2. Campionamento di materiali in cava, realizzazione di provini sperimentali ed esposizione in ambiente outdoor 25

CAPITOLO II - METODOLOGIE ANALITICHE 33

PRIMA LINEA DI RICERCA

2.1 Caratterizzazione delle croste nere 33

SECONDA LINEA DI RICERCA

2.2 Caratterizzazione dei provini sperimentali 35

CAPITOLO III - PRIMA LINEA DI RICERCA: CARATTERIZZAZIONE DELLE CROSTE NERE..... 41

3.1 Palazzo Corner (Italia) 41

3.1.1 Analisi mediante microscopia ottica 41

3.1.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR) 41

3.1.3 Analisi SEM-EDS 42

3.1.4 Analisi LA-ICP-MS 44

3.2 Duomo di Firenze (Italia) 48

3.2.1 Analisi mediante microscopia ottica 48

3.2.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR) 50

3.2.3 Analisi SEM-EDS 51

3.2.4 Analisi LA-ICP-MS 52

2.3 Vittoriano, Roma (Italia) 56

2.3.1 Analisi mediante microscopia ottica 57

2.3.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR) 57

2.3.3 Analisi SEM-EDS 57

2.3.4 Analisi LA-ICP-MS 58

3.4 Duomo di Milano (Italia) 61

3.4.1 Analisi mediante microscopia ottica 61

3.4.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR) 61

3.4.3 Analisi SEM-EDS 62

3.4.4 Analisi LA-ICP-MS 63

3.5 Torre di Londra (Regno Unito) 66

3.5.1 Analisi mediante microscopia ottica 66

3.5.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR) 69

3.5.3 Analisi SEM-EDS 69

3.5.4 Analisi LA-ICP-MS 71

3.6 Chiesa di S. Eustache, Parigi (Francia) 76

3.6.1 Analisi mediante microscopia ottica 76

3.6.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR) 77

3.6.3 Analisi SEM-EDS 78

3.6.4 Analisi LA-ICP-MS 78

3.7 Cattedrale di S. Rombouts, Mechelen (Belgio) 81

3.7.1 Analisi mediante microscopia ottica 81

3.7.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR) 81

3.7.3 Analisi SEM-EDS 82

3.7.4 Analisi LA-ICP-MS 83

3.8 Cattedrale di Siviglia (Spagna) 85

3.8.1 Analisi mediante microscopia ottica 85

3.8.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR) 86

3.8.3 Analisi SEM-EDS 87

3.8.4 Analisi LA-ICP-MS 88

CAPITOLO IV - SECONDA LINEA DI RICERCA: CARATTERIZZAZIONE DEI PROVINI SPERIMENTALI 92

4.1 Indagini in fase pre-espositiva 92

4.1.1 Provini tal quali 92

4.1.2 Provini trattati 97

4.2 Indagini in fase post-espositiva 102

4.2.1 Osservazioni mediante stereomicroscopio 102

4.2.1.1 Provini tal quali 102

4.2.1.2 Provini trattati 104

4.2.2 Analisi colorimetrica 107

4.2.2.1 Provini tal quali 107

3.2.2.2 Provini trattati 119

4.2.3 Analisi in cromatografia ionica 122

4.2.3.1 Provini tal quali 123

4.2.3.2 Provini trattati 128

4.2.3 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) 130

CAPITOLO V: DISCUSSIONE DEI RISULTATI E CONSIDERAZIONI FINALI..... 131

5.1 Prima linea di ricerca 131

5.2 Seconda linea di ricerca 135

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE 139

APPENDICI..... 141

APPENDICE I: Dati acquisiti mediante SEM-EDS 142

APPENDICE II: Dati acquisiti mediante LA-ICP-MS 159

APPENDICE III: Misure dell'angolo di contatto 209

APPENDICE IV: Fotografie dei provini sperimentali dopo esposizione 213

APPENDICE V: Misure colorimetriche 219

APPENDICE VI: Dati cromatografici dei provini sperimentali 224

BIBLIOGRAFIA..... 236

CAPITOLO I

MATERIALI STUDIATI

PRIMA LINEA DI RICERCA

La prima linea è incentrata sulla caratterizzazione minero-petrografica e geochimica di campioni di croste nere prelevati da monumenti di interesse storico-artistico ubicati in importanti città Italiane ed Europee

1.1 Cenni storici e architettonici dei monumenti presi in esame e dati sui relativi campionamenti

I monumenti Europei oggetto di studio sono i seguenti:

- ✓ Palazzo Corner, Venezia, Italia
- ✓ Duomo di Firenze, Italia
- ✓ Duomo di Milano, Italia
- ✓ Vittoriano, Roma, Italia
- ✓ Torre di Londra, Inghilterra
- ✓ Chiesa di S. Eustache, Parigi, Francia
- ✓ Cattedrale di S. Rombouts, Michelen, Belgio
- ✓ Cattedrale di Siviglia, Spagna

Prima di eseguire il campionamento su ciascun monumento sono state condotte indagini *in situ* al fine di identificarne le aree più rappresentative. Il numero di campioni prelevati dai singoli monumenti è variato in funzione della possibilità di prelievo. Il campionamento è avvenuto utilizzando le seguenti tecniche:

- rimozione meccanica mediante bisturi leggero (a lama mobile) e pesante (a lama fissa) per materiale incoerente;
- rimozione meccanica mediante scalpello e martello per materiale coerente.

Di seguito si riporta una breve descrizione dei singoli monumenti e il relativo campionamento.

Palazzo Corner, Venezia (Italia)

Nel cinquecento questo palazzo (Fig. 1) fu progettato per una ricca e influente famiglia veneziana, chiamata Cornaro, da Jacopo Sansovino, architetto responsabile della ristrutturazione dell'intera città di Venezia. Situato di fronte al Museo Guggenheim, sul

Canal Grande, questo edificio è attualmente la sede centrale della Prefettura e dell'Amministrazione Provinciale di Venezia.

La facciata è divisa in tre ordini. L'architettura dell'edificio incorpora diversi stili tra cui quello romanico veneziano. Quest'ultimo è caratterizzato da elementi classici come le superfici a rilievo del piano terra, le colonne con capitelli ionici e corinzi incorporate nel tipico palazzo veneziano che presenta ampie finestre e balconi.

Fig. 1. Palazzo Corner, Venezia.

Il principale materiale da costruzione impiegato è la "pietra" d'Istria, un calcare compatto di colore avorio, estratto da una cava situata nel nord-est d'Italia, fra Trieste e Monfalcone. Questa roccia è stata ampiamente utilizzata in passato, prima dai Romani, in seguito dai Bizantini e Longobardi e infine dalla Repubblica di Venezia (Bonazza et al., 2007).

Tre campioni sono stati prelevati sulla facciata del palazzo Corner, a diverse altezze dal piano di calpestio, rispettivamente a 25, 15 e 5 metri, come mostrato in Fig. 2.

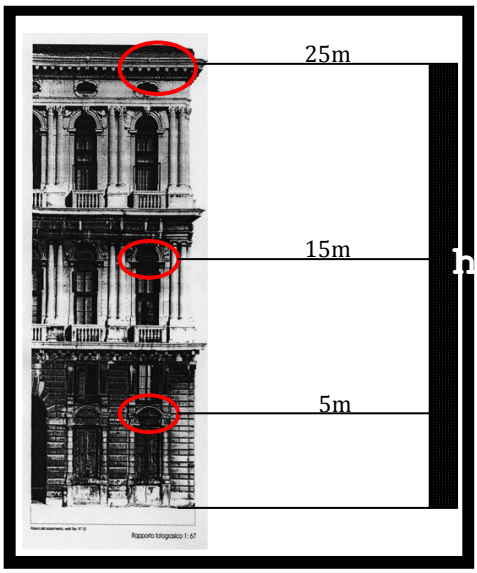

Fig. 2. Particolare della facciata di Palazzo Corner. Nell'immagine i cerchi in rosso evidenziano le aree campionate.

Nella fase di campionamento è stato possibile osservare che le croste nere si presentavano omogenee e compatte, con uno spessore millimetrico ed una forte coesione al substrato calcareo, che si mostrava in buono stato di conservazione (Fig. 3). Una breve descrizione dei campioni prelevati, unitamente ad informazioni riguardanti l'altezza di campionamento ed eventuali restauri precedenti, sono riportate in tabella 1.

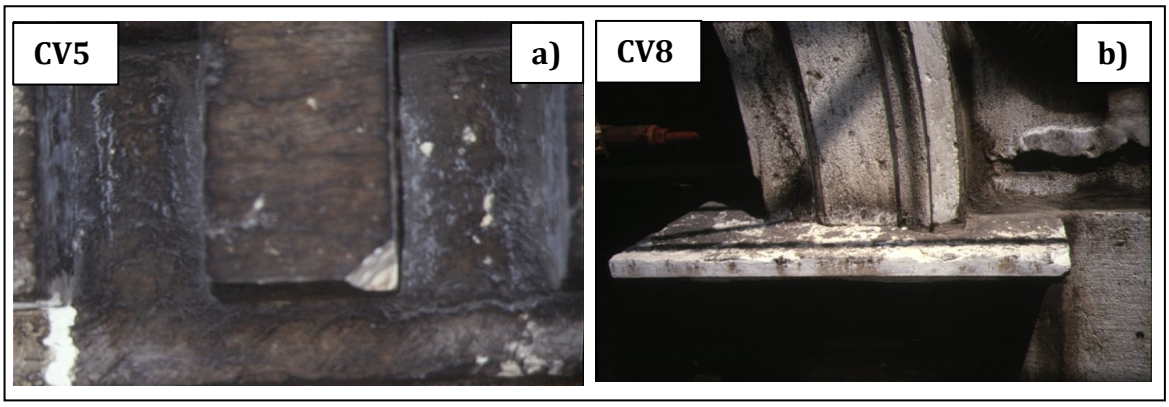

Fig. 3. Foto della zona di prelievo dei campioni CV5 (a) e CV8 (b), mostranti delle croste nere omogenee, compatte e ben aderenti al substrato.

Tabella 1. Elenco dei campioni prelevati dal Palazzo Corner.

Campione	*Altezza e area di prelievo*	*Descrizione*	*Informazioni su precedenti restauri*
CV5	25m, sulla facciata da una superficie verticale.	Crosta nera + substrato lapideo	Non ci sono informazioni attendibili sui restauri
CV8	15m, sulla facciata da una superficie orizzontale	Crosta nera + substrato lapideo	
CV12	5m, sulla facciata da superficie orizzontale	Crosta nera + substrato lapideo	

Duomo di Firenze (Italia)

La Cattedrale di Santa Maria del Fiore (Fig. 4) è ubicata nel centro della città di Firenze. L'edificio sorge nello stesso luogo, dove anticamente vi era la basilica di Santa Reparata, costruita nel V o VI secolo. La costruzione fu iniziata nel 1296, sotto la guida di Arnolfo di Cambio, e fu ultimata cinquecento anni dopo, nel 1884.

Fig. 4. Cattedrale di Santa Maria del Fiore a Firenze.

Numerosi importanti artisti contribuirono al completamento di questa imponente costruzione; tra i più significativi, ricordiamo Giotto, che continuò i lavori dopo Cambio dal 1334 al 1337, e Brunelleschi, autore della più grande cupola in muratura mai costruita. Del progetto Arnolfiano resta la forma della pianta, nonostante un successivo ampliamento da parte di Francesco Talenti, e il disegno originale della facciata, costruita fino al secondo ordine e poi distrutta e rifatta nel 1588. Al nuovo Duomo, dedicato alla figura della Madonna, fu dato il titolo di "Santa Maria del Fiore" (Argan 2000). L'edificio, che presenta una caratteristica pianta a fiore, si estende per una lunghezza di 153 metri ed una larghezza di 90 metri, l'altezza è di 90 metri dal pavimento all'apertura della lanterna.

I materiali utilizzati per la costruzione sono principalmente tre:

- ✓ Marmo di Carrara: estratta dalle Alpi Apuane, presenta un colore bianco brillante a una grana fine.
- ✓ Calcare Rosso o Rosso Maremma: si tratta di un calcare rosso micritico caratterizzato dalla presenza di ammoniti fossili, proveniente dalla zona del Chianti.
- ✓ Serpentinite o Verde di Prato: roccia metamorfica dal caratteristico colore verde, estratta nella zona di Prato.

Delle tre tipologie di materiale da costruzione, il presente lavoro di ricerca ha riguardato il Marmo di Carrara dato l'intenso degrado osservato sulla superficie architettonica da esso costituita. In particolare, nella zona campionata, dall'esame visivo, il marmo risultava poco coeso, con un alto grado di alterazione e fenomeni di esfoliazione estesa. Solo in alcune aree il substrato di marmo presentava un buon grado di conservazione.

Quattro campioni di croste nere, sotto forma di frammenti, sono stati raccolti sul lato sud-est (Figg. 5 e 6) della cattedrale di Santa Maria del Fiore, a un'altezza di 60 m dal piano di calpestio. Il lato del monumento campionato è stato restaurato nel 1500 e risultava esposto ad un intenso traffico veicolare fino all'ottobre 2009, quando l'area è stata completamente pedonalizzata. I campioni di crosta nera prelevati hanno prevalentemente una morfologia dendritica, con spessore che raggiunge in alcuni casi anche i 4 mm. Una breve descrizione dei campioni prelevati, unitamente ad informazioni riguardanti l'altezza di campionamento ed eventuali restauri precedenti, sono riportate in tabella 2.

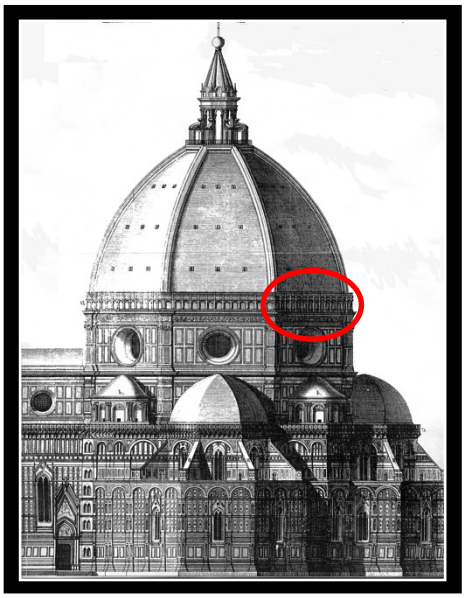

Fig. 5. Lato sud-est della cattedrale; in rosso viene evidenziata l'area in cui è stato effettuato il campionamento.

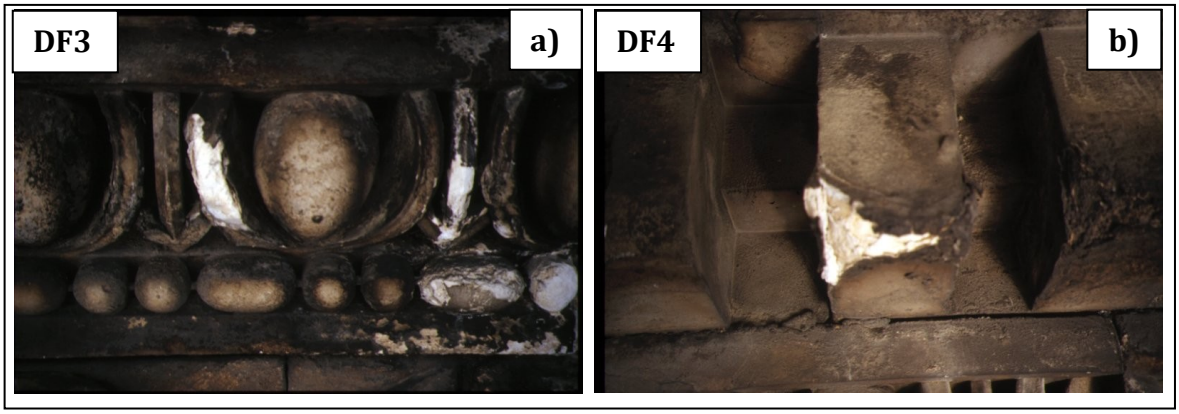

Fig. 6. a) Foto del punto di prelievo dei campioni DF3; b) foto del punto di prelievo del campione DF4. I campioni sono stati prelevati dalle facciata lato sud-est della Cattedrale di Santa Maria del Fiore, ad un'altezza di 60 m dal piano di calpestio.

Tabella 2. Elenco dei campioni prelevati dalla Cattedrale di Santa Maria del Fiore.

Campione	*Altezza e area di prelievo*	*Descrizione*	*Informazioni su precedenti restauri*
DF3	Altezza 60m, lato sud est da elemento decorativo	Crosta nera dendritica + frammento di substrato lapideo.	Sono stati eseguiti restauri nel 1500
DF4	Altezza 60m, lato sud-est da elemento decorativo	Crosta nera dendritica + frammento di substrato lapideo.	
DF8	Altezza 60m, lato sud-est da elemento decorativo	Crosta nera dendritica + frammento di substrato lapideo.	
DF10	Altezza 60m, lato sud- da una superficie orizzontale, dove si evidenzia una crescita della crosta orientata lungo la direzione del vento.	Crosta nera dendritica + frammento di substrato lapideo.	

Monumento Vittoriano, Roma (Italia)

Il Monumento nazionale a Vittorio Emanuele II di Savoia, meglio conosciuto con il nome di Vittoriano (Fig. 7), è situato a Roma, in piazza Venezia, zona di snodo e cerniera del traffico romano, che collega il centro antico e la zona di Campo Marzio. Alla morte di Vittorio Emanuele II, nel 1878, fu deciso di innalzare un monumento che celebrasse il Padre della Patria e con lui l'intera stagione risorgimentale. La costruzione del monumento iniziò nel 1885 ad opera dell'architetto marchigiano Giuseppe Sacconi e fu completata nel 1935 con il completamento del piano interrato.

Fig. 7. Monumento Vittoriano, Roma.

Il progetto di Sacconi si ispirava a grandi complessi classici come l'Altare di Pergamo e il tempio di Palestrina; il monumento quindi risulta essere un grande spazio pensato come

un "foro" aperto ai cittadini, in una sorta di piazza sopraelevata nel cuore di Roma. L'edificio, per le sue notevoli dimensioni, presenta una struttura dinamica e semplice nella concezione generale, ma complicatissima nei particolari. Elemento fondamentale del monumento è il portico neoclassico caratterizzato da colonne in stile corinzio (con foglie d'acanto scolpite su marmo) che coincidono ai lati con due rispettivi pronai a due colonne (realizzate sempre con capitelli corinzi). Il coronamento dell'edificio, in corrispondenza di ciascun pronao, è ornato da due quadrighe bronzee sormontate da Vittorie alate, che ripropongono le sinergie architettoniche ed espressive degli archi di trionfo (Argan 2000).

Il progetto originario dell'opera di stile Neoclassico (una delle più grandi realizzate nell'Ottocento) prevedeva l'utilizzo del travertino romano, ma il monumento venne poi realizzato con il Botticino, famosa roccia di provenienza bresciana, essendo questo materiale più facile da lavorare e da scolpire. Le cave di questo materiale si trovano in Lombardia, nei dintorni della città di Brescia. Questa roccia sedimentaria calcarea a grana fine è molto compatta ed ha un colore biancastro.

Il campionamento è stato eseguito in un'area costruita nel 1891 (e da allora mai restaurata), in corrispondenza della base della colonna vicino al propileo di destra del monumento (Fig. 8). Il campione prelevato (VR2) è composto da una crosta nera molto compatta, con spessore di pochi millimetri e ben aderente al substrato, quest'ultimo in buono stato di conservazione (Fig. 9).

Fig. 8. Area in cui è stato eseguito il campionamento in corrispondenza della colonna vicino al propileo.

Fig. 9. Dettaglio dell'area campionata dal propileo di destra del monumento Vittoriano.

Duomo di Milano (Italia)

Si tratta di un edificio tardo-gotico d'ispirazione "Renano-Boema", situato nel centro della città di Milano (Fig. 10). Il progetto ambizioso della costruzione dell'edificio fu affidata, nel 1386, a Gian Galeazzo Visconti, che chiamò al suo servizio architetti francesi e tedeschi, come Jean Mignot, Jacques Coene o Enrico di Gmünd, i quali però restarono in carica per pochissimo tempo (Argan 2000). La costruzione della fabbrica andò avanti a rilento e con numerose revisioni al progetto che si susseguirono nei vari secoli fino al 1894, anno in cui avvenne il completamento della facciata.

Fig. 10. Facciata principale del Duomo di Milano.

Il Duomo ha una pianta a croce latina, con piedicroce a cinque navate e transetto a tre, al cui incrocio dei bracci si innalza il tiburio che ne conferisce un notevole slancio verticale attenuato dalla scarsa differenza di altezza delle navate (Argan 2000). La chiesa è lunga

158 metri, larga 93 metri, alta 108 metri ed ha una superficie totale di 11700 metri^2. La struttura portante è composta dai piloni e dai muri perimetrali rinforzati da contrafforti in cui si innestano guglie e pinnacoli che non hanno una funzione portante ma solo estetica.

La cattedrale è interamente costruita con una roccia locale che è il marmo di Candoglia (Grossi & Brimblecombe, 2006), una roccia metamorfica a grana media che presenta una colorazione variabile dal bianco al rosa al grigio (Bonazza et al., 2007). Questo materiale lapideo, estratto in Val d'Ossola, è attualmente utilizzato per i lavori di restauro e conservazione del Duomo.

I due campioni di crosta nera oggetto di questo studio (DM8 e DM11) sono stati prelevati dal lato sud della cattedrale, a circa 40 metri dal piano di calpestio, nella zona sottostante la guglia otto dalla facciata posteriore (come mostrato in Fig. 11), in un'area mai soggetta a interventi di restauro negli ultimi cinquecento anni. Le croste nere, campionate da elementi decorativi (Fig. 12), presentano morfologia irregolare, dendritica e spessore compreso tra 4 mm e 1 cm. Una breve descrizione dei campioni prelevati, unitamente ad informazioni riguardanti l'altezza di campionamento ed eventuali restauri precedenti, sono riportate in tabella 3.

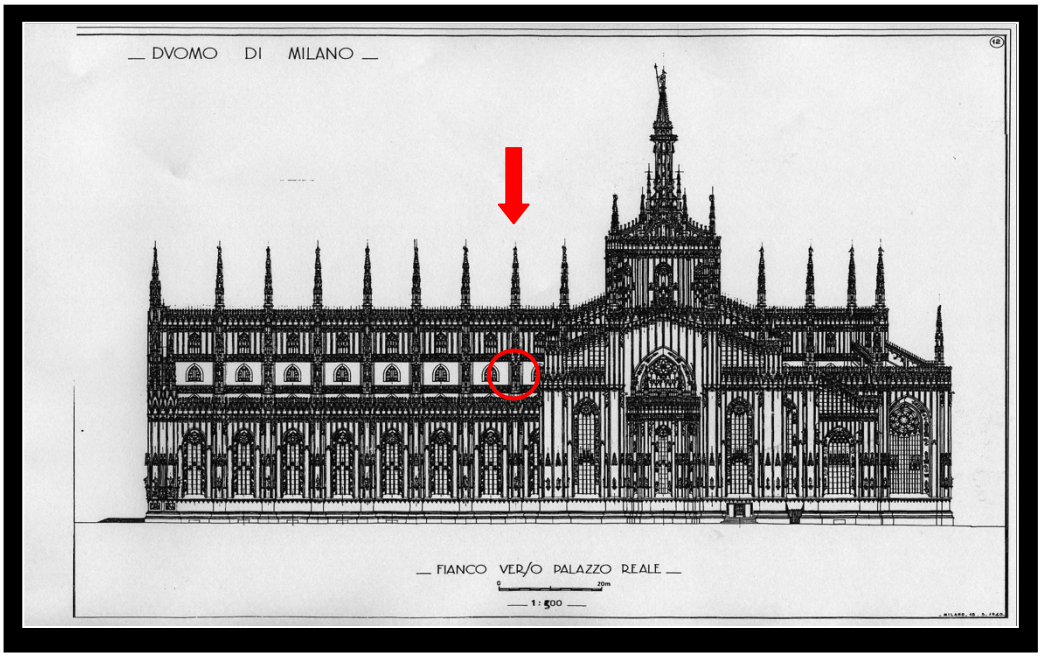

Fig. 11. Pianta lato sud della Cattedrale. Il cerchio in rosso evidenzia l'area in cui è avvenuto il campionamento.

difensiva (De Vecchi et al. 2000). In seguito, Enrico III trasformò la Torre di Londra nella principale residenza reale.

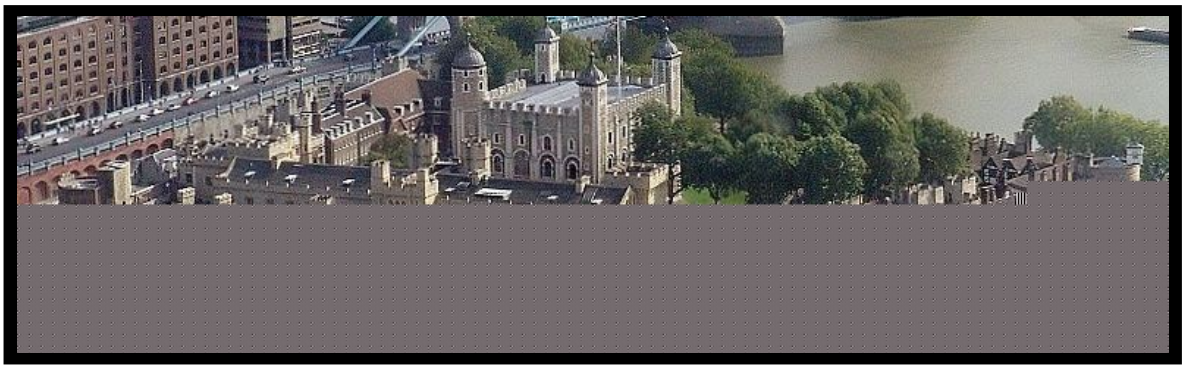

Fig. 13. Torre di Londra, Regno Unito.

Parte della costruzione fu danneggiata durante la seconda guerra mondiale e oggi custodisce i gioielli della corona. Sono venti le tipologie di materiale lapideo utilizzato nei secoli per la costruzione di questo complesso architettonico. Il materiale utilizzato per la realizzazione della cortina interna ed esterna è costituito da una roccia chiamata "Kentish Ragstone" un calcare duro, estratto da cave site nei pressi della città, che è stato ampiamente utilizzato nell'architettura londinese durante il periodo romano e medievale (Dimes & Ashurst, 2011).

Dall'esame visivo durante il campionamento, il substrato risultava poco coeso, con un alto grado di danneggiamento e fenomeni di esfoliazione estesa. Il campionamento è stato eseguito dalle mura della cortina esterna e interna (Outer Curtain Wall e Inner Curtain Wall) lungo i lati sud, est e nord-est, e lungo il fossato (Moat) ad est (Fig. 14). I campioni di crosta sono stati prelevati ad un'altezza compresa tra 1,50 e 2,50 m dal suolo.

Le otto croste campionate mostrano caratteristiche differenti nel colore, nello spessore e nella morfologia, in funzione della diversa esposizione alle acque piovane, del differente tempo di accumulo e delle diverse caratteristiche tessiturali del materiale sottostante. In particolare, sono state prelevate due tipologie di croste nere: a) la prima si riferisce a croste di aspetto dendritico, con spessore elevato fino a circa 7 mm (poiché di deposizione più antica), prelevate da aree presumibilmente restaurate agli inizi del XIX secolo (Fig. 15a,b); b) la seconda riguarda croste di colore grigio-bruno, di aspetto più compatto e omogeneo, di spessore ridotto (poiché di formazione più recente), ben aderenti al substrato e prelevate in zone restaurate tra il 1930 e il 1960 (Fig. 15c,d).

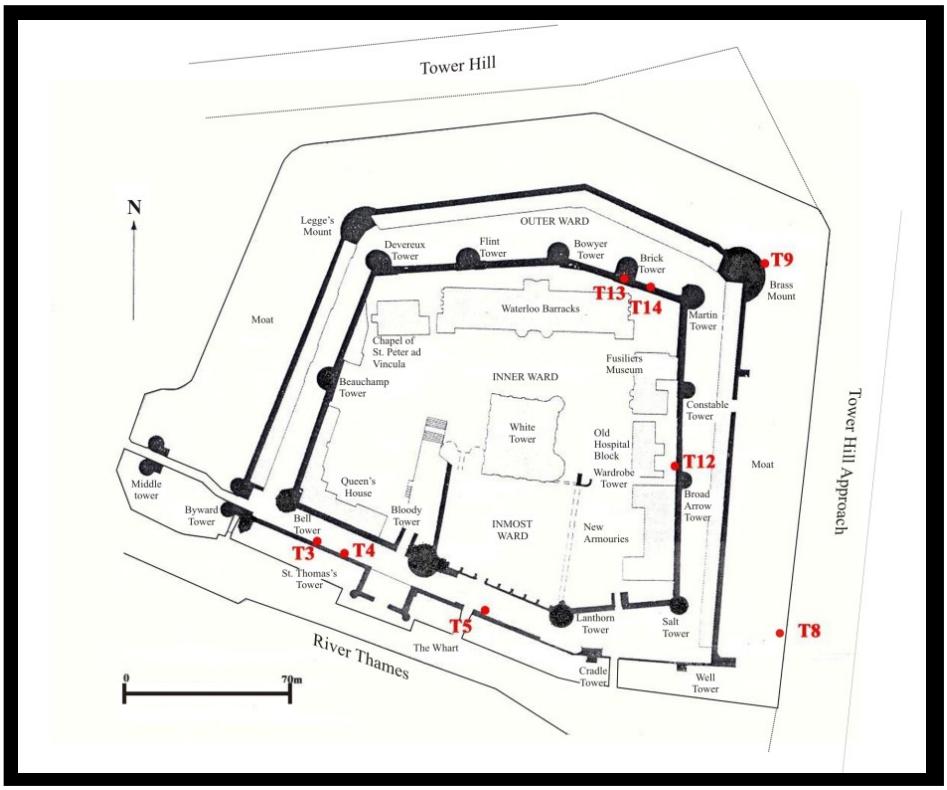

Fig. 14. Piantina della Torre di Londra mostrante l'ubicazione dei punti di campionamento.

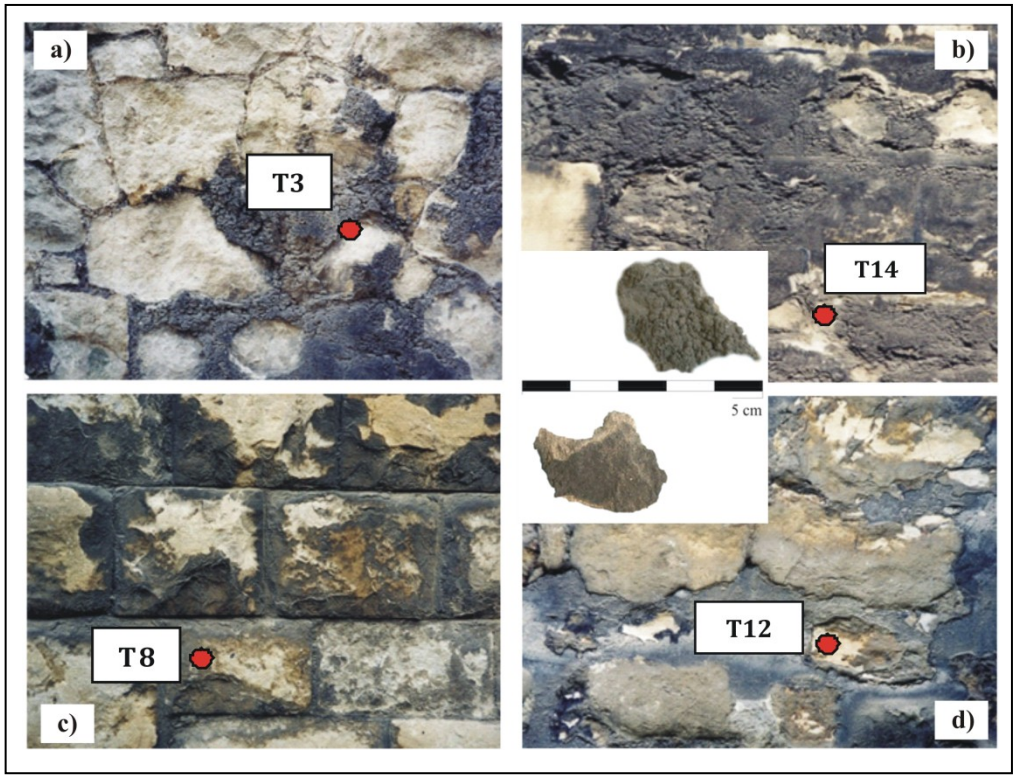

Fig. 15. a) Foto mostranti le aree di prelievo di alcuni campioni di crosta di tipo: a,b) dendritico e c,d) grigio-bruno.

Una breve descrizione dei campioni prelevati, unitamente ad informazioni riguardanti l'altezza di campionamento ed eventuali restauri precedenti, sono riportate in tab. 4.

Tabella 4. Elenco dei campioni prelevati dalla Torre di Londra.

Campione	*Altezza e area di prelievo*	*Descrizione*	*Informazioni su precedenti restauri*
T3-T4	1.5 m, prelievo effettuato lungo la cinta muraria esterna di Curtain Wall, a nord, di fronte la Queen House.	Crosta nera dendritica + substrato lapideo	Restauro effettuato intorno al 19th secolo, sembra che non ci siano stati interventi di restauro precedenti.
T5	1.5 m, prelievo effettuato lungo la cinta muraria esterna di Curtain Wall, a nord, vicino il cancello di The Wharf.	Crosta nera dendritica + substrato lapideo	Restauro effettuato intorno al 19th secolo, sembra che non ci siano stati interventi di restauro precedenti.
T8	1.5 m, prelievo effettuato lungo il fossato sul rivestimento murario, a ovest.	Crosta grigio-bruno + substrato lapideo	L'aria di campionamento è stata restaurata intorno al 1930.
T9	1.5 m, prelievo effettuato a Brass Moun, lungo il fossato a nord est sul rivestimento murario, facciata a nord	Crosta grigio-bruno + substrato lapideo	L'aria di campionamento è stata restaurata intorno al 1930.
T12	1.5 m, prelievo effettuato vicino alla Broad Arrow Tower, lato opposto all'Old Hospital, lato est, facciata ovest	Sottile crosta nera di aspetto globulare + frammento di substrato lapideo	L'aria di campionamento è stata restaurata intorno al 1960/70.
T13-T14	2.5 m, prelievo effettuato all'interno di Curtain Wall, tra Brick Tower e Martin Tower, verso il lato nord, facciata a sud.	Crosta nera dendritica + substrato lapideo	Restauro effettuato intorno al 19th secolo, sembra che non ci siano stati interventi di restauro precedenti.

Chiesa di S. Eustache, Parigi (Francia)

La Chiesa S. Eustache (Fig. 16) si trova nel centro di Parigi, nel quartiere di Halles, una zona che da venticinque anni è pedonale (Bonazza et al., 2004). La chiesa, una tra le più grandi di Parigi, fu ideata dall'architetto italiano Domenico da Cortona ed edificata dal 1532 al 1640. La mancanza di risorse e le guerre di religione ne ritardarono la costruzione, infatti, il completamento dell'edificio religioso richiese più di un secolo. L'edificio è caratterizzato principalmente da uno stile gotico fiammeggiante, con decorazioni rinascimentali. L'esterno risulta essere molto raffinato, in particolare la decorazione scultorea dei portali a nord, la facciata ad est e il frontone del 1764 (De Vecchi 2000). L'interno è organizzato in cinque navate, con numerose vetrate che danno

luce all'ambiente. Attorno all'altare principale corre un coro, circondato a sua volta da un deambulatorio sul quale si aprono cappelle laterali come quelle della navata.

Fig. 16. Chiesa di S. Eustache, Parigi.

L'edificio religioso raggiunge un'altezza di 44 metri dal livello del suolo ed è costruito interamente da una pietra chiamata "Parisian Lutetian", un calcare biosparitico grigio a grana fine (conosciuto anche come "Pierre de Curville"), utilizzato anche per la costruzione di altri monumenti importanti a Parigi, quali ad esempio la Cattedrale di Notre-Dame e il museo del Louvre (Lefrévre et al., 2007).

Il campionamento della chiesa, ha previsto il prelievo di un singolo campione raccolto sulla terrazza a nord della chiesa, ad un'altezza di 40 metri dal piano di calpestio. Il frammento prelevato, identificato con la sigla EP**,** è composto da crosta nera ed una piccola porzione di substrato lapideo. Le informazioni su eventuali interventi di restauro effettuati sul monumento sono poco attendibili.

Cattedrale di S. Rombouts, Mechelen (Belgio)

La Cattedrale di S. Rombouts a Mechelen (Fig. 17), di stile tardo-gotico, presenta una superficie di 3870 metri^2 ed una altezza di 97 metri. La costruzione del monumento partì nel 1270 con la realizzazione della parete orientale e continuò fino al 1452 quando venne ultimata.

Fig. 17. Cattedrale di S. Rombouts a Mechelen, Belgio.

La cattedrale, in croce latina, è divisa in tre navate ed è contraddistinta da una possente torre, tra le più famose del Belgio, che ne domina con la sua forma quadrangolare il paesaggio urbano. Per l'edificazione di questo monumento è stata utilizzata la "pietra di Bagelem", un calcare di colore grigio-giallastro del Terziario, ampiamente utilizzato nell'architettura belga.

Il campionamento effettuato ha previsto il prelievo di un singolo campione dalla facciata principale della Cattedrale, ad un'altezza di circa 2 metri dal piano di calpestio. Il frammento prelevato, identificato con la sigla CM**,** è composto da crosta nera ed una piccola porzione di substrato lapideo. Nessuna informazione è disponibile su eventuali restauri precedenti.

Cattedrale di Siviglia (Spagna)

La Cattedrale di Siviglia (Fig. 18) è la più grande tra tutte le chiese gotiche europee oltre che il santuario cristiano più grande al mondo. La sua costruzione, iniziata tra il 1402 e il 1405, fu interrotta alla fine del XV secolo e poi ultimata nel maggio del 1507 (De Vecchi 2000). La cattedrale, a pianta rettangolare, è composta da cinque navate, in puro stile gotico con absidi e un deambulatorio. L'esterno, un magnifico gioco di volumi che manifesta il talento del suo architetto (di cui non si conosce il nome) presenta un patio di forma rettangolare, che funge da chiostro della chiesa, e la Giralda esercita la funzione di torre campanaria.

Fig. 18. Cattedrale di Siviglia, Spagna.

Il materiale da costruzione impiegato è una biocalcarenite fossilifera di colore giallastro, estratto dalle cave locali nelle province di Cadice e Siviglia, e in Portogallo a Jerez de la Frontera, Puerto de Santa Maria (Cerro de San Cristóbal), Gandul, Utrera, Espera, etc (Esbert et al., 1988). Inoltre, nel corso del XIX e XX secolo, sono stati utilizzati dei calcari micritici e oolitici per portare a termine alcune parti incompiute della facciata e nei diversi rifacimenti operati durante alcune fasi di restauro (Esbert et al., 1988; Bonazza et al., 2004).

Tre campioni di crosta nera sono stati prelevati dalle diverse facciate della Cattedrale di Siviglia (Fig. 19), in zone mai soggette a restauro.

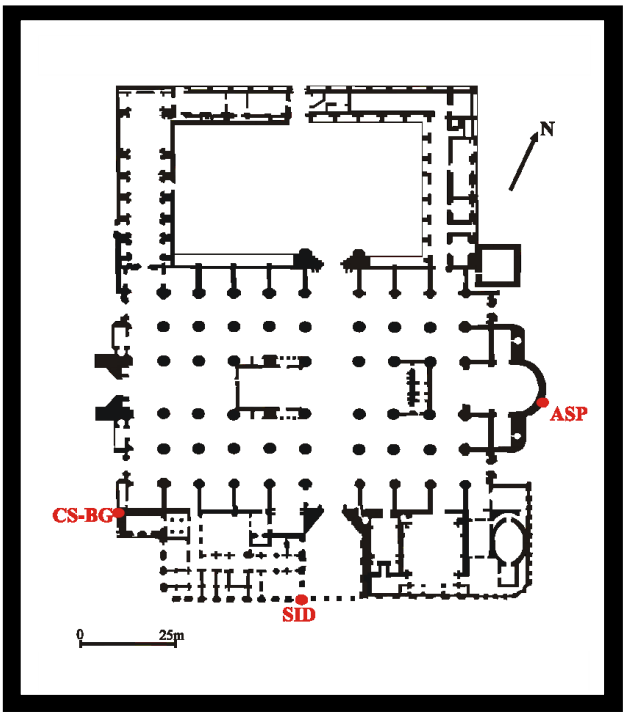

Fig. 19. Piantina della Cattedrale di Siviglia con relativa localizzazione dei siti di campionamento.

Una breve descrizione dei campioni prelevati, unitamente ad informazioni riguardanti l'altezza di campionamento ed eventuali restauri precedenti, sono riportate in tab. 5.

Tabella 5. Elenco dei campioni prelevati dalla Cattedrale di Siviglia.

Campione	*Altezza e area di prelievo*	*Descrizione*	*Informazioni su precedenti restauri*
CS-BG	10-20m dalla Porta del Battesimo, sulla facciata sud-ovest	Crosta nera dendritica + frammento di substrato lapideo	Non sono mai stati eseguiti interventi di restauro prima del campionamento
SID	1-2m dalla parete della facciata sud – ovest	Crosta nera + frammento substrato lapideo	
ASP	1-2m dalla parete a nord – est, in corrispondenza dell'abside della cattedrale	Crosta nera compatta + frammento substrato lapideo	

SECONDA LINEA DI RICERCA

La seconda linea di ricerca riguarda lo studio sperimentale di campioni di calcareniti e marmi esposti in ambiente *outdoor,* al fine di monitorarne le eventuali modificazioni chimico-mineralogiche e fisiche subite in seguito ad un'esposizione prolungata in zone ad alto traffico veicolare.

1.2 Campionamento di materiali in cava, realizzazione di provini sperimentali ed esposizione in ambiente outdoor

I materiali lapidei scelti per l'esposizione in ambiente outdoor comprendono il marmo di Carrara e due calcareniti affioranti nella Sicilia orientale, ossia la "pietra di Comiso" e la "pietra di Noto". Il primo materiale lapideo è stato scelto perché da sempre utilizzato nella statuaria e nell'architettura monumentale italiana, mentre le due tipologie di calcareniti sono state selezionate per il loro largo utilizzo nell'architettura siciliana, sopratutto dopo il terremoto del 1963 che colpì la Sicilia orientale.

I materiali campionati sono di seguito descritti.

Marmo di Carrara

Il litotipo macroscopicamente si presenta a grana medio-fine, di colore bianco con venature grigie più o meno scure di spessore millimetrico e sub-millimetrico con andamento disomogeneo, e privo di porosità superficiale (Fig. 20).

Il materiale di cava, tagliato in provini di dimensione 5x5x2 cm, è stato fornito dalla ditta "Cosentina Marmi di Lucio Ghio & C.-s.n.c." in sede a Cosenza.

Fig. 20. Foto rappresentativa dei provini di Marmo di Carrara (5x5x2cm).

Calcareniti della Sicilia Orientale

I campioni di calcarenite ("pietra di Noto", appartenente al Membro Buscemi della F.ne Palazzolo, e "pietra di Comiso", appartenente al Membro Leonardo della F.ne Ragusa) sono stati prelevati da cave attive. Precisamente, la cava di estrazione della "pietra di Noto" è situata in contrada Porcari presso Noto Antica (SR), di proprietà della ditta "EDILCAVA di Scordia C&C s.a.s.", che sfrutta un tipo di coltivazione a fossa (Fig. 21). Il litotipo scelto è un calcare bianco-giallastro al taglio fresco e giallo scuro all'erosione, con granulometria arenitica medio-grossolana e consistenza tenera. La struttura è eterogenea per la presenza di bioturbazioni di forma cilindrica (skolithos).

La cava di "pietra di Comiso", situata in C.da Canicarao a Comiso (RG), sfrutta un tipo di coltivazione a cielo aperto (Fig. 22). La cava è di proprietà della ditta "La Pietra di Comiso s.r.l". La tipologia campionata è la "latina forte". Il litotipo selezionato è un calcare giallo-avorio, con aspetto da arenaceo fine a siltoso molto fine, dalla consistenza tenace e struttura omogenea.

Da entrambe le tipologie di calcareniti estratte sotto forma di blocchi in cava, sono stati successivamente ricavati dei provini di dimensione 5x5x2 cm (Figg. 23,24) tagliati sia parallelamente che ortogonalmente rispetto alla stratificazione.

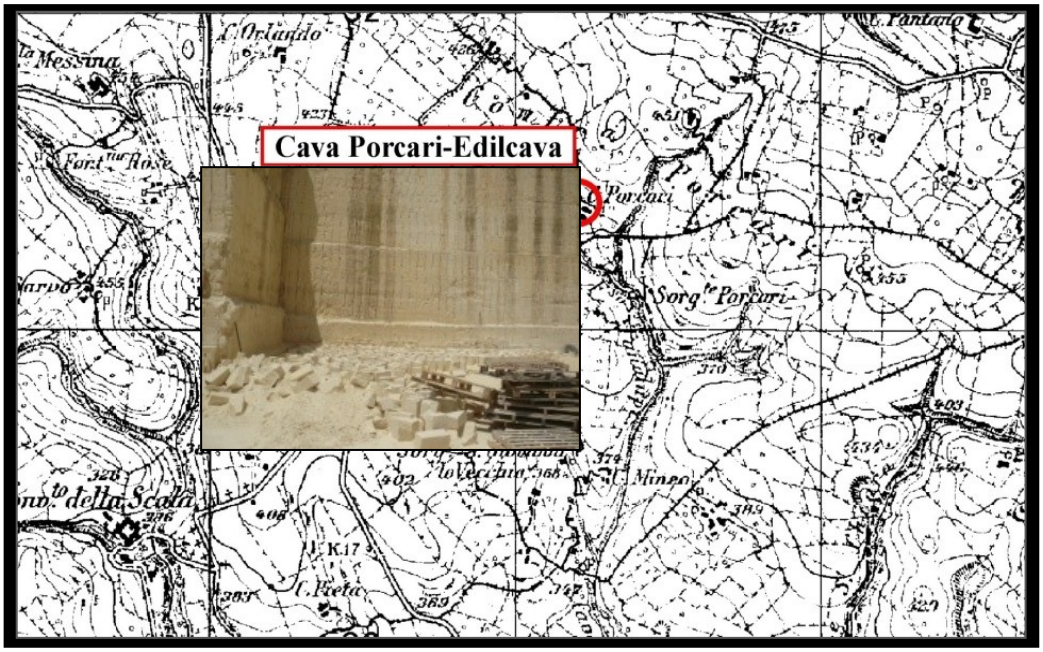

Fig. 21. Ubicazione del sito in cui è stato eseguito il campionamento di "pietra di Noto" (Carta IGM 1/25000 F° 277 IV N.O. NOTO ANTICA).

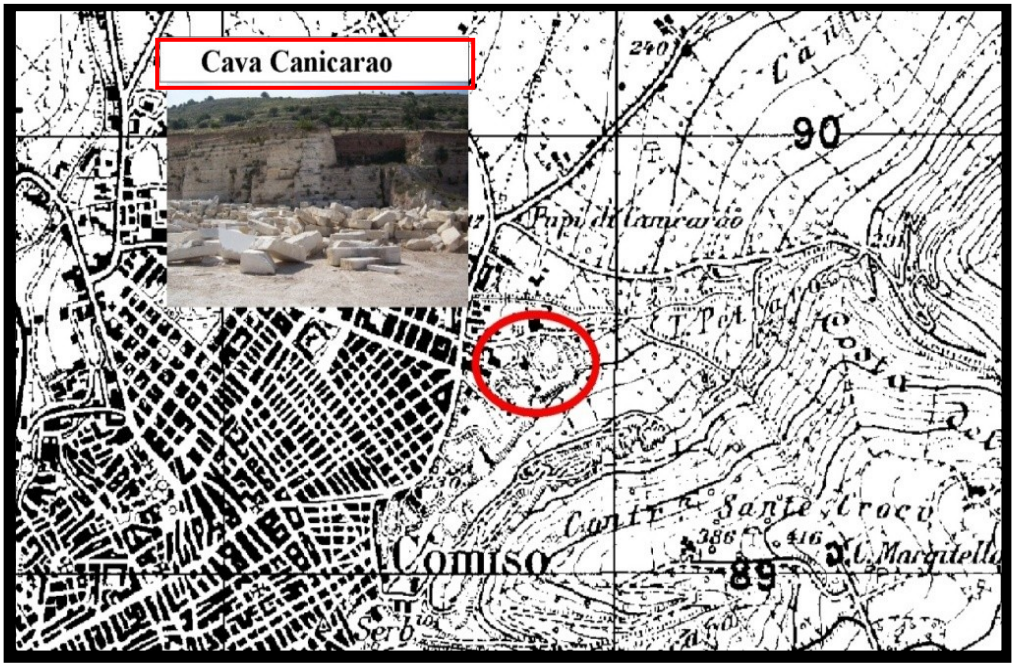

Fig. 22. Ubicazione del sito in cui è stato eseguito il campionamento di "pietra di Comiso". (Carta IGM 1/25000 F° 276 IV N.E. COMISO).

Fig. 23. Foto rappresentativa dei provini di "Pietra di Noto" (5x5x2cm).

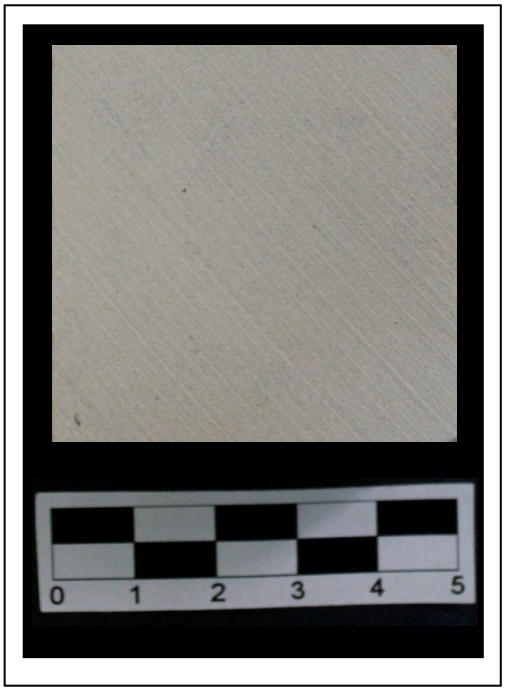

Fig. 24. Foto rappresentativa dei provini di"Pietra di Comiso" (5x5x2cm).

1.2.1 ESPOSIZIONE IN AMBIENTE *OUTDOOR* PER PROVE DI DEGRADO SIMULATO

Lo studio sperimentale finalizzato al monitoraggio del processo di degrado cui sono sottoposti nel tempo i materiali lapidei, ha previsto l'esposizione dei materiali lapidei appena descritti (Marmo di Carrara, Pietra di Noto, Pietra di Comiso) in due diversi ambienti outdoor ubicati rispettivamente a Catania e Palermo. In entrambi i casi, i provini sono stati esposti ad un'altezza di circa 24 metri dal piano di calpestio. Nella città di Catania, l'esposizione è avvenuta presso la sede del Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali - Sezione di Scienze della Terra (Fig. 25b) dell'Università di Catania, mentre nella città di Palermo presso la sede del Dipartimento di Giurisprudenza dell'Università degli Studi di Palermo (Fig. 25a). Si tratta in entrambi i siti di zone ad alto traffico veicolare, come è visibile dalla figura 25.

Caratteristiche dei siti espositivi

Le due città scelte per lo sviluppo di questo filone di ricerca presentano caratteristiche ambientali e di inquinamento differenti che sono di seguito brevemente descritte.

- La città di **Catania** sorge tra il Mar Ionio e le pendici meridionali dell'Etna, sul golfo omonimo, a nord della foce del Simeto e della Piana di Catania. Il clima è caratterizzato da precipitazioni medie annue che sfiorano appena 550 millimetri, distribuite mediamente in 56 giorni e i venti hanno direzione di ponente (W), tra ottobre e marzo, e di levante (E), tra aprile e settembre. La città e la piana di Catania presentano un clima mediterraneo, pur con alcuni connotati di tipo subtropicale e continentale, l'umidità relativa media annua fa registrare il valore di 69,9%. L'inverno, spesso di breve durata, assicura temperature massime diurne generalmente piuttosto miti, nelle ore notturne possono verificarsi dei bruschi raffreddamenti, mentre l'estate, di lunga durata, si presenta molto calda. L'agglomerato urbano supera ampiamente i confini comunali (circa 180,88 km^2) ed ha una popolazione di 572.302 residenti, mentre l'area metropolitana ne conta 765.623 (è il decimo comune italiano per densità di popolazione). Le principali sorgenti d'inquinamento atmosferico a Catania sono rappresentate dall'attività eruttiva del vulcano Etna, dall'elevato traffico veicolare (700 autovetture per 1000 abitanti) e, in misura minore, dal riscaldamento domestico e dalle emissioni dovute alle attività produttive.

- La città di **Palermo** è situata in un ampio golfo sulla costa nord-occidentale tirrenica della regione Sicilia. Il suo clima è caratterizzato da precipitazione medie annuali di 855 millimetri, distribuite mediamente in 81 giorni e i venti risultano spingersi generalmente in direzione NE - SW. Il clima è temperato, con la stagione estiva asciutta con tassi di umidità che scendono al di sotto del 15%, gli inverni risultano essere piovosi mentre le stagioni intermedie hanno temperature miti e gradevoli. La città conta demograficamente circa 656.000 abitanti ed occupa una superficie di 150 km^2. In considerazione del fatto che nella zona urbana e nei suoi dintorni non ci sono significative attività industriali, la principale fonte di inquinamento atmosferico a Palermo è rappresentato dal traffico veicolare. Quest'ultimo è particolarmente pesante nelle principali arterie della città (circa 520.000 autovetture).

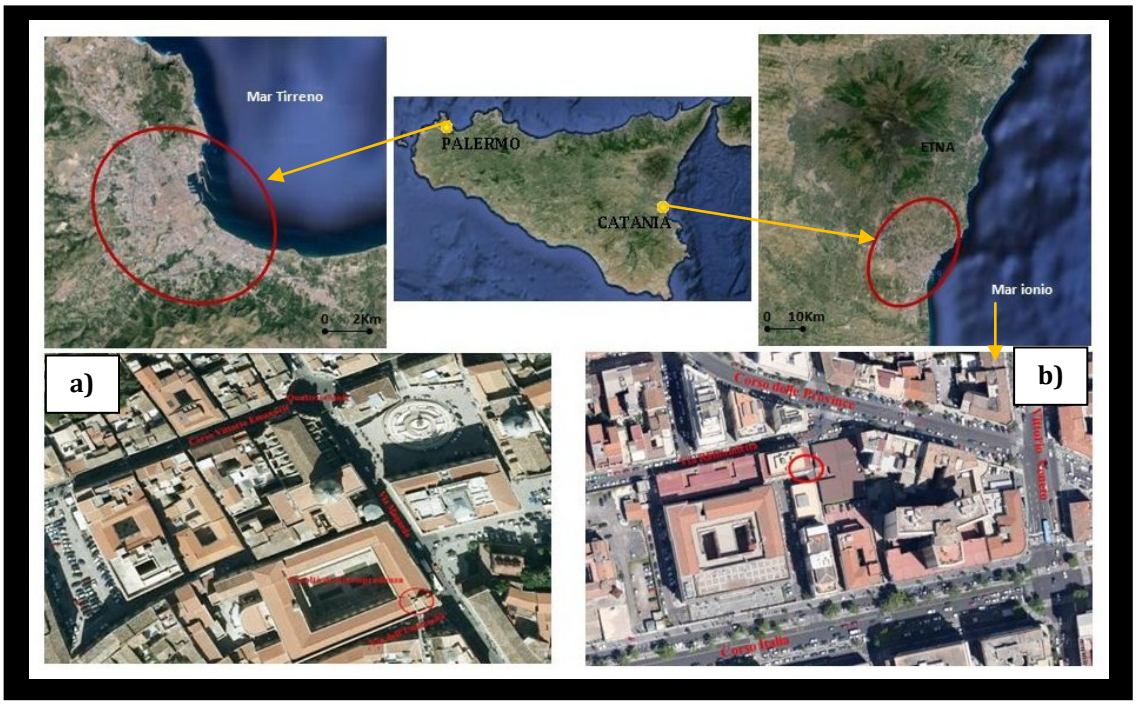

Fig. 25. Immagini satellitari delle città di Palermo e Catania e particolari delle aree in cui sono ubicati i siti di esposizione dei provini: a) il primo sito è ubicato presso la sede del Dipartimento di Giurisprudenza dell'Università di Palermo, b) il secondo sito è ubicato presso la sede del Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali - Sezione di Scienze della Terra dell'Università di Catania.

Modalità di esposizione

Per quanto riguarda i campioni di Noto e Comiso, si è scelto di esporre, per ciascuno dei due siti, un totale di 48 provini di dimensioni 5x5x2cm: 24 tagliati parallelamente e 24

ortogonalmente rispetto alla stratificazione, mentre i provini di Marmo di Carrara esposti sono in totale 24 (poiché privi di superfici preferenziali).

Per uno studio approfondito che tenga conto di parametri diversi in grado di influenzare la tipologia di degrado subita dei materiali in questione, si è deciso di esporre i campioni di calcareniti con le seguenti modalità (Figg. 26 e 27):

- 6 campioni tagliati parallelamente e 6 ortogonalmente rispetto alla stratificazione, posizionati su un piano orizzontale protetti dal dilavamento;
- 6 campioni tagliati parallelamente e 6 ortogonalmente rispetto alla stratificazione, posizionati su un piano orizzontale esposti al dilavamento;
- 6 campioni tagliati parallelamente e 6 ortogonalmente rispetto alla stratificazione, posizionati su un piano inclinato protetti dal dilavamento;
- 6 campioni tagliati parallelamente e 6 ortogonalmente rispetto alla stratificazione, posizionati su un piano inclinato esposti al dilavamento.

Per i provini di Marmo di Carrara è stata prevista la stessa modalità di esposizione.

Lo studio sperimentale ha previsto, inoltre, l'esposizione di ulteriori provini trattati con materiali nano-strutturati al fine di verificarne il potere autopulente. Il formulato utilizzato è il **Fosbuild FBLE 200** (*Biossido* di *titanio* TiO_2 applicato a diverse grammature), che presenta caratteristiche disinquinanti, antimicrobiche, idrorepellenti e autopulenti. Precisamente, il prodotto (fotocatalitico) reagisce in soluzione acquosa o in aria con specie ossidanti o riducenti presenti nell'atmosfera (ad esempio l'ossigeno) producendo specie radicaliche fortemente ossidanti che, attraverso reazioni complesse, ossidano la maggior parte delle sostanze organiche inquinanti fino alla completa rimozione.

Il tempo di permanenza dei suddetti provini (sia tal quali che trattati) in ambiente outdoor e di relativo monitoraggio è stato di due anni.

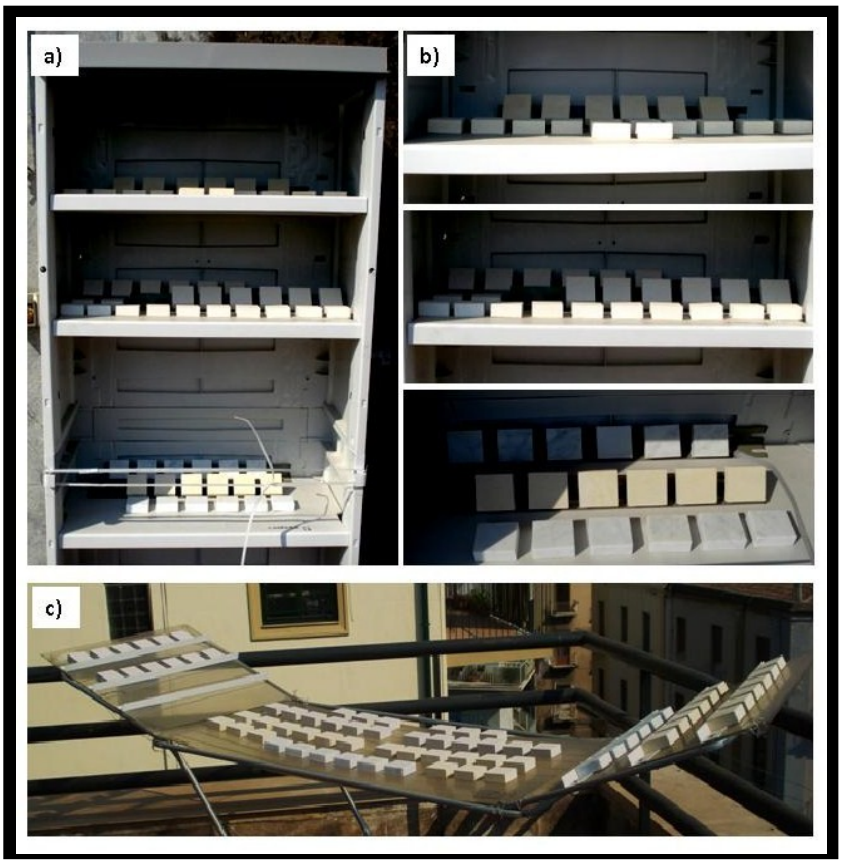

Fig. 26. Immagini degli espositori collocati a Catania: a) espositore per provini protetti al dilavamento, posizionati su piano sia orizzontale che inclinato a 45°; b) particolare dei ripiani protetti al dilavamento; c) espositore per i provini esposti al dilavamento, posizionati su piano sia orizzontale che inclinato a 45°.

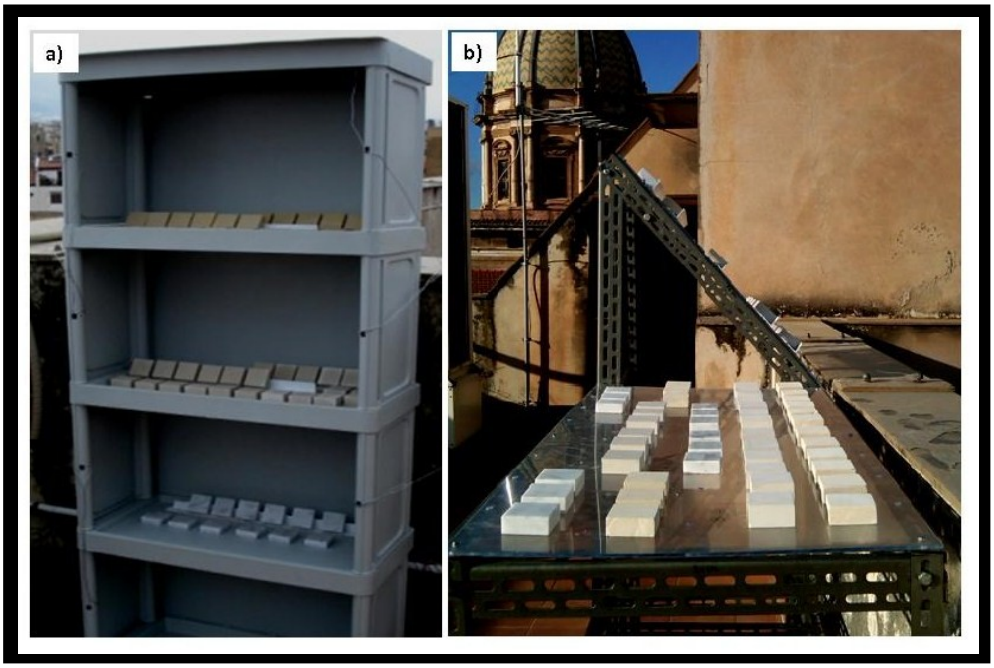

Fig. 27. Immagini degli espositori collocati a Palermo: a) espositore per provini protetti al dilavamento, posizionati su piano sia orizzontale che inclinato a 45°; b) espositore per i provini esposti al dilavamento, posizionati su piano sia orizzontale che inclinato a 45°.

CAPITOLO II
METODOLOGIE ANALITICHE

PRIMA LINEA DI RICERCA

2.1. Caratterizzazione delle croste nere

Al fine di ottenere una caratterizzazione completa dei campioni di crosta e substrato lapideo prelevati dai diversi monumenti, è stato condotto un programma analitico integrato che ha previsto l'uso di molteplici metodologie analitiche di seguito descritte.

Microscopia ottica in luce trasmessa polarizzata (MOP)

L'analisi in sezione sottile tramite microscopio ottico polarizzatore è una tecnica consolidata per lo studio minero-petrografico dei materiali lapidei naturali e artificiali e delle relative forme di degrado. Nel caso delle croste nere, le analisi, eseguite su sezioni sottili tagliate trasversalmente alla superficie campionata, sono in grado di fornire importanti informazioni sulle loro caratteristiche tessiturali, sulle interazioni tra queste e il substrato carbonatico e sullo stato di conservazione di quest'ultimo (Camuffo et al., 1987). In particolare, l'osservazione delle croste consente di determinarne il colore d'insieme, la morfologia, lo spessore, la composizione, nonché la frequenza, la distribuzione e la dimensione di eventuali particelle in esse inglobate. Inoltre, l'analisi di dettaglio dell'interfaccia substrato lapideo-crosta è di fondamentale importanza al fine di comprendere le modalità con cui procede l'interazione tra essi.
La strumentazione utilizzata in questo lavoro è un microscopio polarizzatore modello Zeiss Axioskop 40, provvisto di fotocamera digitale per l'acquisizione d'immagini.

Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR/ATR)

L'analisi FTIR è stata eseguita al fine di identificare le fasi mineralogiche costituenti le croste nere esaminate, nonché la presenza di eventuali prodotti protettivi e/o consolidanti utilizzati in precedenti interventi di restauro. Le analisi sono state condotte presso il Dipartimento di Biologia, Ecologia e Scienze della Terra dell'Università della Calabria, mediante utilizzo di uno spettrometro FTIR modello Perkin Elmer Spectrum 100, equipaggiato con accessorio Smart Orbit e operante in modalità ATR (Attenuated Total Reflectance). Lo strumento è dotato di un beamsplitter in K-br, un sensore HP-

DTGS-KBr e una lampada Glo utilizzata come sorgente. Gli spettri sono stati acquisiti in modalità di assorbanza, nel range compreso tra 500 e 4000 cm^{-1}, con una risoluzione di 4 cm^{-1} e 32 scansioni. I maggiori vantaggi di questa tecnica consistono nei brevi tempi di acquisizione e nelle limitate quantità di polvere necessaria per l'analisi.

Microscopia elettronica a scansione con sistema EDS (SEM-EDS)

L'analisi SEM-EDS è stata eseguita al fine di acquisire informazioni micromorfologiche e chimiche (in termini di elementi maggiori) sulle croste campionate. Le indagini sono state condotte su sezioni spesse (circa 100μm) tagliate trasversalmente alla superficie, previa metallizzazione delle superfici oggetto di indagine. Le analisi sono state condotte presso il Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali - Sezione di Scienze della Terra dell'Università di Catania, mediante l'utilizzo di un microscopio elettronico a scansione Tescan Vega LMU accoppiato ad uno spettrometro a dispersione di energia EDAX Neptune XM4 60. Le misure sono state acquisite utilizzando un potenziale di accelerazione di 20KV ed un'intensità del fascio pari a 0.2 nA. Le analisi chimiche sono state eseguite in modalità raster su diverse aree di uno stesso campione, al fine di ottenere dei dati analitici rappresentativi delle singole croste esaminate.

Ablazione laser Accoppiata a Spettrometria di Massa (LA-ICP-MS)

La metodologia LA-ICP-MS è stata utilizzata nel presente lavoro allo scopo di ottenere informazioni sulla composizione geochimica, in termini di elementi in tracce, delle croste nere e dei sottostanti substrati lapidei. Le analisi sono state eseguite presso il Dipartimento di Biologia, Ecologia e Scienze della Terra di Scienze dell'Università della Calabria, utilizzando uno strumento Elan DRCe (Perkin Elmer/SCIEX) connesso ad una sonda New Wave UP213 laser a stato solido Nd-YAG (213 nm). Le analisi sono state condotte su sezioni di 80-100 μm di spessore, con superficie lucidata. L'acquisizione dei dati è avvenuta con una velocità costante di ripetizione del laser di 10 Hz ed una potenza di ~ 20 J/cm^2. I dati ottenuti sono stati trasmessi ad un PC ed elaborati mediante il programma GLITTER.

La dimensione dello spot scelta per eseguire le analisi puntuali è compresa tra 50 e 80μm. Su ciascun campione le analisi sono state effettuate sulle croste, sul substrato inalterato e, in alcuni casi, sulle porzioni di substrato alterato. Il numero di analisi

eseguite su ciascun campione è variato in funzione dello spessore della crosta e del substrato.

La metodologia LA-ICP-MS è particolarmente vantaggiosa poiché unisce la capacità di analizzare un gran numero di elementi in tracce, compresi i metalli pesanti (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Pb), all'estrema rapidità e precisione analitica. Queste caratteristiche lo rendono uno strumento molto potente nella caratterizzazione delle croste nere, permettendo di ottenere importanti informazioni (mediante confronto in letteratura) sulle fonti d'inquinamento che influenzano la formazione di queste diffuse forme di degrado (Barba et al., 2010; Barca et al., 2010, 2011, Belfiore et al., 2013).

SECONDA LINEA DI RICERCA

2.2 Caratterizzazione dei provini sperimentali

La caratterizzazione dei provini tal quali e trattati prima di procedere alla fase espositiva ha previsto l'applicazione di diverse metodologie analitiche. Precisamente, sono state eseguite analisi mediante microscopia ottica, porosimetria al mercurio e colorimetria. Per i provini trattati con materiali nano-strutturati (Fosbuild FBLE 200), sono state condotte misure per la determinazione dell'angolo di contatto e analisi colorimetriche allo scopo di valutare l'idoneità del prodotto applicato (Uni NorMal 20/85). La caratterizzazione dei provini prelevati alla fine del primo e del secondo anno di esposizione è avvenuta, invece, mediante osservazioni allo stereomicroscopio, analisi colorimetriche, indagini in cromatografia ionica e spettroscopia infrarossa. Le metodologie appena elencate, sono di seguito descritte.

Microscopia ottica in luce trasmessa polarizzata (MOP)

L'analisi petrografica in sezione sottile per la caratterizzazione dei materiali lapidei scelti per lo studio sperimentale è stata eseguita mediante microscopio ottico polarizzatore. Lo strumento utilizzato è stato precedentemente descritto.

Porosimetria a mercurio

La porosimetria a mercurio è una tecnica che permette di determinare sia la porosità totale sia la distribuzione della dimensione dei pori in un dato materiale. Tale tecnica è

ampiamente utilizzata per la caratterizzazione dei materiali lapidei come confermato dai documenti IUPAC (Unione internazionale di chimica pura e applicata), in cui si afferma che la porosimetria a Mercurio è un importante standard da utilizzare per la caratterizzazione di solidi porosi (Carlos & Leony, 1998).

Le analisi sono state eseguite presso il laboratorio di Geochimica delle Acque del Dipartimento di Biologia, Ecologia e Scienze della Terra dell'Università della Calabria. Lo strumento utilizzato è un AutoPore IV della Micromeritics, un porosimetro a mercurio totalmente automatico. I parametri che si ottengono dalla singola analisi sono molteplici ed includono: volume totale dei pori, area dei pori, curva di intrusione/estrusione, diametro medio dei pori, densità apparente o di *bulk*, densità di scheletro (assimilabile alla densità reale), porosità espressa in percentuale, grafici di distribuzione del volume dei pori. A questi si aggiungono ulteriori informazioni riguardanti ad esempio la permeabilità, il fattore di tortuosità, l'indice frattale dei pori, il grado di interconnettività dei pori all'interno della matrice solida, etc. Questa metodologia è stata applicata per caratterizzare la struttura porosa dei materiali lapidei campionati in cava, prima di procedere alla loro esposizione in ambiente outdoor.

Colorimetria

Si tratta di una tecnica non distruttiva che trova ampia applicazione nel campo della ricerca sperimentale relativa all'esposizione in ambiente outdoor, poiché grazie ad essa possono individuarsi le variazioni cromatiche in termini di annerimento o ingiallimento di una superficie esposta a seguito delle deposizione di particolato atmosferico. L'analisi consiste in misure di riflettanza (percentuale dell'intensità della radiazione riflessa rispetto a quella incidente) che esprimono il colore in termini numerici mediante una terna di coordinate spaziali corrispondenti ad un particolare colore dello spettro visibile. Diversi sono gli spazi di colore definiti; tra questi i fondamentali sono il CIE XYZ e il CIELAB, quest'ultimo rappresentato dalle coordinate L*, a*, b*, di più facile interpretazione in quanto, rappresenta uno spazio euclideo tridimensionale in cui le distanze fra due punti corrispondono realmente alle differenze di colore percepite visivamente. La coordinata L* in questo sistema indica la luminosità, ha valore sempre positivo ed è convenzionalmente riportata sull'asse verticale z; a* e b* che, al contrario, possono assumere valori sia positivi sia negativi, indicano la tinta e sono riportati sul

piano xy ortogonale a z. Valori positivi di a* e b* indicano rispettivamente i rossi e i gialli, mentre valori negativi di a* e b* i verdi e i blu.

Lo strumento utilizzato è uno spettrofotometro portatile MINOLTA CM 2600d. Il sistema ottico innovativo Minolta (MIOS) sostituisce i tradizionali movimenti meccanici degli elementi ottici all'interno degli spettrofotometri con avanzati calcoli numerici tra cui il Numerical Gloss Control (NGC) e il Numerical UV Control (NUVC). L'NGC sostituisce il metodo tradizionale per la misura della riflettanza spettrale con Componente Speculare Inclusa (SCI) e componente Speculare Esclusa (SCE) che prevede la movimentazione meccanica di una trappola di luce, collocata sulla sfera d'integrazione. Con la tecnica NGC, in una sola misura (entro 5 secondi) si ottengono le letture reali SCI e SCE su tutto lo spettro, senza ulteriori manipolazioni. Il metodo consiste nello scatto sequenziale di due flash, uno diffuso e l'altro direzionale, e nel successivo calcolo optoelettronico. Il controllo numerico della componente UV serve a sostituire la tradizionale e lenta calibrazione UV che veniva effettuata spostando uno o più filtri di esclusione UV con un metodo che consiste nello scattare in sequenza due flash, uno con piena energia UV, l'altro con un filtro di esclusione UV. I valori misurati vengono corretti numericamente per ottenere le caratteristiche spettrali dello standard di fluorescenza scelto.

Le misure, sia prima che dopo l'esposizione, sono state eseguite sulla superficie dei provini, calcolando la media di 5 scatti di cui 4 eseguiti sui bordi laterali e uno al centro, al fine di ottenere un valore rappresentativo delle coordinate cromatiche L*, a* e b*. Inoltre, per i provini trattati è stato calcolato il parametro ΔE* (prima dell'esposizione), che rappresenta la differenza di colore determinato sui provini lapidei prima e dopo il trattamento, al fine di valutare l'eventuale variazione colorimetrica dopo l'applicazione del prodotto (NorMal 43/93). Il valore di ΔE* si calcola mediante la seguente formula:

$$\mathbf{\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}}$$

Misura dell'angolo di contatto

La determinazione dell'idrorepellenza delle superfici, eseguita misurando il valore dell'angolo di contatto, è stata condotta secondo metodica descritta nel documento NorMal 33/89.

L'angolo di contatto è definito dalla relazione di Young come l'angolo compreso tra la tangente alla tensione superficiale solido-liquido e la tangente alla tensione liquido-vapore lungo la linea trifase, e corrisponde alla grandezza termodinamica che minimizza l'energia libera del sistema. Questa relazione fa riferimento a una superficie ideale che presenta caratteristiche di superficie liscia ed omogenea. Invece, la misura dell'angolo di contatto su una superficie reale è più complessa a causa della rugosità, dell'eterogeneità e anche della modalità con cui è condotta la misura. Infatti, su una superficie reale lapidea vi è un susseguirsi di equilibri metastabili ai quali corrispondono diversi possibili valori di angolo di contatto. Quando si mette una goccia su una superficie, inizia un processo di avanzamento del menisco liquido sulla superficie stessa, e nella pratica si ottiene che l'angolo misurato in modo statico coincide o si avvicina all'angolo di avanzamento.

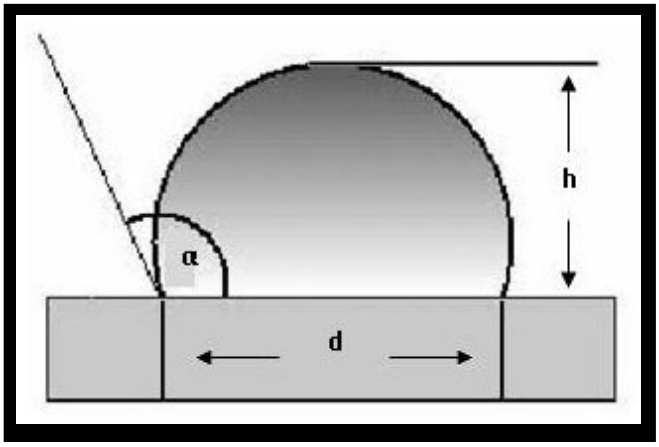

Fig. 28. Angolo di contatto di una goccia di acqua su una superficie solida.

Nel presente lavoro di tesi la misura dell'angolo di contatto è stata eseguita applicando la seguente formula:

$$\boldsymbol{\alpha = 2 * \ arctg \left(\frac{2h}{d}\right)}$$

È importante ricordare che tale misura consente di verificare solo se sulla superficie è presente materiale idrofobico, ma non di determinare se la superficie lapidea è effettivamente protetta (NorMal 33/89). La metodologia descritta è stata applicata su tutti i provini trattati sia ad alta che a bassa grammatura, calcolandone quindi la bagnabilità, secondo i valori di riferimento riportati in tabella 6.

Tabella 6. Relazione tra angolo di contatto e bagnabilità.

α	Bagnabilità
0	Elevata
<1°	Effetto super-idrofolico
<90°	Parziale
>90°	Effetto goccia
>150°	Effetto super idrofobico
>180°	Effetto repellente

Stereomicroscopio a luce riflessa

Lo stereomicroscopio è uno strumento che opera a bassi ingrandimenti e che, in virtù di due percorsi ottici separati ed inclinati tra loro, dà una visione stereotridimensionale del materiale osservato. L'ausilio di tale strumento è richiesto particolarmente nella fase preliminare dell'indagine di un campione, poiché permette di non intaccare l'integrità dello stesso e di definirne gli aspetti morfologici più evidenti. In questo lavoro, la metodologia è stata utilizzata per indagare le caratteristiche morfologiche superficiali dei provini e verificarne la distribuzione del particolato atmosferico depositato dopo esposizione prolungata in ambiente outdoor.

Le osservazioni delle superfici dei provini esposti sono state condotte usando uno stereomicroscopio modello ZEISS 47 50 52, con ottica da 0.8x a 5x, provvisto di fotocamera digitale per l'acquisizione d'immagini.

Cromatografia ionica

Le analisi in cromatografia ionica sono state eseguite al fine di valutare l'eventuale presenza nei provini esposti di sali solubili, attraverso la determinazione di specie ioniche disciolte in soluzione acquosa (solfati, nitrati, nitriti, cloruri, sodio, potassio, calcio e magnesio). I sali solubili possono essere presenti sia come costituenti delle rocce sia come prodotti di degrado di natura chimica o biologica e sia come deposito in superficie inquinanti gassosi e aerosol. Questi possono innescare diversi processi di degrado di natura chimico-fisica sui materiali lapidei.

Si tratta di una tecnica micro-distruttiva poiché richiede la polverizzazione del campione. Questa metodologia consente di separare i diversi componenti di una

soluzione, opportunamente preparata, in base al coefficiente di distribuzione di ogni singolo ione o molecola tra una fase stazionaria ed una fase mobile.

Per la preparazione della soluzione da analizzare si è fatto riferimento all'UNI 11087/2003. Inizialmente, dal campione polverizzato sono stati pesati 50 mg di polvere, portati in soluzione con 50 g di acqua bidistillata. La soluzione, è stata posta in un bagno ad ultrasuoni fino a quando la differenza delle ultime due misure di conducibilità elettrica non era superiore all'1%. Infine, la soluzione è stata filtrata e si è proceduto all'analisi mediante HPLC (*High Performance Liquid Chromatography)*.

Per il presene di tesi lavoro, le analisi sono state eseguite presso il Laboratorio di Geochimica delle Acque del Dipartimento di Biologia, Ecologia e Scienze della Terra dell'Università della Calabria, utilizzando un cromatografo ionico a rivelazione conduttimetrica, modello *DIONEX ICS-1100*, a doppia colonna, che consente la determinazione analitica delle specie ioniche con una precisione del 1.5%.

Il riconoscimento degli analiti, rivelati mediante un conduttimetro in linea, viene effettuato confrontando il tempo di ritenzione dei picchi del campione tracciati sul cromatogramma con il tempo di ritenzione di standard. La concentrazione di ogni singolo ione è determinata confrontando l'area del picco con la curva di calibrazione dell'analita, costruita mediante una serie di soluzioni standard a diverse concentrazioni. I dati così ottenuti devono, comunque, essere sottoposti a correzione, poiché il campione è diluito in acqua bidistillata, la cui quantità è in relazione al peso effettivo del campione utilizzato. L'equazione di correzione è la seguente:

$$\boldsymbol{Concentrazione\ reale\ ppm} = \frac{\left(\textbf{ppm ione diluito} - \textbf{ppm bianco}_{\textbf{acqua bidistillata}}\right)}{\textbf{peso del campione}_{\textbf{soluzione}}}$$

Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR/ATR)

L'analisi di spettroscopia infrarossa è stata condotta al fine di identificare la composizione mineralogica del particolato depositato sulle superfici lapidee dopo esposizione prolungata in ambiente outdoor. Gli spettri sono stati acquisiti in modalità ATR, nel range compreso tra 500 e 4000 cm^{-1}. Lo strumento utilizzato è stato già descritto precedentemente.

CAPITOLO III

PRIMA LINEA DI RICERCA:

CARATTERIZZAZIONE DELLE CROSTE NERE

3.1 PALAZZO CORNER, VENEZIA

3.1.1 Analisi mediante microscopia ottica

A causa della scarsa quantità di materiale disponibile per la realizzazione delle sezioni sottili, la caratterizzazione petrografica è stata eseguita solo sul campione CV5.

L'analisi in sezione sottile di tale campione (Fig. 29) ha messo in evidenza come la crosta, avente uno spessore ridotto di circa 200 μm ed una morfologia regolare, sia costituita da gesso microcristallino. All'interno di essa sono state individuate, inoltre, poche particelle da combustione di colore nero e di forma sferica e sub-sferica e ossidi di ferro di colorazione rossastra. La crosta appare ben aderente al substrato lapideo che risulta essere poco degradato. Quest'ultimo (Pietra d'Istria) è un calcare compatto (porosità <1%) composto da calcite microcristallina (dimensione cristalli <4 micron) e pochi bioclasti (<10%). Sulla base di tali osservazioni, esso può essere classificato come una biomicrite (Folk, 1959) o una mudstone (Dunham, 1962).

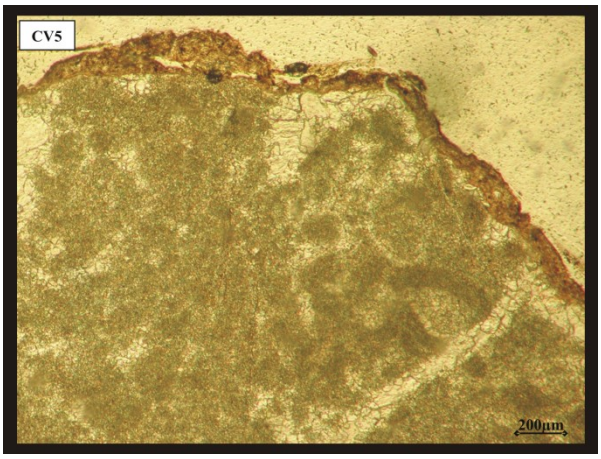

Fig. 29. Foto al microscopio ottico del campione CV5, composto da crosta nera e substrato lapideo, prelevato da Palazzo Corner.

2.1.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR)

Lo spettro infrarosso dei campioni di crosta nera di Palazzo Corner mostra i picchi di assorbimento caratteristici del gesso, centrati a 1109, 667, e 596 cm^{-1}, e della calcite, con

bande a 1409, 871 e 710 cm^{-1}. Inoltre, è stata riconosciuta la presenza di ossalato di calcio, con picchi distintivi a 1630 e 1320 cm^{-1}. In Fig. 30, si riporta, come esempio, lo spettro di assorbimento relativo al campione CV5. Il gesso, com'è noto, si forma per interazione tra l'SO_2 presente in atmosfera e il substrato carbonatico, mentre la presenza di ossalato di calcio può essere associata a diversi fattori quali: attività metabolica di colonie di microrganismi, precedenti lavori di restauro o inquinamento (Belfiore et al., 2010, Del Monte et al., 1983, Barone et al., 2008; Bonazza et al., 2007a; Gulotta et al., 2013, Lluveras et al., 2008, Rampazzi et al., 2005; Sabbioni e Zappia 1991).

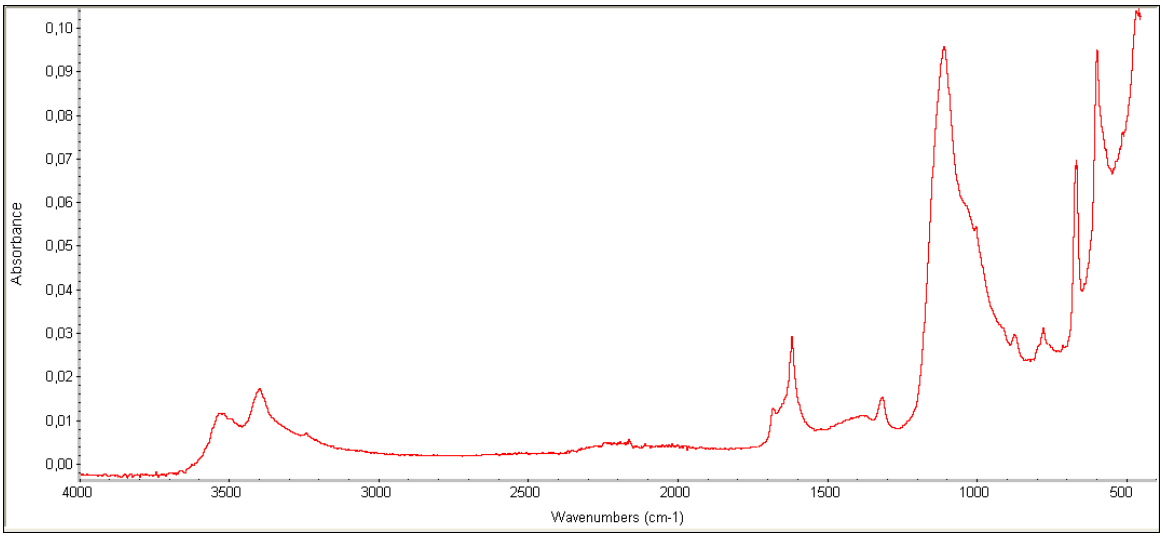

Fig. 30. Spettro di assorbimento del campione di crosta nera CV5, prelevato da Palazzo Corner, ottenuto mediante metodologia FT-IR.

3.1.3 Analisi SEM-EDS

Le analisi mediante SEM-EDS sono state condotte su tutti i campioni prelevati dal monumento, allo scopo di ottenere informazioni di dettaglio sulla morfologia delle croste e sulla loro interazione con il substrato lapideo, aspetti che risultano essere entrambi influenzati dall'altezza di campionamento. Precisamente, il campione CV5, prelevato a 25 m di altezza, mostra una crosta con spessore che varia tra 400 e 200 μm, morfologia omogenea e ben aderente al substrato (Fig. 31a). Sono presenti numerose particelle da combustione, con morfologia variabile da sferica a sub-sferica e superficie da liscia (Fig. 31d) a porosa(Fig. 31e). La crosta del campione CV8, prelevato a 15 m, ha una morfologia omogenea ed uno spessore regolare di circa 200 μm, ed è composta da gesso microcristallino e poche particelle da combustione di forme sferica e sub-sferica e superficie liscia o porosa (Fig. 31b).

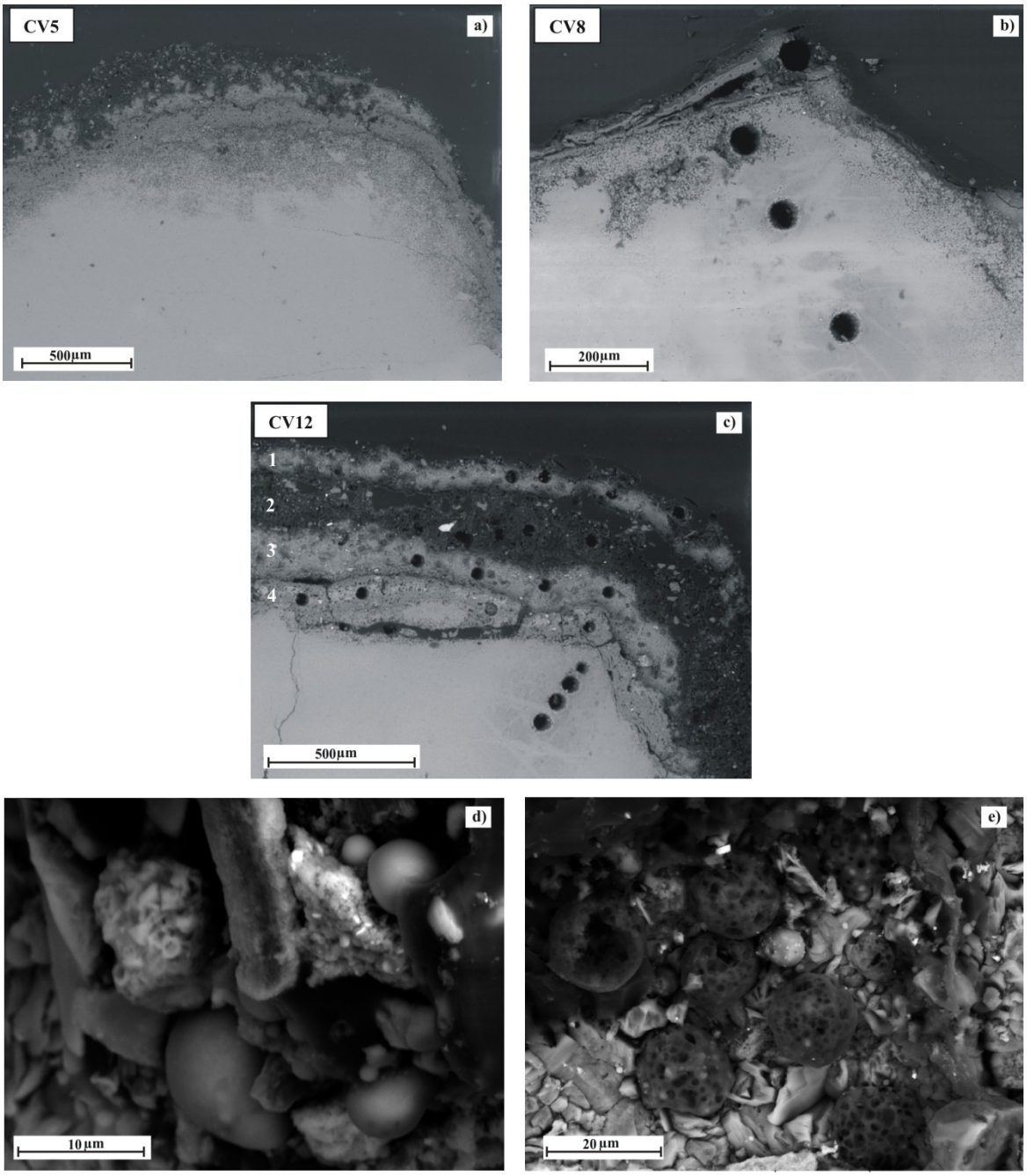

Fig. 31. Immagini in BSE dei campioni prelevati da Palazzo Corner; particolare delle particelle da combustione osservate all'interno del campione, che mostrano diversa morfologia; e) particelle sub-sferiche con superficie liscia; f) particelle irregolari con superficie porosa e rugosa.

L'interazione con il substrato in alcuni punti risulta essere compromessa a causa di numerose microfratture presenti lungo tutta la superficie di contatto. Il campione CV12, prelevato a 5 m di altezza, presenta una crosta composta da quattro strati di spessore e morfologia variabile (Fig. 31c) Dall'analisi dei singoli strati è emerso che lo strato più esterno (indicato con il numero "1" in Fig. 31c) mostra lo spessore più ridotto (variabile da circa 50 a 100 µm) ed è caratterizzato da cristalli aciculari di gesso microcristallino e

numerose particelle sferiche porose distribuite lungo tutta la superficie. Il secondo strato ("2") presenta uno spessore maggiore (180-380 μm) ed una colorazione più scura, dovuta all'abbondante componente organica presente. Gli strati più vicini al substrato ("3" e "4") sono molto simili per spessore (da 130 a 250 μm) ma mostrano una morfologia differente. Precisamente, il terzo strato ("3") è composto da cristalli di gesso e numerose particelle da combustione di forma sferica e sub-sferica con superficie liscia e porosa, mentre il quarto ("4"), a diretto contatto con il substrato, appare fortemente fratturato e presenta pochi cristalli di gesso e assenza di particelle da combustione.

L'analisi EDS effettuata su tutti e tre i campioni ha permesso di ottenere informazioni sulla composizione chimica in termini di elementi maggiori. I risultati ottenuti sono riportati in Appendice I (pp. 142-144) In generale, tutte le croste sono composte principalmente da CaO e SO_3, seguiti da SiO_2, Al_2O_3, Na_2O e minori quantità di MgO, K_2O, Cl_2O e P_2O_5. CaO e SO_3 sono riconducibili al gesso, mentre la presenza degli altri ossidi può essere imputabile alla deposizione del particolato atmosferico, incluso il *soil dust.*

3.1.4 Analisi LA-ICP-MS

La caratterizzazione geochimica in termini di elementi in tracce è stata eseguita sui tre campioni mediante analisi LA-ICP-MS, condotte sia sul substrato che sulle croste. I risultati ottenuti sono riportati in Appendice II (pp. 159-166).

I risultati ottenuti hanno mostrato che le croste presentano un generale arricchimento in gran parte dei metalli pesanti (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, e Zn) rispetto al substrato. Tra questi elementi, quelli che hanno mostrato gli arricchimenti più significativi sono: As (valori medi max e min: 224 in CV8 e 23.3 nel CV12-2, rispettivamente), Cr (max: 7124 in CV12-1; min: 17.8 in CV8), Cu (max:: 173 in CV12-4 e min: 46 in CV8), Fe (max: 12600 in CV12-4 e min: 5264 in CV5), Ni (max: 97.2 in CV12-1 e min: 14.7 in CV12-4), Sb (max: 97.2 in CV12-1 e min: 14.7 in CV12-4), Sn (max: 97.2 in CV12-1 e min: 14.7 in CV12-4) e V (max: 203 in CV12-1 e min: 39.7 nel CV12-4). Le concentrazioni medie (in ppm) degli stessi elementi nel substrato inalterato sono: 1158 per Fe, 18.5 per Cu, 9.04 per As, 12.6 per Cr, 4.80 per Ni, e 11.1 per V. Per quanto riguarda elementi quali Pb e Zn, questi hanno mostrato un arricchimento solo negli strati più interni del campione CV12 ("3" e "4") (Pb max: 12401 in CV12-4 e min: 375 in CV12-3, Zn max: 2901 nel CV12-4 e min: 303 nel CV12-3), mentre negli strati più esterni ("1" e "2") del medesimo campione, e nei campioni CV5 e CV8 le concentrazioni di tali

elementi sono anche inferiori rispetto al substrato inalterato (130 per Pb e 265 per Zn). Le concentrazioni di quattro degli oligoelementi più significativi, As, Pb, Zn e Fe, sono state plottate nei diagrammi binari di Fig. 32 (a e b). I diagrammi mostrano un complessivo aumento delle concentrazioni di questi elementi dal substrato inalterato alle croste nere per tutti i campioni. Precisamente, nel diagramma binario As *vs.* Pb (Fig. 32a) solo i due strati interni ("3" e "4") del campione di crosta CV12 presentano concentrazioni superiori al substrato, mentre i campioni CV5, CV8, e gli strati più esterni ("1" e "2") del campione CV12 hanno contenuti in tali elementi comparabili con quelli del substrato inalterato. Il diagramma binario Zn *vs.* Fe (Fig. 32b) mostra un arricchimento in Fe per tutti i campioni di crosta rispetto al substrato; al contrario, i campioni CV5 e CV8 e gli strati esterni del campione CV12 ("1" e "2") mostrano una riduzione del contenuto in Zn.

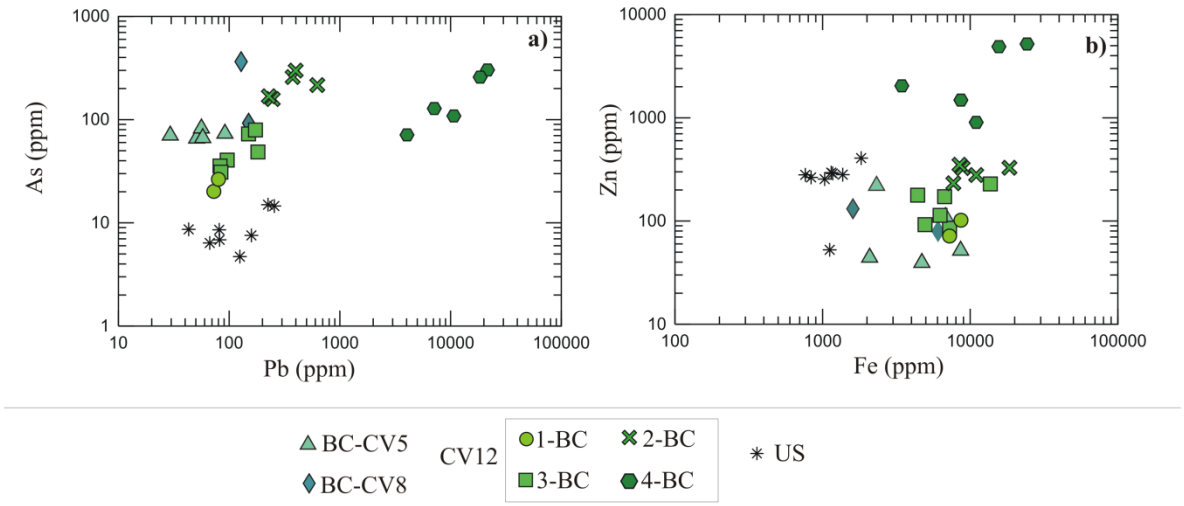

Fig. 32. Diagrammi binari As *vs.* Pb (a) e Zn *vs.* Fe (b) mostranti le concentrazioni (in scala logaritmica) di tali elementi nelle croste nere (BC) e nel substrato inalterato (US) ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

Nel complesso, i dati ottenuti suggeriscono che le concentrazioni dei metalli pesanti nelle croste nere sono più alte di quelle del substrato, in particolare per Fe, Pb, Zn, V, As, Cu, Cr, Ni, and Sb, come osservabile negli istogrammi di Fig. 33 (a, b, c e d), che mostrano le concentrazioni medie di tali elementi sia nelle croste nere che nel substrato inalterato.

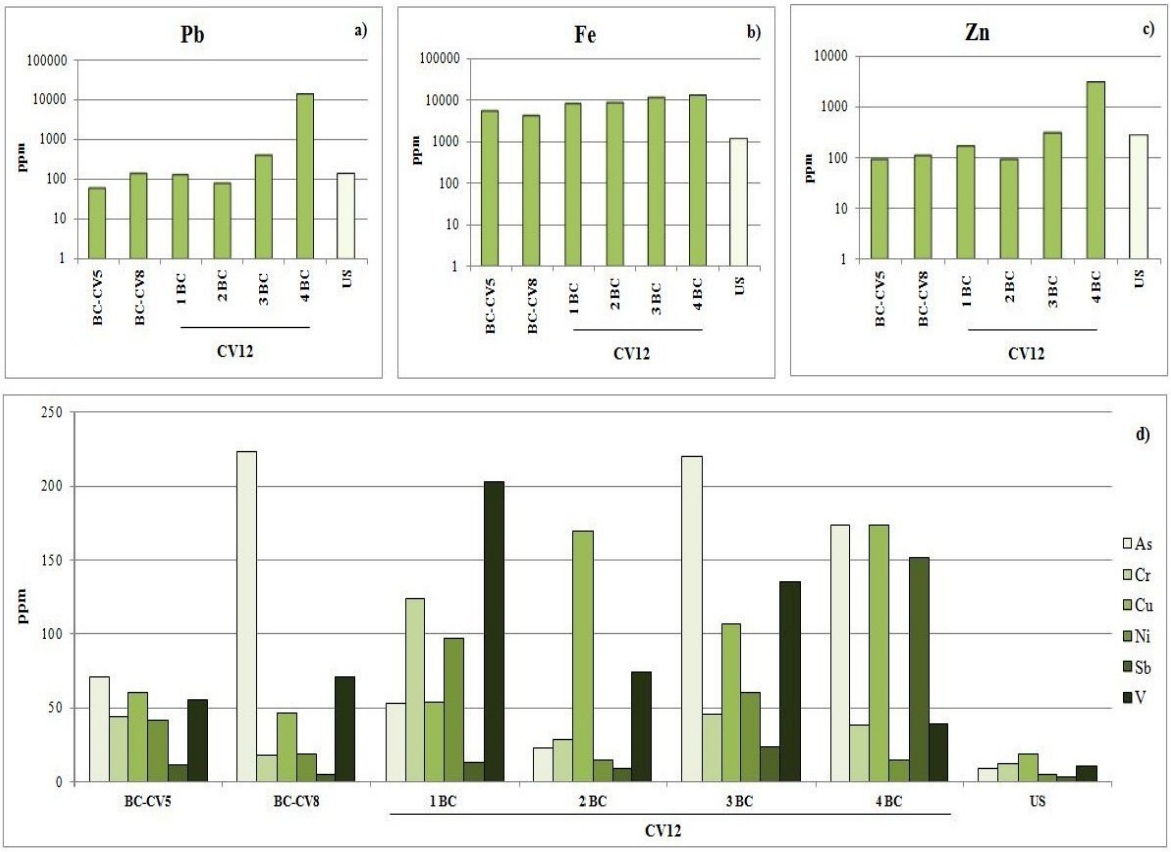

Fig. 33. Istogrammi che mostrano le concentrazioni medie (in ppm) di alcuni metalli pesanti nei campioni esaminati. BC = crosta nera, US = substrato inalterato.

Allo scopo di stimare il reale grado di arricchimento dei metalli pesanti nelle croste nere rispetto al substrato, le concentrazioni medie di ciascun elemento nelle croste sono state normalizzate rispetto al substrato inalterato. I diagrammi spider ottenuti sono riportati in Fig. 34, dove per ogni elemento può essere osservato il relativo fattore di arricchimento (EF).

Nel dettaglio, i campioni di crosta prelevati da Palazzo Corner evidenziano un arricchimento in quasi tutti i metalli pesanti (Fig. 34a e b) con valori che variano da moderati (EF di ~ 40 in CV5, CV8 e negli strati esterni del CV12) ad elevati (EF fino a 100 negli strati più interni del CV12).

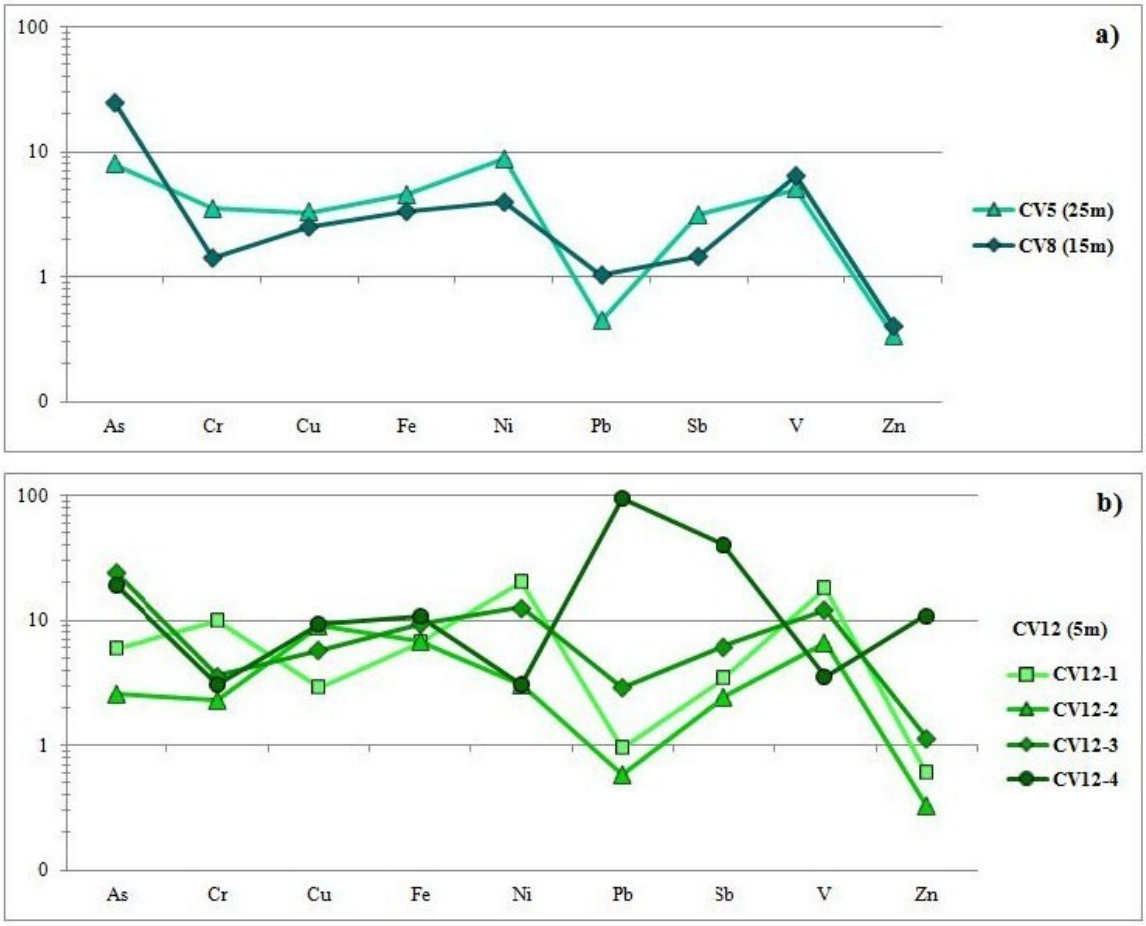

Fig. 34. Diagrammi spider (scala logaritmica) delle concentrazioni medie dei metalli pesanti nelle croste nere normalizzate rispetto al substrato inalterato: a) campioni CV5 e CV8 prelevati rispettivamente a 25 e 15 m di altezza, b) quattro strati relativi al campione, prelevato a 5 m dal piano di calpestio.

Le diverse concentrazioni di tali elementi e i valori di EF osservati nelle tre croste sono imputabili a diversi fattori, quali: differente altezza di campionamento, diversa morfologia delle superfici campionate (verticale o orizzontale), diversa esposizione agli agenti atmosferici, wash out e aerosol marino. Le massime concentrazioni dei metalli pesanti sono state riscontrate nei campioni CV8 e CV12, entrambi prelevati da superfici orizzontali, rispettivamente a 15 e 5 m di altezza dal piano di calpestio. Diversamente, il campione CV5, prelevato da una superficie verticale a 25 m di altezza, mostra concentrazioni inferiori degli stessi elementi, seppure superiori rispetto al substrato inalterato. In generale, tutti e tre i campioni mostrano alti tenori in As e Fe. La presenza delle elevate concentrazioni di As può essere ascrivibile all'emissione in atmosfera di tale elemento in seguito ai processi di produzione del vetro nella vicina isola di Murano (Rampazzo et al., 2008; Rossini et al., 2010; Zonta et al., 2007). Mentre, le alte concentrazioni di Fe possono essere giustificate dalle emissioni provenienti dalle

numerose industrie (raffinerie, stoccaggi, costruzioni navali, estrazione di metalli e lavorazioni metallurgiche, produzione e distribuzione di energia e inceneritori) situate nei vicini centri industriali siti tra Porto Marghera e Mestre (Bellucci et al., 2002; Pavoni et al., 1992; Zonta et al., 2007). Le più alte concentrazioni di questo elemento, insieme a Pb e Zn, sono state riscontrate negli strati più interni ("3" e "4") del campione CV12. Viceversa, gli strati più esterni ("1" e "2") dello stesso campione, risultano fortemente arricchiti in Cu, Ni, Cr, e V. La tendenza osservata per questo campione può essere spiegata principalmente dalla relativamente bassa altezza di campionamento (5m). Infatti, il substrato lapideo a quest'altezza è significativamente influenzato sia dai fumi di scarico emessi dai mezzi di trasporto marittimi (motoscafi e battelli) che attraversano il Canal Grande, sia dagli spruzzi e deposizione di aerosol marino. Infatti, l'acqua marina dei rii di Venezia è arricchita in contaminanti metallici, principalmente Zn, Pb e Cu (Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti 2010). Le alte concentrazioni di Pb, Fe e Zn trovate negli strati più interni della crosta (che quasi certamente rappresentano il deposito di inquinanti più antico) sono in accordo con l'uso di benzina a piombo (Rodriguez-Navarro e Sebastian 1996), impiegata fino a circa 20 anni fa. Viceversa, le elevate quantità di Cu, Ni, Cr, e V nella porzione più esterna della crosta, unitamente alle concentrazioni molto basse di Pb, Fe e Zn possono essere imputate all'uso di altri combustibili, quali olio combustibile, gasolio e benzina verde (Contini et al., 2011;. Geller et al., 2006.; Rodriguez-Navarro e Sebastian 1996), diffusi dopo l'abolizione delle benzine contenenti piombo. Pertanto, ciascuno dei quattro strati costituenti il campione di crosta CV12 rappresenta un'impronta digitale della variazione dei combustibili utilizzati dalle imbarcazioni nel tempo.

3.2 DUOMO DI FIRENZE

3.2.1 Analisi mediante microscopia ottica

La caratterizzazione petrografica mediante microscopia ottica in luce polarizzata è stata eseguita su tutti i quattro campioni prelevati dal monumento. Il substrato analizzato è costituito dal marmo di Carrara, una roccia metamorfica compatta a grana medio-fine con dimensioni massime dei cristalli di calcite pari a 0,1 mm e tessitura granoblastica-omeoblastica. La struttura dei cristalli di calcite è di tipo poligonale equi-granulare con punti tripli a 120°. Cristalli di quarzo sono presenti come minerali accessori. Il substrato appare molto degradato, con un alto grado di decoesione cristallina e presenza di

numerose fratture al cui interno sono stati riconosciuti cristalli di gesso microcristallino. L'osservazione in sezione sottile dei diversi campioni ha permesso di analizzare le caratteristiche micromorfologiche e tessiturali delle croste. In tutti i campioni è stato osservato, nella zona di contatto tra il substrato e la crosta, uno strato di spessore variabile da 80 a 200 μm, omogeneo e di colore giallo - bruno. La crosta del campione DF3 (Fig. 35a) mostra una morfologia dendritica irregolare ed un bordo esterno frastagliato, con uno spessore elevato di circa 1 mm. Si osservano, inoltre, ossidi e idrossidi di ferro, unitamente a particelle da combustione nere di forma sferica e sub-sferica (di dimensioni variabili da 80 a 15 μm) distribuite omogeneamente lungo tutta la superficie analizzata che conferiscono alla crosta un colore d'insieme grigio chiaro. La crosta, composta da cristalli di gesso microcristallino, mostra talvolta cristalli singoli di calcite e quarzo inglobati al suo interno. I campioni di crosta DF4 e DF8 (Fig. 35 b,c) mostrano una morfologia dendritica regolare simile, con bordo esterno frastagliato e spessori ridotti che variano da 400 a 800 μm, e sono ben aderenti al substrato. Anche in questo caso, le croste sono composte da cristalli di gesso microcristallino ad abito aciculare, con cristalli singoli di calcite e quarzo inglobati all'interno. Si osservano ossidi e idrossidi di ferro e particelle da combustine nere di forma sferica, sub-sferica e prismatica (dimensione variabile da 15 a 40 μm), distribuiti omogeneamente lungo tutte le superfici analizzate. Il colore d'insieme varia da bruno chiaro nella zona interna della crosta a bruno scuro - grigio nella zona esterna. Infine, la crosta del campione DF10 (Fig. 35d) mostra una morfologia dendritica con bordo esterno irregolare e frastagliato e spessore elevato di circa 2 mm. Numerose sono le particelle da combustine nere di forma sferica e sub-sferica e prismatica osservate, insieme a ossidi e idrossidi, distribuiti lungo tutta la superficie, che conferiscono alla crosta un colore d'insieme che varia dal bruno scuro al grigio. La crosta è costituita da gesso microcristallino abito aciculare e struttura radiale.

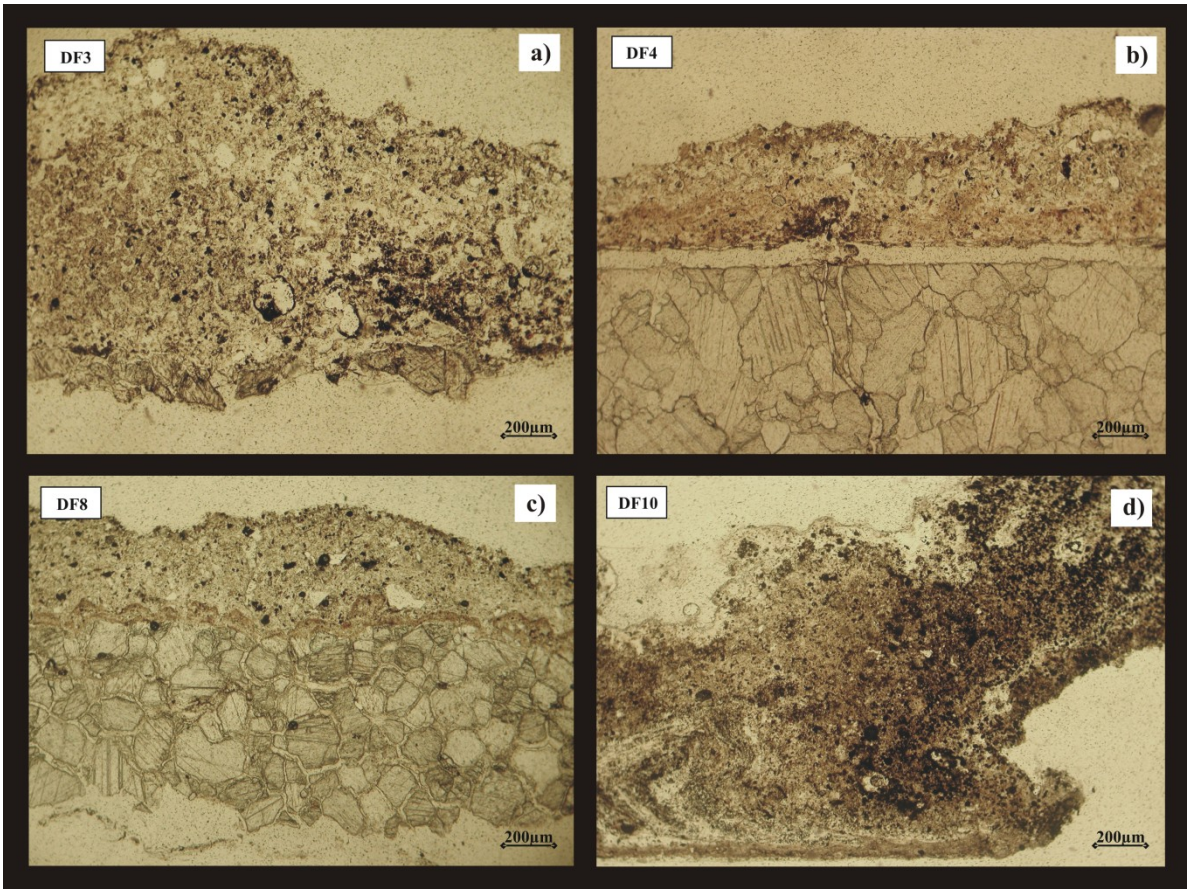

Fig. 35. Foto al microscopio ottico dei campioni DF3, DF4, DF8 e DF10, composti da crosta nera e substrato lapideo, prelevati dal Duomo di Firenze.

3.2.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR)

Gli spettri acquisiti mediante spettroscopia infrarossa applicata ai campioni di crosta del Duomo di Firenze, mostrano le bande caratteristiche del gesso a 1109, 667 e 596 cm^{-1} e del carbonato di calcio a 1409, 871 e 710 cm^{-1}. Inoltre, è stata riconosciuta la presenza di ossalato di calcio con picchi distintivi a 1630 e 1320 cm^{-1}. Si riporta, a titolo d'esempio, lo spettro di assorbanza del campione DF3 (Fig. 36).

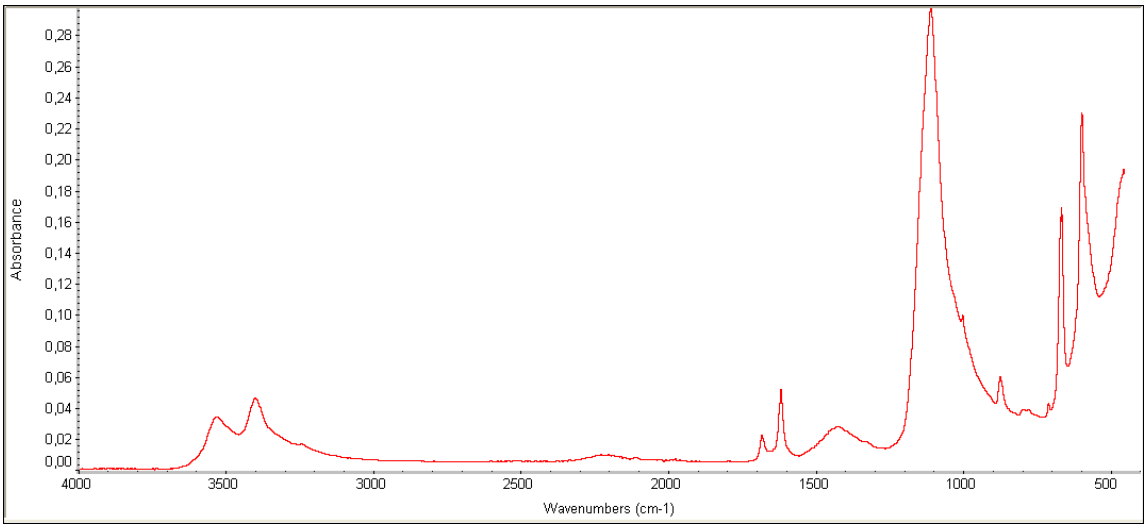

Fig. 36. Spettro di assorbimento del campione di crosta nera DF3, prelevato dal duomo di Firenze, ottenuto mediante metodologia FT-IR.

3.2.3 Analisi SEM-EDS

Sui quattro campioni prelevati sono state condotte analisi micromorfologiche e chimiche mediante metodologia SEM-EDS. Dalle immagini in Fig. 38 si nota che il substrato lapideo di tutti i campioni è fortemente degradato, a causa della presenza di numerose microfratture al cui interno è stata osservata la compenetrazione della crosta, costituita da cristalli di gesso ad abito aciculare. I campioni DF3 e DF10 (Fig. 37 a e d) mostrano una crosta con spessore elevato (da 250 μm a 1.5 mm), morfologia frastagliata ed eterogenea data dall'alternanza di zone chiare e zone scure, queste ultime caratterizzate da un abbondante componente organica. Diversamente, i campioni DF4 e DF8 (Fig. 37 b e c) presentano una crosta con spessore ridotto (da 100 μm a 1 mm), morfologia omogenea e bordo esterno frastagliato. Tutte le croste sono formate da gesso ad abito aciculare, lamellare e pseudo-lamellare che ingloba singoli frammenti di substrato lapideo (cristalli di calcite). Particolare attenzione è stata focalizzata sulle particelle da combustione presenti all'interno di tutte le croste (Fig. 37e e f), le cui tipologie individuate variano per morfologia e dimensione. Esse presentano forma variabile da sferica a sub-sferica a irregolare, morfologia superficiale da liscia a porosa e spessore compreso tra 15 e 30 μm, distribuite diversamente lungo la superficie delle croste analizzate. Le analisi chimiche condotte sugli stessi campioni, riportate in APPENDICE II (pp. 145-147), hanno mostrato che le croste, anche in questo caso, sono composte principalmente da CaO e SO_3, seguite da SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 e minori quantità di MgO, K_2O e Na_2O.

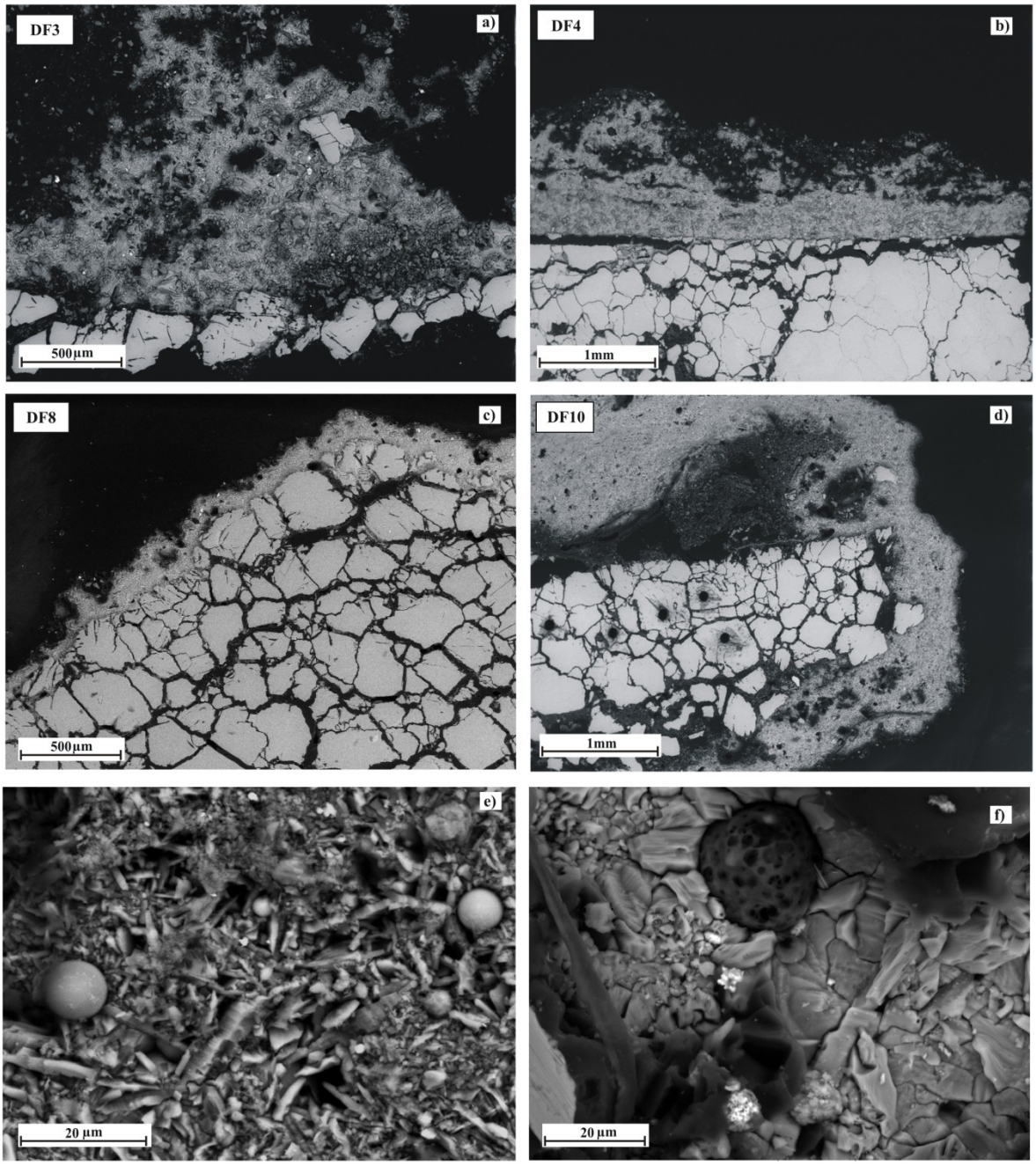

Fig. 37. a,b,c,d) Immagini in BSE dei campioni esaminati del Duomo di Firenze; e,f)particolare delle particelle da combustione osservate all'interno del campione, che mostrano diversa morfologia: particelle sub-sferiche con superficie liscia e particelle irregolari con superficie porosa e rugosa.

3.2.4 Analisi LA-ICP-MS

I risultati delle analisi degli elementi in tracce condotte sui quattro campioni di crosta esaminati sono riportati in Appendice II (pp. 167-174).

I dati ottenuti mostrano che le croste presentano un generale arricchimento in vari metalli pesanti, rispetto al substrato. Le concentrazioni medie (in ppm) massime (max) e minime (min) degli elementi in tracce più significativi nelle croste e nel substrato sono

riportate di seguito: As (max: 55.5 in DF8 e min: 15.8 in DF3), Cr (ma: 30.1 in DF8 e min: 20.8 in DF3 eDF10), Cu (max: 123 in DF3 e min: 72.3 in DF8), Ni (max: 13.4 in DF8 e min: 9.01 in DF3), Pb (max: 379 in DF8 e min: 145 in DF10), Sb (max: 8.87 in DF3 e min: 6.29 in DF4), Sn (max: 10.8 in DF4 e min: 4.O8 in DF3), V (max: 43.5 in DF4 e min: 21.4 in DF10), Zn (max: 118 in DF4 e min: 51.5 in DF10). Nel substrato inalterato le concentrazioni medie degli stessi elementi sono: 2.22 per As, 4.79 per il Cr, 11.5 per Cu, 1.67 per Ni, 29.9 per Pb, 1.22 per Sb, 0.70 per Sn, 2.12 per V e 18.3 per Zn.

Al fine di meglio visualizzare l'arricchimento in alcuni metalli pesanti delle croste rispetto al substrato, sono stati riportati in Fig. 38 a,b e c i diagrammi binari As *vs.* Pb, V *vs.* Zn e Cu *vs.* Sb.

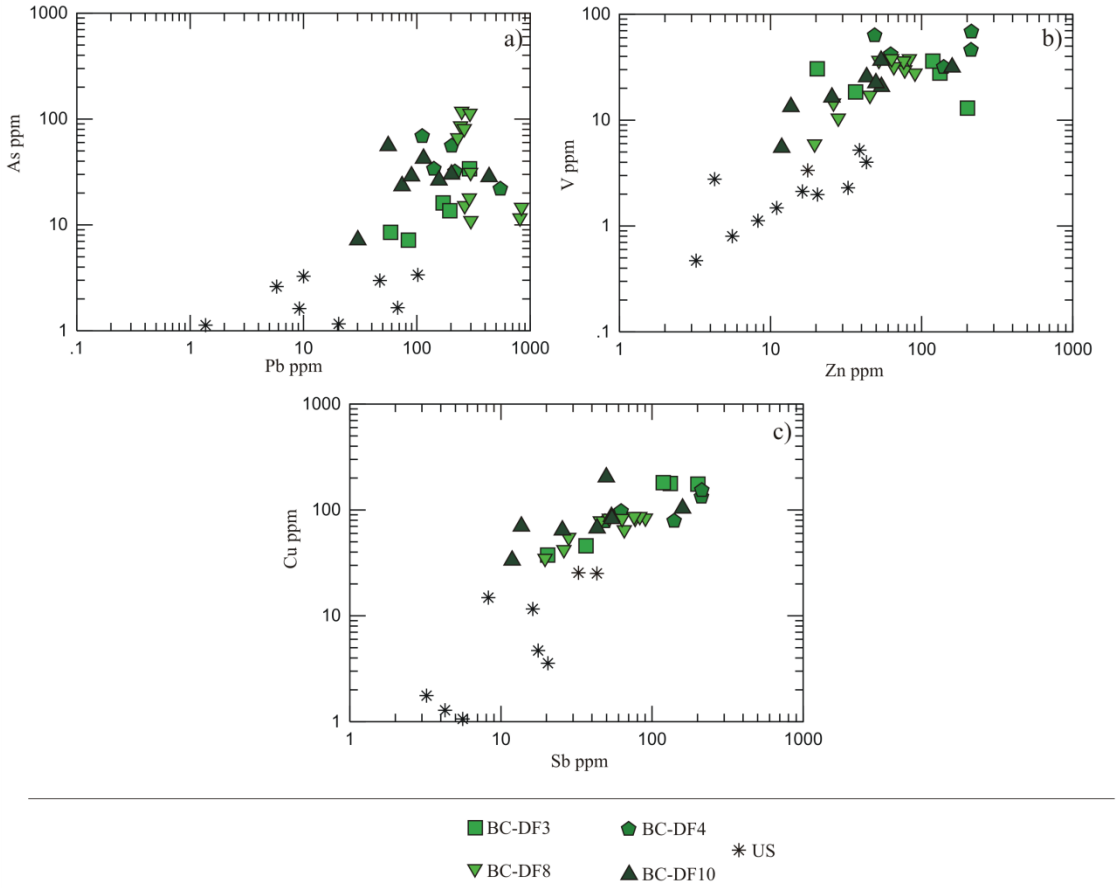

Fig. 38. Diagrammi binari As *vs.* Pb (a), V *vs.* Zn (b) e Cu *vs.* Sb mostranti le concentrazioni (in scala logaritmica) di tali elementi nelle croste nere (BC) e nel substrato inalterato (US) ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

I diagrammi mostrano un complessivo aumento di questi metalli pesanti dalle croste nere al substrato inalterato. In particolare, tutte le croste analizzate risultano essere fortemente arricchite in Pb e Zn e moderatamente arricchite in As, V, Cu e Sb. Per valutare l'arricchimento in metalli pesanti che caratterizza le diverse croste analizzate,

sono stati rappresentati in Fig. 39a,b,c e d degli istogrammi dove sono riportate le concentrazioni medie degli elementi in tracce presenti nelle croste nere e nel substrato inalterato. Dall'osservazione di tali diagrammi appare evidente come la crosta che mostra il più alto arricchimento in Pb, As e Cr sia la DF8 (Fig. 39a e d), mentre la DF4 è quella che mostra un arricchimento maggiore in AS, V, Zn, Ni e Sn (Fig. 39c e d) e la DF3 è quella che presenta le più alte concentrazioni in Cu e Sb. Infine, la crosta DF10 mostra un arricchimento moderato in tutti questi elementi.

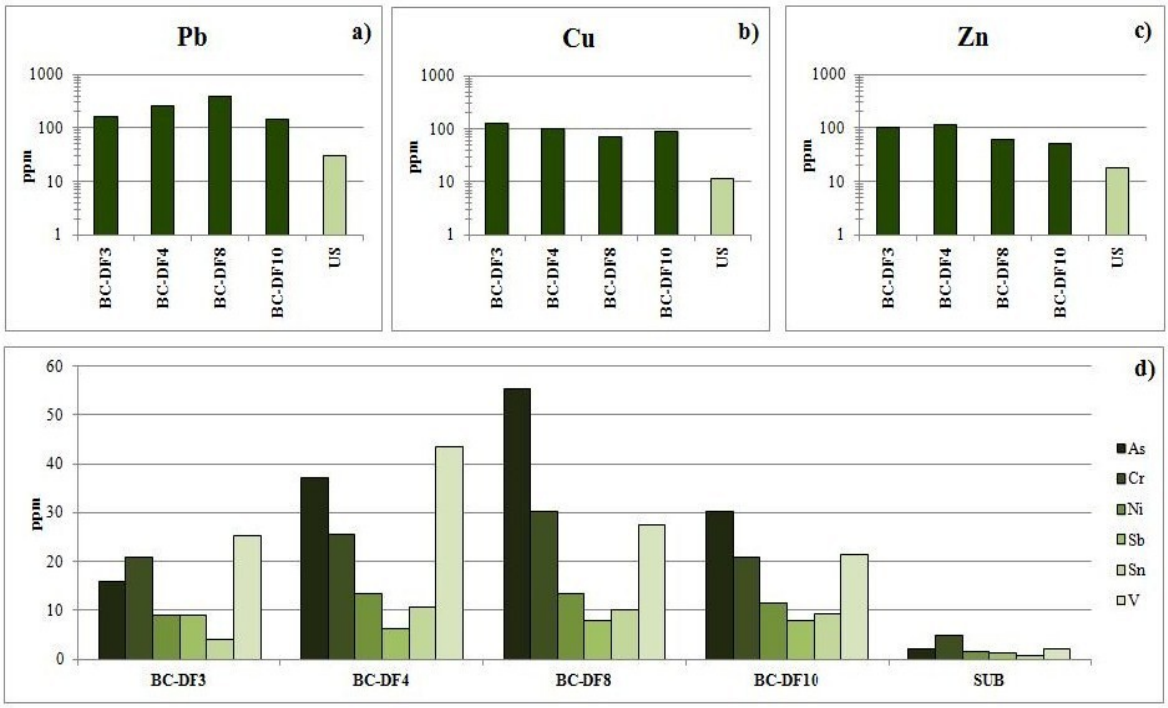

Fig. 39. Istogrammi che mostrano le concentrazioni medie (in ppm) di alcuni metalli pesanti nei campioni esaminati. BC = crosta nera, SUB = substrato inalterato

I fattori di arricchimento (EF) delle concentrazioni dei metalli pesanti nelle croste rispetto al substrato inalterato sono osservabili negli spiderdiagrams di Fig. 40. In tutti i campioni è possibile osservare un simile trend di arricchimento per gli elementi considerati con un rapporto crosta-substrato maggiore di 1. Precisamente, bassi valori di EF (tra 3 e 14) si osservano nei campioni DF3 e DF10, mentre i valori di EF che variano da bassi a moderati (EF compreso tra 3 e 25) si osservano nei campioni DF4 e DF8.

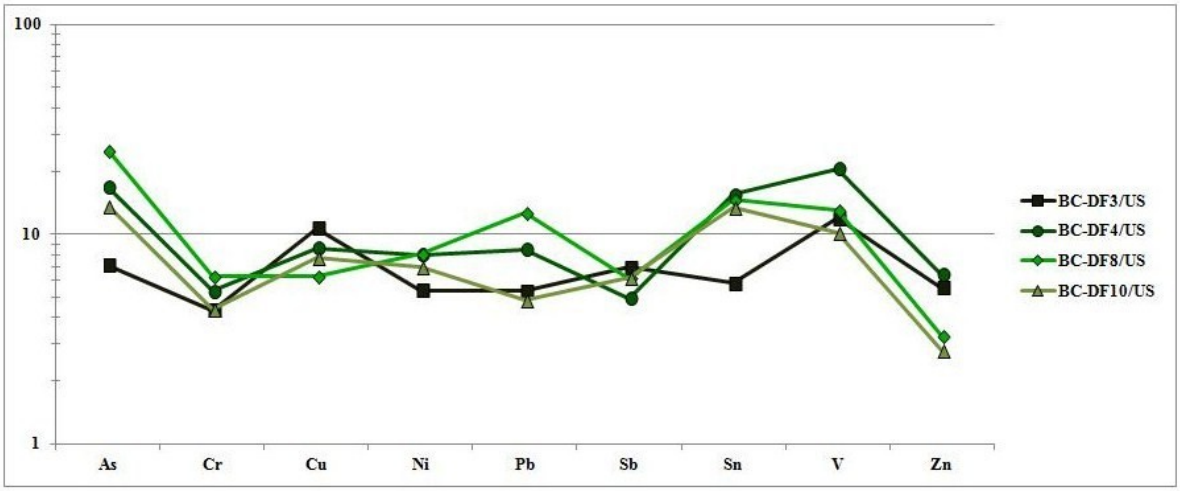

Fig. 40. Diagrammi spider (scala logaritmica) delle concentrazioni medie dei metalli pesanti nelle croste nere normalizzate rispetto al substrato inalterato: campioni DF3, DF4, DF8 e DF10 prelevati a 60 m di altezza.

In generale, i moderati valori di EF rilevati per gli elementi in tracce sopra descritti evidenziano che le croste prelevate ad elevate altezze (nel caso specifico circa 60 m dal piano di calpestio) tendono ad arricchirsi in misura minore in metalli pesanti rispetto a quelle prelevate ad altezze inferiori, in quanto poco influenzate dalle fonti d'inquinamento mobili e fisse. Inoltre, l'analogo trend di arricchimento osservato in quasi tutte le croste prelevate dal monumento in questione può essere giustificato dal fatto che tutti i campioni sono stati prelevati da elementi decorativi nella medesima area, queste caratterizzate dalla stessa esposizione al *wash-out* e agli agenti atmosferici e inquinanti. Tra tutti i campioni analizzati fa eccezione il campione DF10 che mostra un arricchimento generalmente minore in alcuni elementi e ciò può essere spiegato dal fatto che il campione è stato prelevato lungo una superficie orizzontale, in un'area in cui la crosta mostrava una crescita orientata lungo la direzione del vento (che ha sicuramente compromesso la reale la deposizione del particolato). In generale, l'arricchimento rilevato nelle croste è riconducibile ad un inquinamento atmosferico dato principalmente dal riscaldamento domestico ma anche dall'elevato traffico veicolare (autobus, taxi, scooter, macchine, camion) cui è stato sottoposto il monumento fino alla completa pedonalizzazione dell'area, avvenuta solo alla fine del 2009. Ulteriori contributi all'inquinamento che interessa il Duomo di Firenze sono esclusi poiché nella città e nelle zone limitrofe non sono presenti industrie o poli industriali di notevole rilevanza.

L'As e, subordinatamente, altri elementi quali Sb, Pb, Zn, Cu, Sn, Ni e Cr, possono essere associati alla combustione del carbone (Keith e P. Neil, 2006; AA.VV(1), 2008; Department for Environment, 2006), utilizzato in passato per il riscaldamento domestico, mentre elementi quali Cu, Ni, Cr e V sono attribuibili agli oli combustibili, utilizzati attualmente per il riscaldamento domestico in sostituzione del carbone. Anche l'influenza dell'elevato traffico stradale cui è stato soggetto il monumento non è da trascurare; infatti, l'arricchimento in Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Sb e V, osservato in tutte le croste, può essere altresì ascrivibile all'utilizzo di benzine a base di piombo, gasoli e diesel e all'usura delle parti meccaniche dei veicoli (Geller et al., 2006; Rodriguez-Navarro and Sebastian 1996; Harmens et al., 2007; AA.VV (2) 2008; Winther and Slentø 2010).

3.3 VITTORIANO, ROMA

3.3.1 Analisi mediante microscopia ottica

Il substrato (calcare Botticino) del campione prelevato dal monumento (VR4) presenta una tessitura fango-sostenuta, composta da calcite microcristallina (dimensione dei cristalli circa 4 μm). La componente allochimica è principalmente costituita da bioclasti; si osservano inoltre ossidi di ferro. Il substrato appare compatto, poco degradato, con porosità primaria di circa l'1% e porosità secondaria assente. In base a tali caratteristiche la roccia può essere classificata come una biomicrite, secondo Folk (1959), o una mudstone, secondo Dunham (1962). La crosta è ben aderente al substrato, mostra una morfologia regolare ed uno spessore ridotto (da 80 a 700 μm) ed è composta da gesso microcristallino e pochi cristalli di quarzo che risultano inglobati nella matrice di gesso. Si osservano, inoltre, ossidi e idrossidi di ferro e poche particelle da combustione nere di forma sferica e sub-sferica con diametro di circa 40μm, maggiormente distribuite lungo la porzione esterna della crosta (Fig. 41).

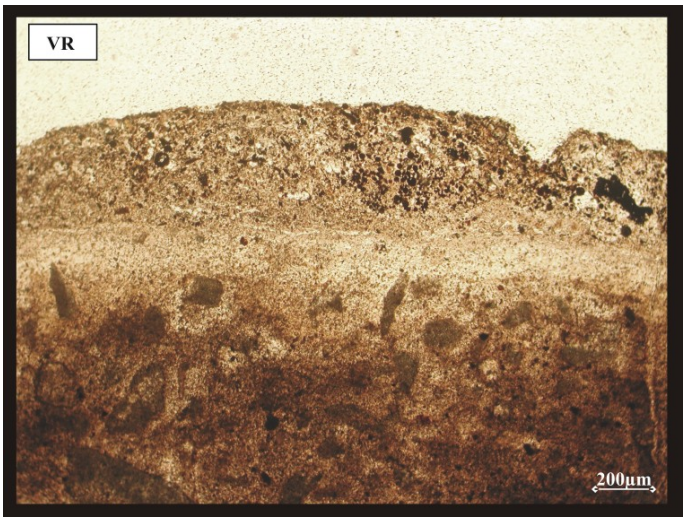

Fig. 41. Foto al microscopio ottico del campione VR2, composto da crosta nera e substrato lapideo, prelevato monumento Vittoriano, Roma.

3.3.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR)

L'analisi FT-IR effettuata sul campione VR2 (Fig. 42) mostra, anche in questo caso, le caratteristiche bande di assorbimento del gesso a 1109, 667 e 596 $cm^{-}1$, e quelle relative al carbonato di calcio, a 1409, 871 e 710 cm^{-1} riconducibile al substrato. Inoltre, è stata riconosciuta la presenza di ossalato di calcio con picchi distintivi a 1630 e 1320 cm^{-1}.

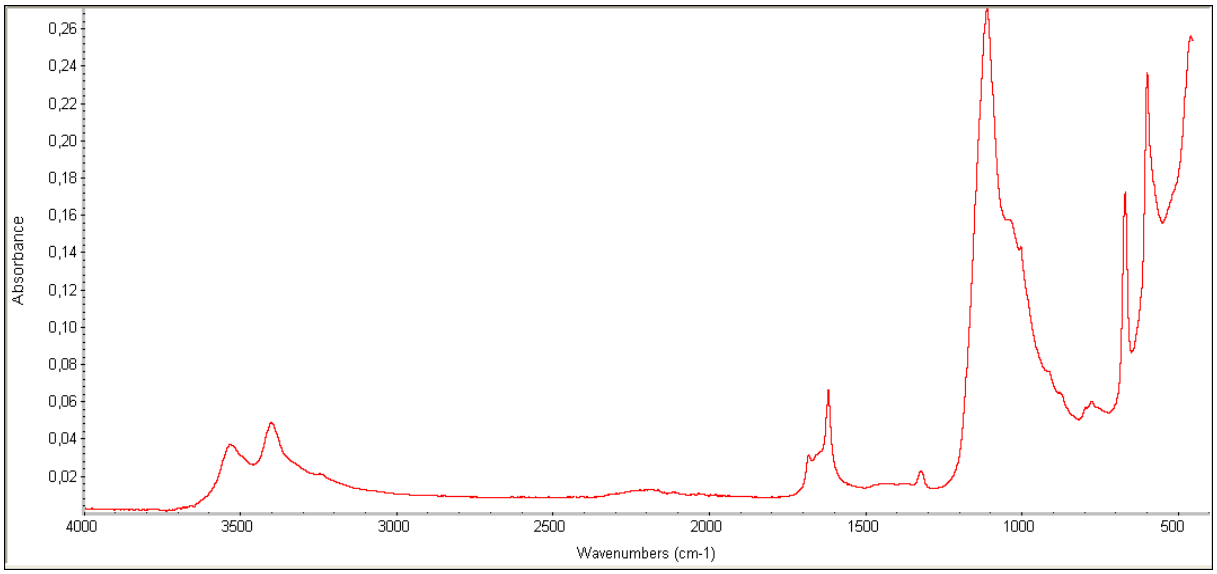

Fig. 42. Spettro di assorbimento del campione di crosta nera VR2, prelevato dal monumento Vittoriano a Roma, ottenuto mediante metodologia FT-IR.

3.3.3 Analisi SEM-EDS

Le caratterizzazione micromorfologica condotta sul campione VR2 prelevato dal Monumento Vittoriano mostra una crosta ben aderente al substrato, con spessore

ridotto, bordo esterno frastagliato e morfologia omogenea (Fig. 43a). In essa sono stati riconosciti cristalli di gesso ad abito aciculare e lamellare e poche particelle da combustione (Fig. 43b). Queste ultime, di dimensione variabile da 15 a 25µm, presentano in parte morfologia sub-sferica e superficie porosa (Fig. 43b - A) ed in parte morfologia irregolare e superficie rugosa (Fig. 43b - B).

Le analisi SEM-EDS riguardanti la crosta, riportate in APPENDICE I (p. 148), mostrano per essa la medesima composizione chimica già rilevata per i monumenti precedentemente discussi.

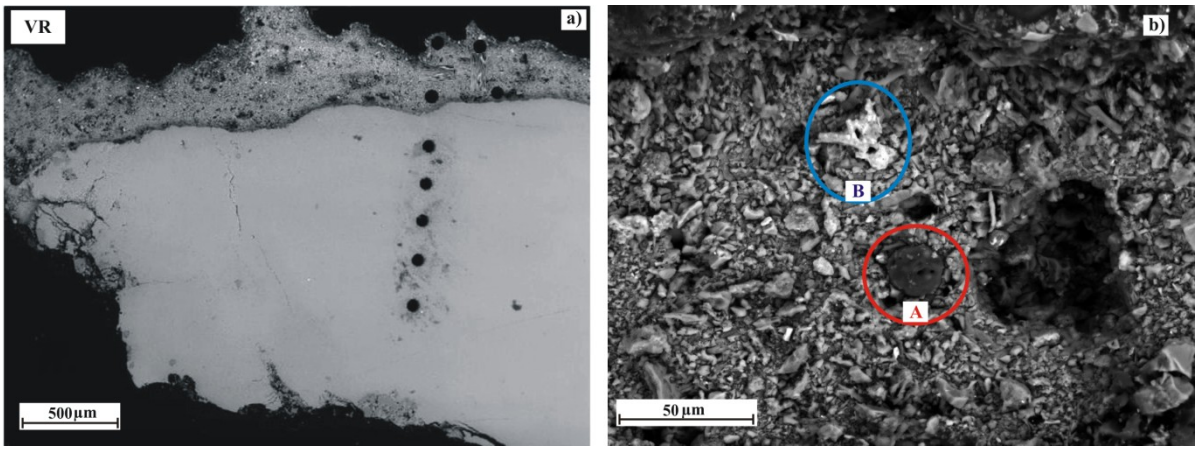

Fig. 43. a) Immagine generale in BSE del campione esaminato, b) particolare delle particelle da combustione osservate all'interno del campione, che mostrano diversa morfologia; (A) particella sub-sferica con superficie porosa; (B) particella irregolare con superficie rugosa.

3.3.4 Analisi LA-ICP-MS

I dati ottenuti dall'analisi degli elementi in tracce sono riportati in APPENDICE II (pp 175-176). I risultati hanno messo in luce che la crosta mostra concentrazioni in alcuni metalli pesanti più elevate rispetto al substrato inalterato. Le concentrazioni medie (ppm) degli elementi più significativi, rilevate nella crosta e nel substrato, sono riportate di seguito: As (54.8 e 1.26 ppm nella crosta e nel substrato inalterato, rispettivamente), Cr (29.3 e 0.00 ppm), Cu (95.9 e 3.86 ppm), Ni (21.8 e 0.87 ppm), Pb (432 e 84.6 ppm), Sb (7.85 e 0.33 ppm), Sn (38.0 e 0.42 ppm), V (66.8 e 7.26 ppm) e Zn (128 e 54.4 ppm).

L'arricchimento in alcuni di questi elementi può essere meglio visualizzato mediante rappresentazioni grafiche in Figure 44 e 45.

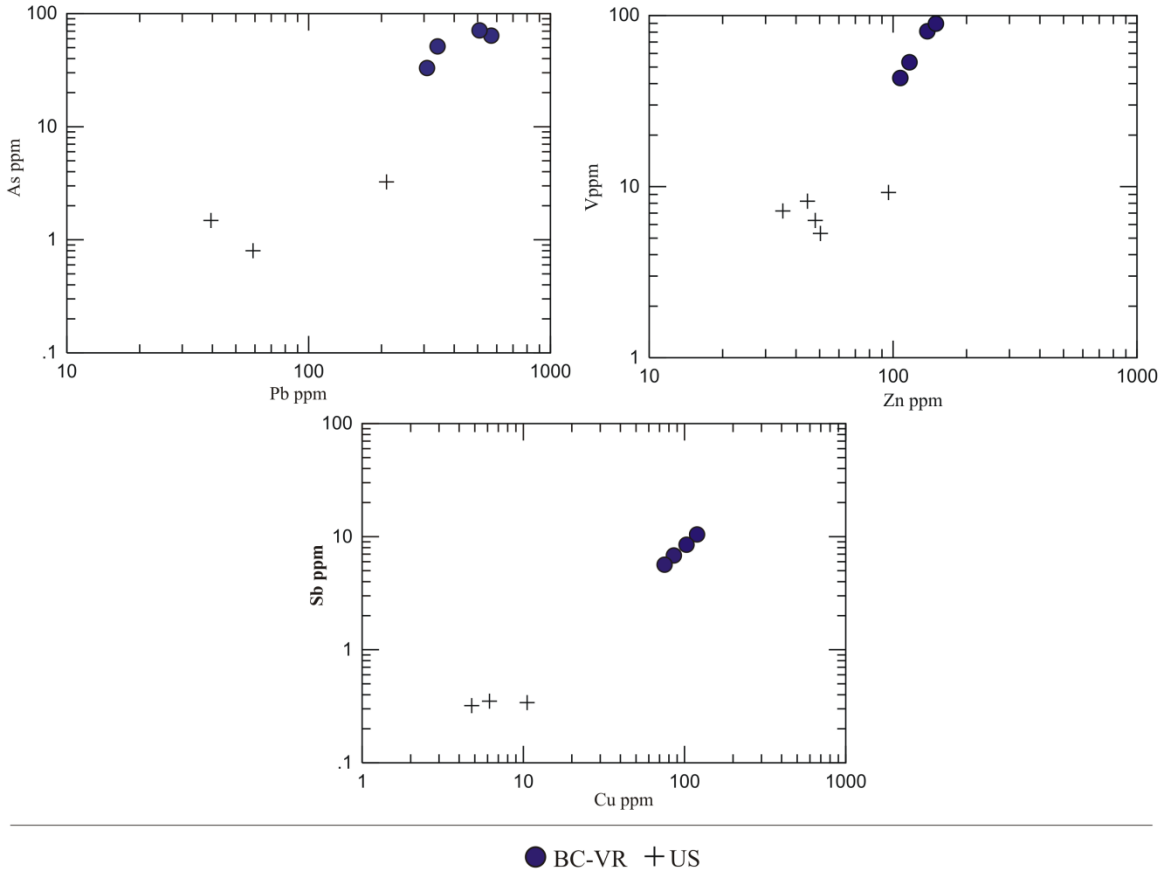

Fig. 44. Diagrammi binari As *vs.* Pb (a), V *vs.* Zn (b) e Sb *vs.* Cu mostranti le concentrazioni (in scala logaritmica) di tali elementi nella crosta nera (BC) e nel substrato inalterato (US) ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

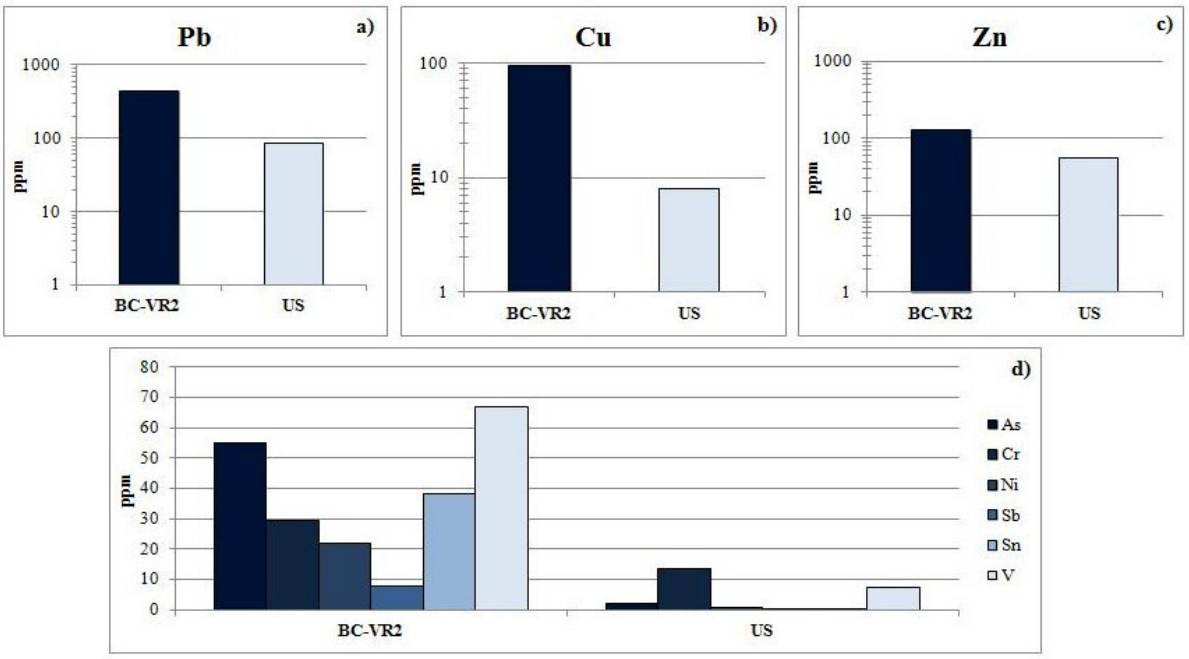

Fig. 45. Istogrammi che mostrano le concentrazioni medie (in ppm) di alcuni metalli pesanti nel campione esaminato. BC = crosta nera, SUB = substrato inalterato.

Dall'osservazione del diagramma spider in Fig. 46 si evince che la crosta analizzata mostra moderati fattori di arricchimento (EF) per quasi tutti gli elementi (con valori massimi di 90 per Sn, 30 per As, 25 per Ni e 24 per Sb), dovuti ad una limitata esposizione alle fonti di inquinamento mobile (20 metri dal piano di calpestio).

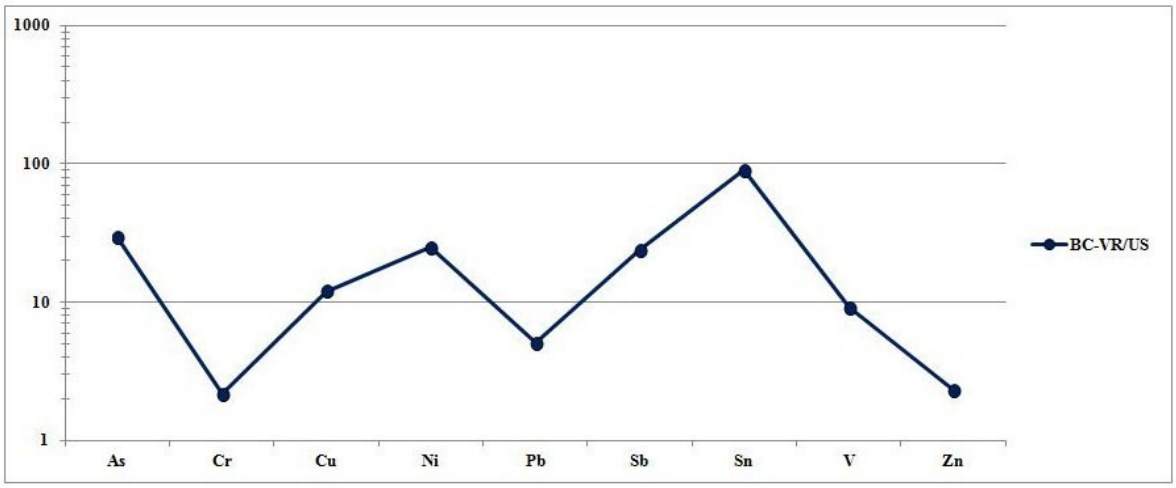

Fig. 46. Diagrammi spider (scala logaritmica) delle concentrazioni medie dei metalli pesanti nella crosta nera normalizzate rispetto al substrato inalterato: del campione VR2 prelevato a 20m di altezza.

L'ubicazione del monumento in Piazza Venezia, che rappresenta una zona di snodo e cerniera del traffico romano, che collega il centro antico con la zona di Campo Marzio, e l'assenza nella città e nelle zone limitrofe di industrie o poli industriali di notevole importanza, consente di attribuire l'arricchimento in metalli pesanti principalmente al traffico veicolare. In particolare, Pb, Zn, V, Ni e Cr derivano dalla combustione di combustibili fossili (quali benzine e disel), mentre Cu e Sb sono attribuiti principalmente all'usura delle pastiglie dei freni dei mezzi di trasporto, Zn e Sn all'usura dei pneumatici (Harmens et al., 2007; AA.VV(2) 2008; Winther and Slentø 2010). Apporti di inquinanti da riscaldamento domestico sono, tuttavia, da non trascurare dal momento che la capitale italiana conta una notevole densità di popolazione e, quindi, un numero elevato di edifici e centri commerciali che utilizzano diversi combustibili. La presenza di elevati tenori in As può essere altresì attribuibile al carbone utilizzato in passato per mantenere costantemente acceso il fuoco all'interno del braciere detto *"del fuoco sacro"*, collocato davanti alla facciata del Vittoriano.

3.4 DUOMO DI MILANO

3.4.1 Analisi mediante microscopia ottica

Il substrato lapideo(Fig. 47) dei campioni prelevati dal duomo di Milano (DM8 e DM11) è rappresentato dal Marmo di Candoglia, classificato come roccia metamorfica a tessitura granoblastica ed eteroblastica, a grana medio-grossa, con cristalli di calcite che presentano dimensione massima di 1.75 mm. I contatti fra i granuli sono a golfi lobati o dentati; quarzo e muscovite sono presenti come minerali accessori. Il substrato si presenta degradato per la presenza di fenomeni di decoesione cristallina dei minerali di calcite, e le croste appaiono ben aderenti a esso. Lungo la zona di contatto tra la crosta e il substrato lapideo, è stato osservato uno strato di colore arancio-bruno con spessore variabile tra 200 e 500 μm. Le croste nere (Fig. 47)mostrano una morfologia irregolare e frastagliata, con spessori elevati che variano da 500 μm a 2 mm. All'interno di esse si osserva un'alta concentrazione di particelle nere da combustione, di forma sferica e sub-sferica e di diversa dimensione (da 30 a 50 μm), unitamente a ossidi e idrossidi di ferro a morfologia irregolare e differentemente distribuiti lungo tutta la superficie. Il colore d'insieme è bruno- grigio scuro. Le croste sono composte da gesso microcristallino ad abito aciculare e tessitura radiale; inoltre, singoli cristalli di calcite, quarzo e muscovite risultano inglobati nella matrice gessosa.

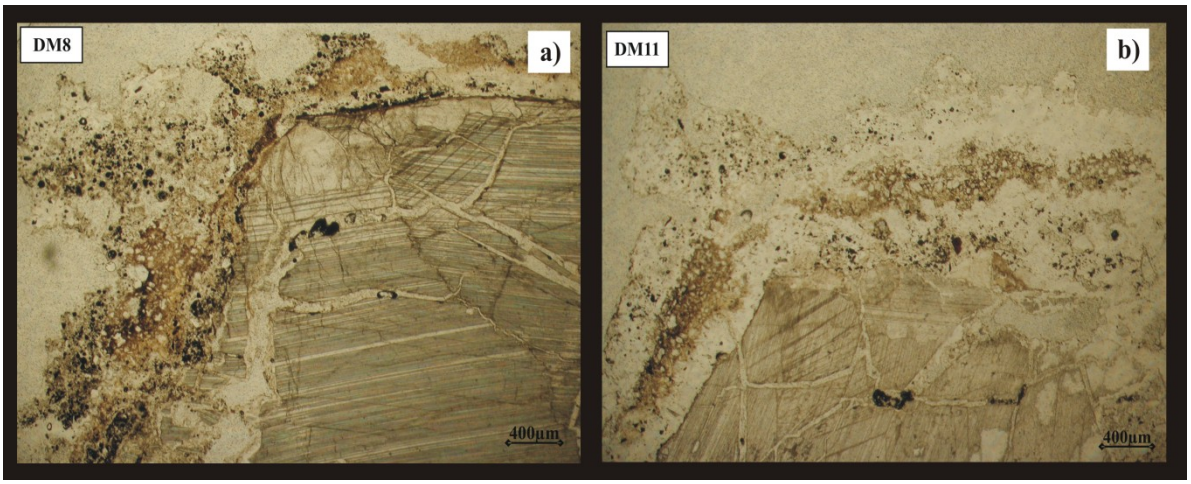

Fig. 47. Foto al microscopio ottico dei campioni DM8 e DM10, composti da crosta nera e substrato lapideo, prelevati dal Duomo di Milano.

3.4.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR)

Gli spettri FT-IR delle croste hanno evidenziato, anche in questo caso, le bande di assorbimento caratteristiche del gesso (centrate a 1109, 667 e 596 cm^{-1}), del carbonato

di calcio (a 1409 871 e 710 cm^{-1}), attribuibile al substrato, e dell'ossalato di calcio (con picchi distintivi a 1630 e 1320 cm^{-1}). Si riporta in Fig. 48 lo spettro rappresentativo del campione DM11.

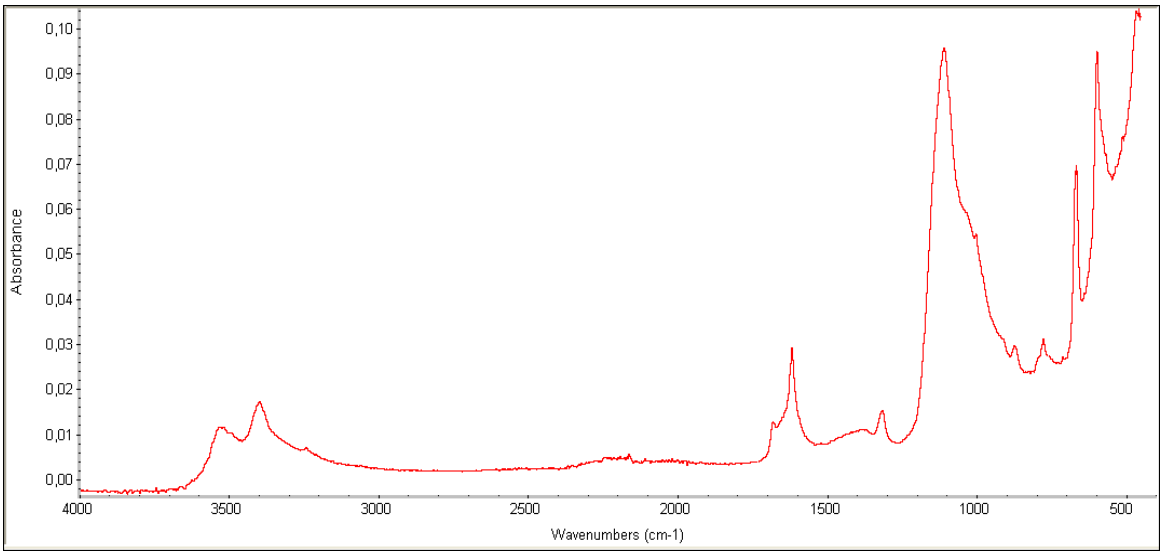

Fig. 48. Spettro di assorbimento del campione di crosta nera DM11, prelevato dal Duomo di Milano, ottenuto mediante metodologia FT-IR.

3.4.3 Analisi SEM-EDS

In entrambi i campioni analizzati, le croste presentano morfologia irregolare, eterogenea e dendritica, con spessori elevati che variano da 200 µm a circa 2 mm. Esse sono ben aderenti al substrato lapideo che risulta essere degradato per la presenza di microfratture al cui interno è stata osservata la presenza di cristalli di gesso ad abito aciculare (Fig. 49). Particolare attenzione è stata focalizzata sulle particelle da combustione presenti, le cui tipologie variano per forma (sferica, sub-sferica e irregolare), dimensione (spessore compreso tra 15 e 50 µm) e morfologia superficiale (liscia, porosa e rugosa), distribuite diversamente lungo tutta la superficie analizzata. Le analisi chimiche condotte su tutti i campioni dei tre monumenti hanno mostrato che le croste sono composte principalmente da CaO e SO_3, seguite da SiO_2 , $A1_2O_3$, Fe_2O_3 e minori quantità di MgO, K_2O e Na_2. I risultati ottenuti dall'analisi mediante SEM-EDS sono riportati in APPENDICE I (pp. 149-150).

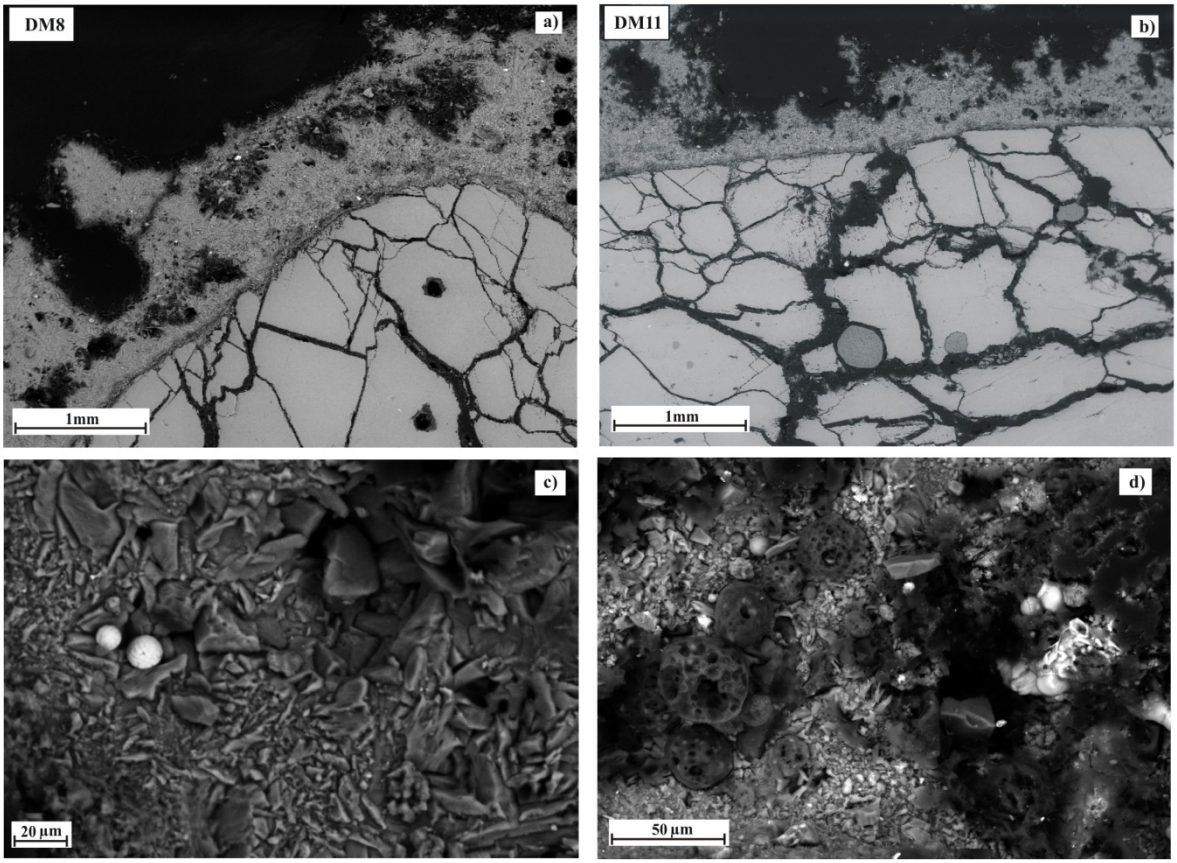

Fig. 49. a,b) Immagine generale in BSE dei campioni esaminati, c,d)particolare delle particelle da combustione osservate all'interno del campione, che mostrano diversa morfologia: particelle sub-sferiche con superficie rugosa e particelle sferiche e sub-sferiche con superficie porosa.

3.4.4 Analisi LA-ICP-MS

Le concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce nei due campioni esaminati sono riportate in APPENDICE II (pp. 177-182). Si riportano di seguito i valori massimo (max) e minimo (min), espressi in concentrazioni medie (ppm), dei metalli pesanti più significativi presenti nelle croste: As (max: 43.3 in DM8 e min: 19.3 in DM11), Cr (max: 20.6 in DM11 e min: 20.6 in DM8), Cu (max: 129 in DM8 e min: 107 in DM11), Ni (max: 397 in DM8 e min: 28.0 in DM11), Pb (max: 6811 in DM11 e min:397 in DM8), Sb (max: 17.4 in DM8 e min: 10.4 in DM11), Sn (max: 20.5 in DM8 e min: 8.48 in DM11), V (max: 55.2 in DM11 e min: 46.4 in DM8) e Zn (max: 1413 in DM11 e min: 273 in DM8). Nel substrato inalterato le concentrazioni medie degli stessi elementi sono: 1.45 per As, 3.79 per Cr, 3.47 per Cu, 0.90 per Ni, 23.9 per Pb, 0.16 per Sb, 0.56 per Sn, 0.27 per V e 29.5 per Zn. Dall'osservazione dei diagrammi binari in Fig. 50 e dagli istogrammi di Fig. 51 si evince che le croste mostrano un elevato arricchimento di questi metalli pesanti rispetto

al substrato lapideo. In particolare, il campione di crosta DM8 è maggiormente arricchito in As, Cu e Sb mentre il campione DM11 in Pb, Zn e V.

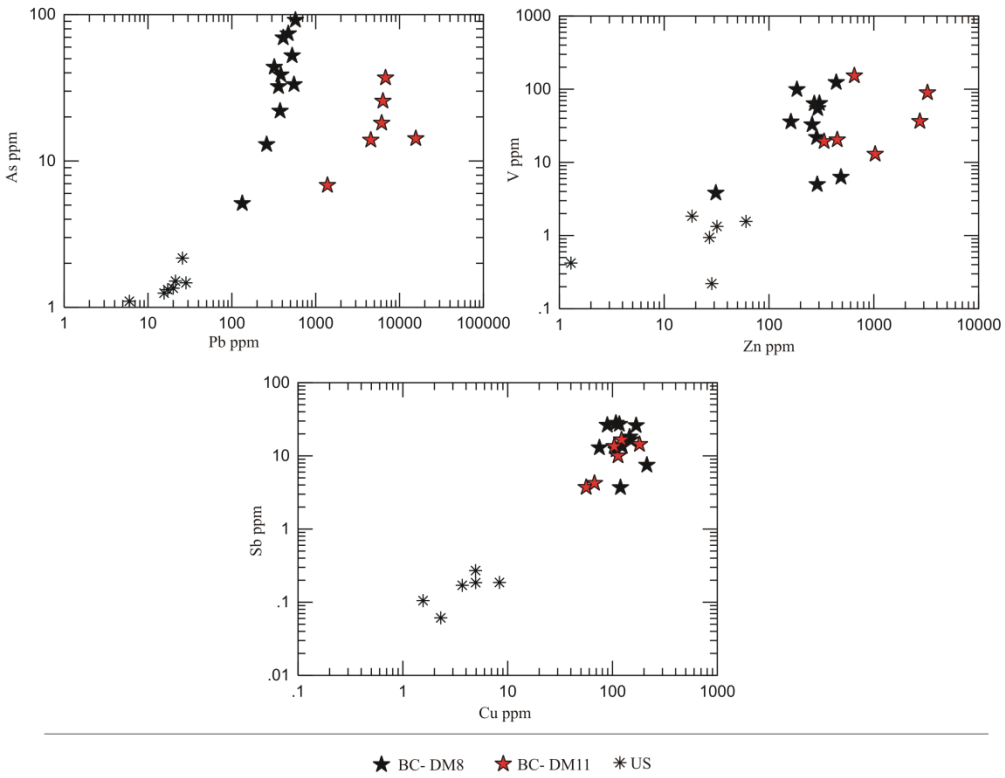

Fig. 50. Diagrammi binari As *vs.* Pb (a), V *vs.* Zn (b) e Sb *vs.* Cu mostranti le concentrazioni (in scala logaritmica) di tali elementi nelle croste nere (BC) e nel substrato inalterato (US) ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

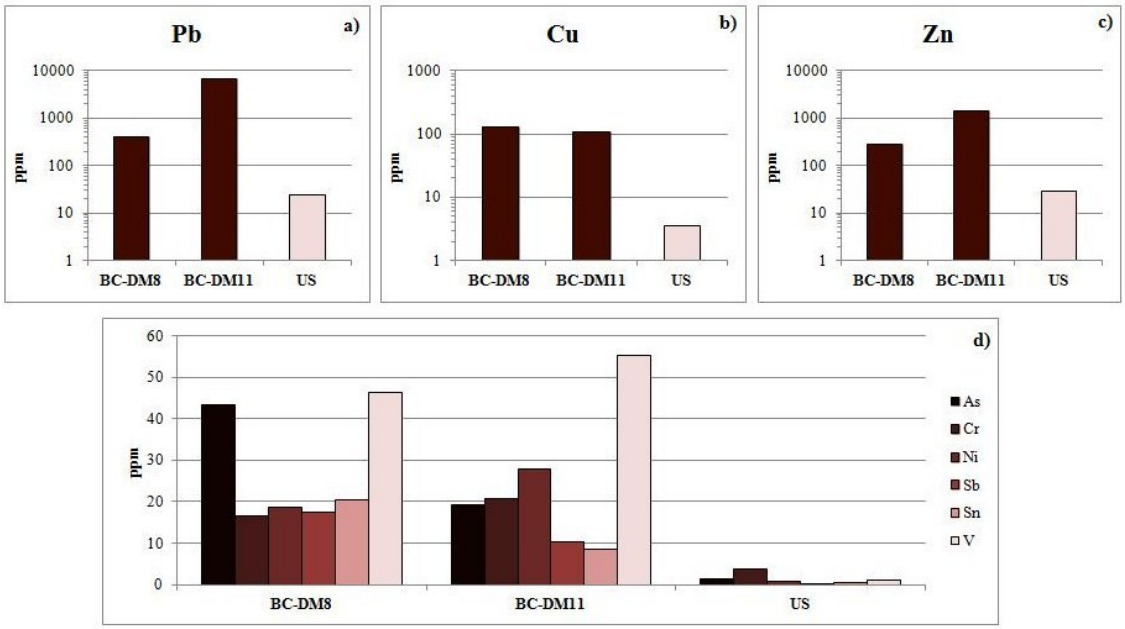

Fig. 51. Istogrammi che mostrano le concentrazioni medie (in ppm) di alcuni metalli pesanti nei campioni esaminati. BC = crosta nera, US = substrato inalterato.

Inoltre, nei diagrammi spider di Fig. 52 si può osservare come, in entrambi i campioni, tutti gli elementi sopra menzionati mostrino fattori di arricchimento >1, variabili da moderati ad elevati. Esattamente, il campione di crosta DM11 mostra fattori di arricchimento più elevati per Pb (EF=284), Ni (EF=31) e Zn (EF=47), mentre il campione di crosta DM8 presenta alto EF per As (EF~30), Sb (EF=107) e Sn (EF=36).

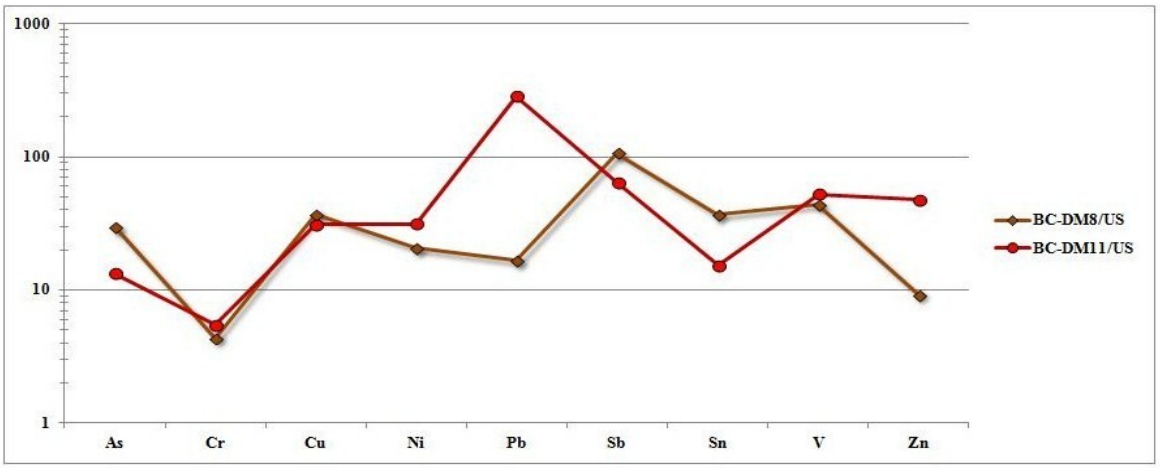

Fig. 52. Diagrammi spider (scala logaritmica) delle concentrazioni medie dei metalli pesanti nelle croste nere normalizzate rispetto al substrato inalterato: del campione DM8 e DM11 prelevati a 40m di altezza.

In generale, i fattori di arricchimento osservati mostrano, per gran parte degli elementi, un andamento simile nelle due croste esaminate. Ciò può essere dovuto al fatto che il prelievo dei campioni è stato effettuato nella medesima area della facciata del Duomo e alla stessa altezza dal piano di calpestio. Tuttavia, le concentrazioni di alcuni elementi rilevate nel campione DM11, risultano più elevate che nel DM8, probabilmente poiché il campionamento del DM11 è stato eseguito su una superficie concava che, quindi, ha favorito il deposito del particolato atmosferico ricco in metalli pesanti. L'arricchimento generale osservato per diversi oligoelementi nelle croste analizzate è riconducibile a fonti d'inquinamento sia fisse che mobili presenti a Milano e che rendono la città uno dei centri urbani più inquinati d'Europa. Gli studi ad oggi effettuati sulla caratterizzazione dell'aerosol nel centro di questa città hanno evidenziato che la principale fonte d'inquinamento è rappresentata dal traffico veicolare dal momento che ogni giorno si contano circa 1.8 milioni di veicoli (autobus, taxi, scooter, macchine e camion) che circolano tra il centro e la periferia (Cachier et al., 2004). Sebbene il monumento sia ubicato in una zona pedonale già a partire dal 1969, le elevate concentrazioni di Pb, Zn, Cu, Sb, V e subordinatamente di Cr, Ni, Sn osservate in tutte le croste, possono essere

riconducibili all'utilizzo di benzine, gasoli e diesel utilizzati dai mezzi di trasporto, nonché alle emissioni da usura di parti meccaniche dei veicoli. Va, inoltre, evidenziato che la città risente anche dell'inquinamento antropico prodotto da: a) riscaldamento domestico, dato dall'elevato numero di edifici residenziali e commerciali che hanno utilizzato e utilizzano quantità elevate di combustibili (carbone e oli combustibili); b) numerosi poli industriali (centrali elettriche, raffinerie, inceneritori, industrie chimiche e metallurgiche), ubicati nell'hinterland milanese (Marcazzan et al. 2001, 2003), che utilizzano diversi combustibili per le attività di produzione (carbone, derivati del petrolio e oli-combustibili). Entrambe le fonti di combustione fisse emettono in aria elevate quantità di: As, Sb, Pb, Zn, Cu, Sn, Ni, Cr e V (Galler et al., 2006; Harmens et al., 2007; AA.VV(2) 2008).

3.5 TORRE DI LONDRA (REGNO UNITO)

3.5.1 Analisi mediante microscopia ottica

Il substrato dei campioni prelevati dalla Torre di Londra è rappresentato dalla "Kentish Ragstone", una biocalcarenite ri-cristallizzata che mostra una tessitura grano-sostenuta. La componente allochimica è data principalmente da bioclasti (echinodermi, bivalvi, gasteropodi e foraminiferi), associati ad una frazione silico-clastica (quarzo e glauconite). La componente ortochimica è costituita da cemento sparitico (con cristalli di dimensione > 5 μm) e subordinata matrice (solo in alcune zone). La porosità primaria è pari a circa il 10-15%. Sulla base di tali caratteristiche petrografiche, la roccia può essere classificata come un biosparite, secondo Folk (1959) o un packstone, secondo Danham (1962). Il substrato analizzato appare molto degradato; si osservano, infatti, in esso diffusi fenomeni di dissoluzione e numerose microfratture (porosità secondaria pari a circa il 30-40%), queste ultime caratterizzate dalla presenza di piccoli cristalli di gesso microcristallino. L'osservazione mediante microscopia ottica ha permesso, inoltre, di indagare le caratteristiche micromorfologiche e tessiturali delle due diverse tipologie di croste campionate (Fig. 53) di seguito descritte.

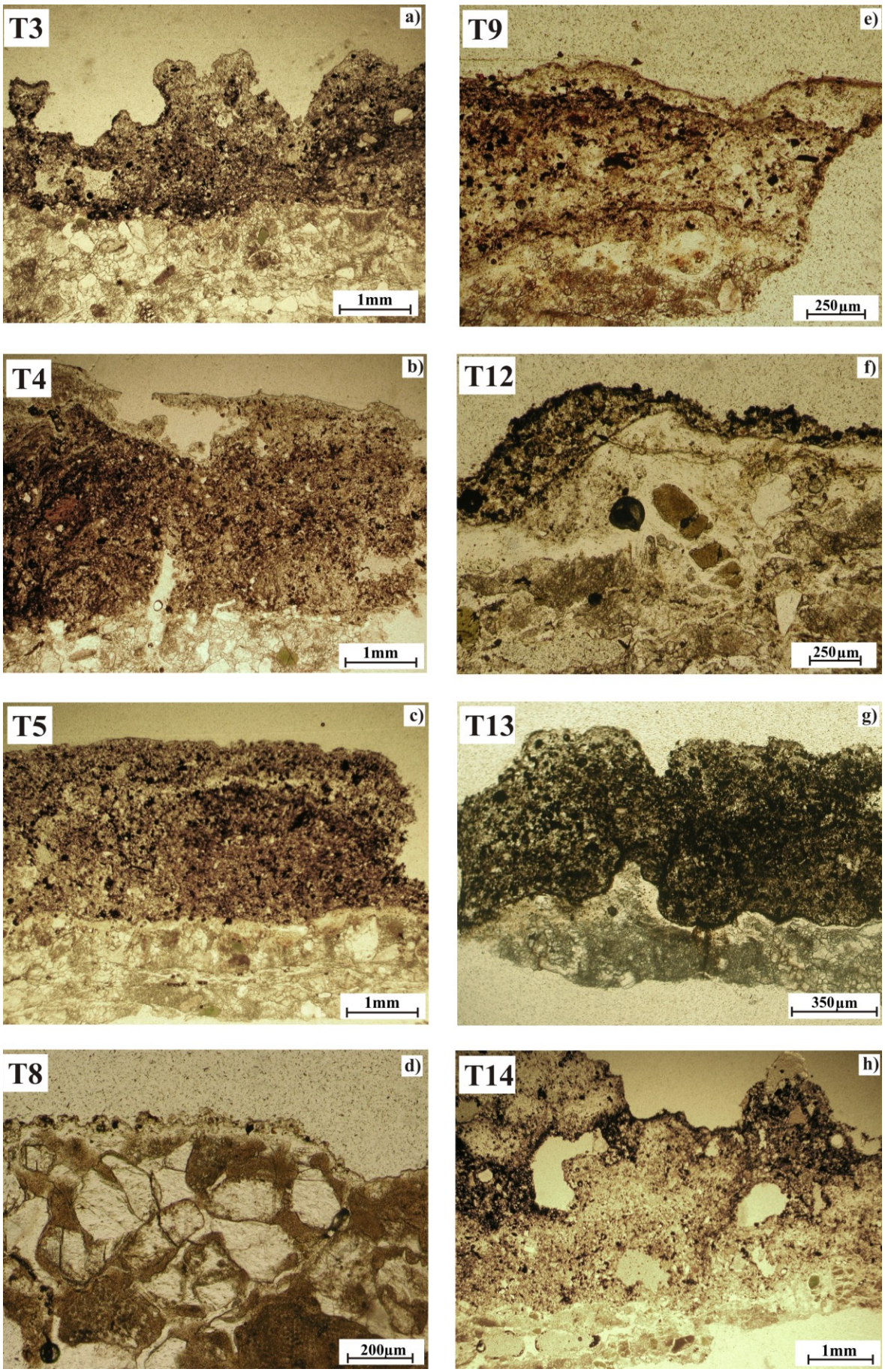

Fig. 53. Foto al microscopio ottico dei campioni T3, T4, T5, T8, T9, T12, T13 e T14, composti da crosta nera e substrato lapideo, prelevati dalla Torre di Londra.

Il gruppo A (Fig. 53a, b, c, g e h) è composto da *croste nere dendritiche* (T3, T4, T5, T13 e T14), di deposizione più antica, che mostrano una morfologia irregolare, una buona aderenza al substrato ed elevati spessori (fino a 5 mm). Sono state osservate numerose particelle nere da combustione di forma sferica, sub-sferica e prismatica (concentrate principalmente nella zona a contatto con il substrato), insieme a ossidi e idrossidi di colore rosso-marrone (distribuiti lungo tutta la superficie della crosta). Tali caratteristiche ne conferiscono un colore d'insieme che varia dal nero, nella parte più interna, al marrone scuro, nella parte più esterna. Le croste sono costituite da gesso microcristallino ad abito lamellare, al cui interno si osservano singoli cristalli di calcite, quarzo e glauconite provenienti dal substrato.

Il gruppo B (Fig. 53e, f, g) è composto da *croste grigio-brune* (T8, T9 e T12), di deposizione più recente, che presentano una morfologia stratificata, spessore ridotto e buona aderenza al substrato. In tali campioni, sono state riconosciute particelle da combustione in numero variabile e diversamente distribuite, a seconda del campione. Le caratteristiche tessiturali di queste croste mostrano alcune differenze tra i diversi campioni; infatti, il campione T8 presenta una crosta discontinua lungo la superficie del substrato, con spessore ridotto (30 - 100 μm), composta da due strati distinti: quello più interno, di colore giallo chiaro, non presenta particelle nere ed è costituito da gesso microcristallino e calcite ri-cristallizzata; lo strato più esterno, di spessore ridotto, è composto da gesso microcristallino, unitamente a particelle nere, ossidi e idrossidi, e mostra un colore marrone scuro. La crosta del campione T9 presenta uno spessore variabile da 300 a 700 μm ed è composta da tre strati: quello più interno, di colore marrone chiaro, è privo di particelle nere, ossidi e idrossidi ed è composto da gesso microcristallino e calcite ri-cristallizzata; lo strato intermedio, di colore grigio-marrone, mostra particelle nere, ossidi e idrossidi distribuiti in maniera eterogenea ed è composto da gesso microcristallino; lo strato più esterno, formato da gesso ad abito aciculare (con direzione di crescita perpendicolare alla stratificazione della crosta) mostra poche particelle, ossidi e idrossidi che ne conferiscono un colore marrone chiaro. Infine, l'analisi in sezione sottile della crosta T12 mostra uno spessore compreso tra 100 e 350 μm (700 μm in alcune porzioni) e presenta due strati distinti: il primo, a diretto contatto con il substrato, è di un colore marrone chiaro (dovuto alla presenza di particelle nere, ossidi e idrossidi) ed è costituito da gesso microcristallino e calcite ricristallizzata; lo strato esterno, marrone scuro, anch'esso con particelle nere, ossidi e idrossidi, risulta composto esclusivamente da gesso microcristallino.

3.5.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR)

Gli spettri infrarossi di tutti i campioni analizzati (Fig. 54a) presentano le stesse caratteristiche di assorbanza. In particolare, sono evidenti le bande del gesso, centrate a 1109, 667 e 596 cm^{-1} e del carbonato di calcio, a 1409, 871 e 710 cm^{-1}. Nei campioni T9, T13 e T14 sono state identificate, inoltre, le bande caratteristiche del quarzo, con picchi distintivi a 799 e 779 $cm^{-}1$ attribuibili o al substrato o alla deposizione di particolato atmosferico, mentre nei campioni di crosta T5, T8, T9 e T12 (Fig. 54b) è stata osservata la presenza di ossalato di calcio, con picchi distintivi a 1630, 1320 e 780 cm^{-1}, la cui presenza è riconducibile a diversi fattori precedentemente discussi.

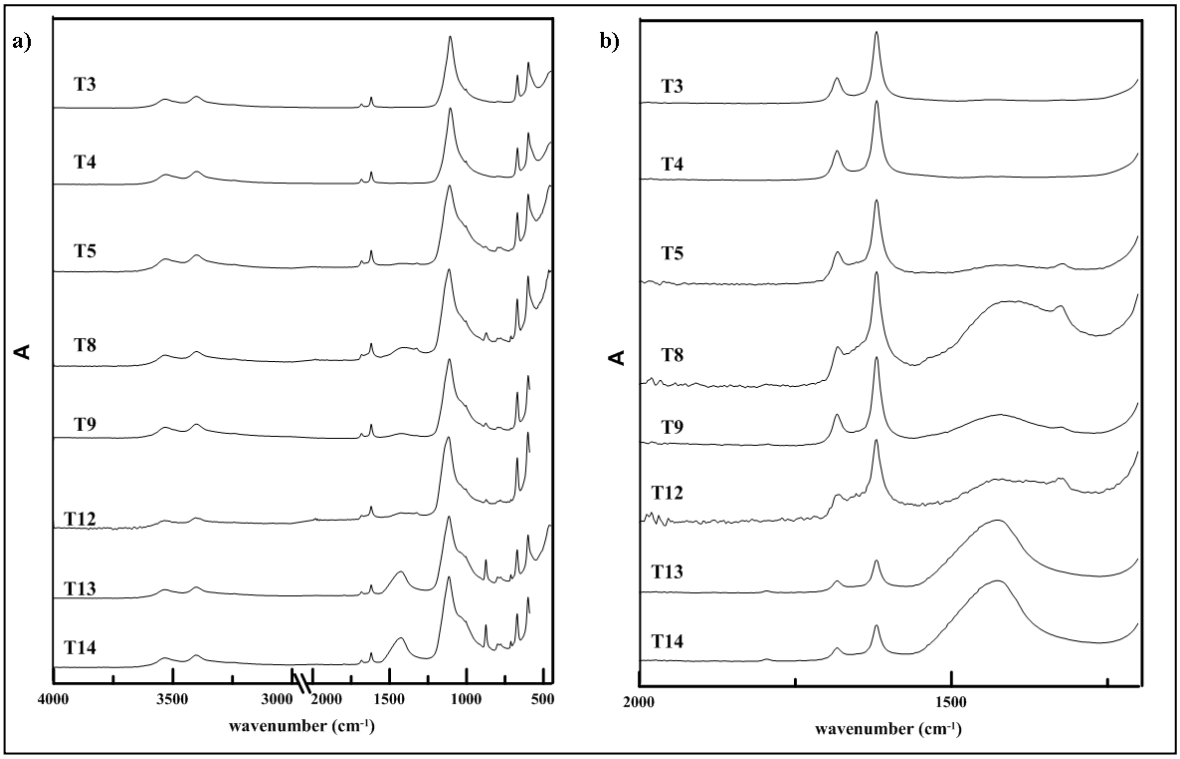

Fig. 54. a) Spettri di assorbimento dei campioni di crosta T3, T4, T5, T8, T12 e T14, prelevati dalla Torre di Londra, ottenuto mediante metodologia FT-IR. b) particolare ingrandito che identifica la presenza di ossalato di calcio nei campioni T5, T8, T9 e T12.

3.5.3 Analisi SEM-EDS

La caratterizzazione micro-morfologica e chimica mediante indagini SEM-EDS è stata eseguita solo su cinque campioni rappresentativi dell'intera suite: T3 e T14, per le croste nere dendritiche (le più antiche) e T8,T9 e T12 per quelle grigio-brune (le più recenti). In generale, tutte le croste analizzate mostrano una forte aderenza al substrato, il quale si mostra degradato per la presenza di numerose microfratture al cui interno sono stati riconosciuti singoli cristalli di gesso ad abito aciculare.

Per quanto riguarda le croste nere dendritiche, ambedue i campioni T3 e T14 mostrano un contorno irregolare e frastagliato ed elevato spessore, che raggiunge un massimo di 4 millimetri (Fig. 55a,e).

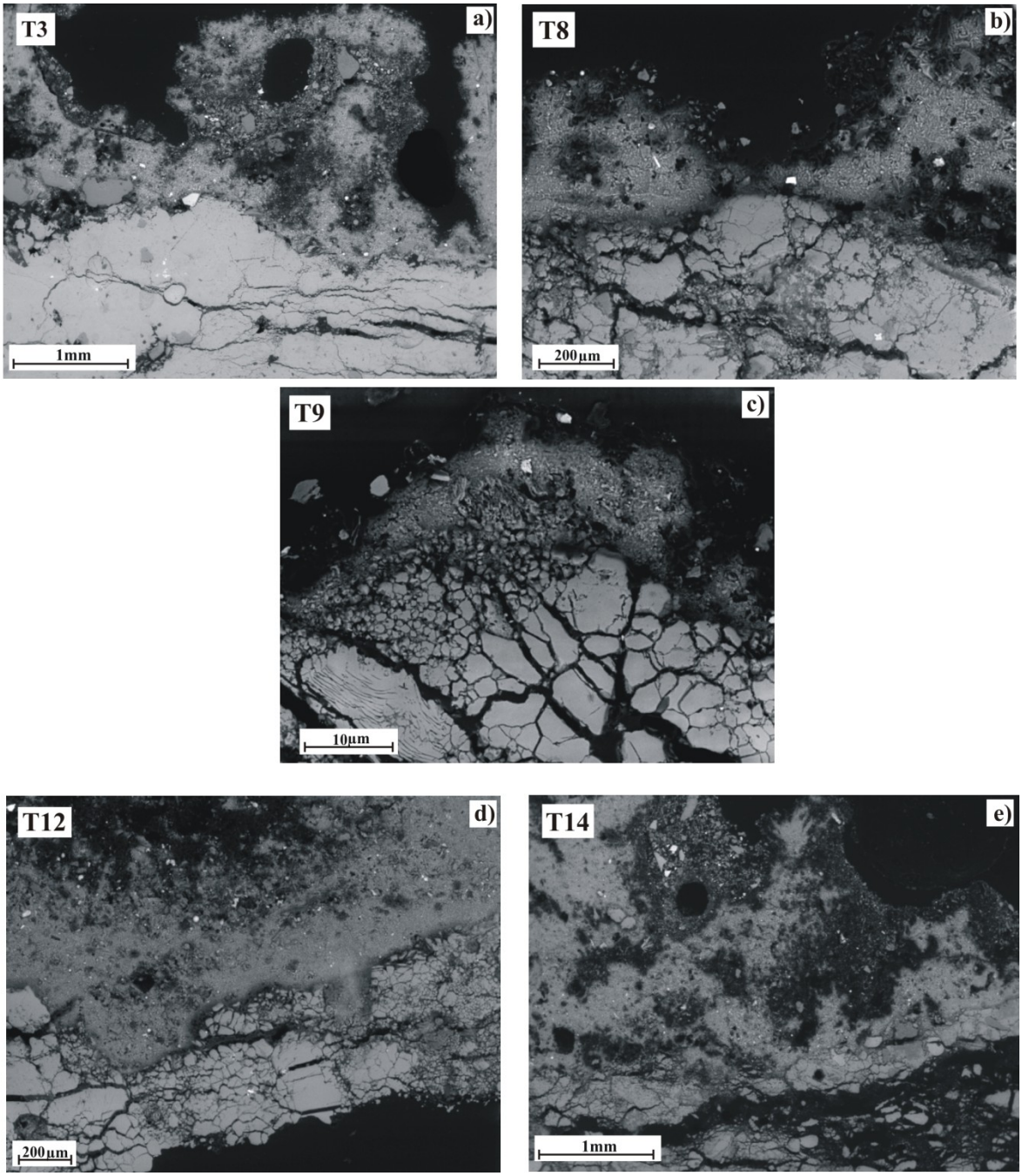

Fig. 55. Immagine generale in BSE dei campioni esaminati.

Entrambe le croste hanno morfologia eterogenea, caratterizzata da un'alternanza di zone chiare e scure, in cui è possibile identificare cristalli di gesso ad abito aciculare, lamellare e pseudo-lamellare. Sono state individuate, in entrambi i campioni, diverse particelle da combustione (Fig. 55a e b), di dimensione variabile da 10 a 150µm, con

morfologia superficiale liscia o porosa e contorno sferico, sub-sferico o irregolare. Per quando riguarda le croste "moderne" (Fig. 55 b,c,d), tutti e tre i campioni analizzati presentano spessori ridotti rispetto alle croste dendritiche e variabili nei diversi campioni (30-300 μm nel T8; 50-100 μm nel T9; 500-900 μm nel T12). Esse mostrano una morfologia molto diversa tra loro, da regolare nei campioni T9 e T12 a irregolare nel campione T8. Inoltre, le croste T8 e T12 sono caratterizzate da cristalli di gesso lamellare e pseudo- lamellare e presentano un'alternanza di zone chiare e scure. Una quantità variabile di particelle da combustione di differente morfologia e dimensione è stata osservata in tutti e tre i campioni (Fig. 56).

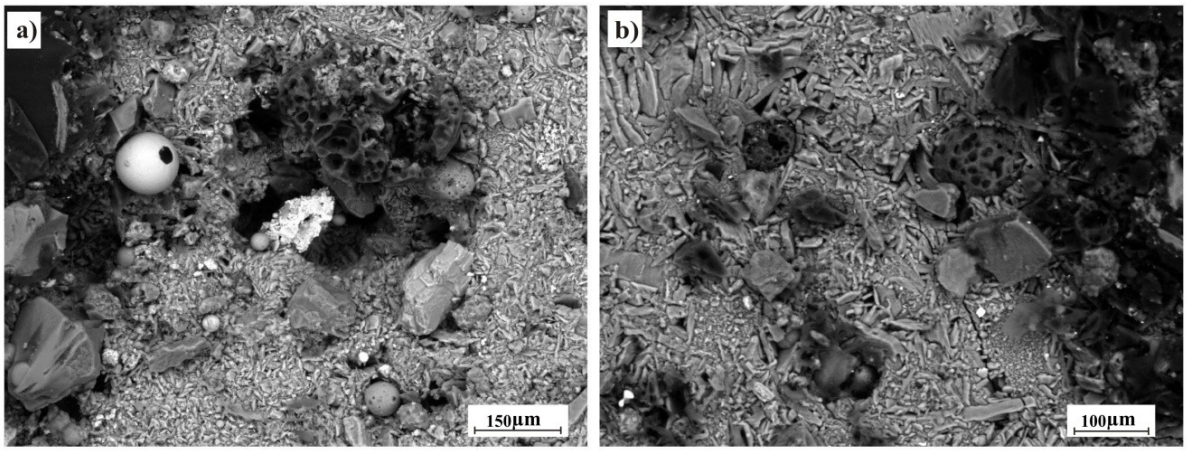

Fig. 56. Immagine delle particelle da combustione osservate all'interno dei campioni, che mostrano diversa morfologia.

I risultati delle analisi EDS, riportate in APPENDICE I (pp. 151-154) indicano che di tutti i campioni di crosta sono composti principalmente da CaO e SO_3, seguiti da SiO_2, $A1_2O_3$, Fe_2O_3 e minori quantità di MgO, K_2O e Na_2O. Gli ossidi di zolfo e calcio sono riconducibili al gesso, mentre la presenza degli altri elementi è ascrivibile o al particolato atmosferico depositato o al substrato inglobato nella matrice di gesso.

3.5.4 Analisi LA-ICP-MS

Le analisi geochimiche, in termini di elementi in tracce, sono state eseguite sui cinque campioni ritenuti più rappresentativi (T3, T8, T9, T12 e T14), già analizzati mediante SEM-EDS. I dati ottenuti sono riportati in APPENDICE II (pp. 183-196). Nei campioni T8, T9 e T14, oltre alla crosta e al substrato inalterato, sono state analizzate anche porzioni di substrato alterato. Nel complesso, i risultati mostrano un diverso comportamento geochimico tra le tre diverse porzioni nei campioni analizzati.

Le croste analizzate (nere-dendritiche "antiche" e grigio-bruno compatte "moderne") sono arricchite, rispetto al substrato, in: As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, V e Zn, i cui valori massimo (max) e minimo (min), espressi in concentrazioni medie (ppm), sono riportati di seguito: As (max: 96.3 in T3 e min: 10.7 in T12), Cd (max: 8.43 in T14 e min: 0.75 in T12), Cr (max: 79.0 in T14 e min: 9.65 in T12), Cu (max: 318 in T14 e min: 66.5 in T12), Ni (max: 98.6 in T14 e min: 12.3 in T12), Pb (max: 1765 in T14 e min: 307 in T12), Sb (max: 33.1 in T14 e min: 2.11 in T12), Sn (max: 68.7 in T14 e min: 4.87 in T12), V (max: 251 in T14 e min: 20,1 in T12), Zn (max: 734 in T14 e min: 121 in T12). Gli stessi elementi nel substrato alterato dei campioni T8, T9 e T14 mostrano le seguenti concentrazioni medie: As (6.27 in T8, 4.25 in T9, 33.5 in T14), Cd (0.57 in T8, 0.82 in T9, 7.32 in T14), Cr (26.7 in T8, 16.4 in T9, a 39.6 nel T14), Cu (77.5 in T8, 145 in T9, 560 in T14), Ni (49.4 in T8, 23.7 in T9, 208 in T14), Pb (120 nel T8, 147 in T9, 809 in T14), Sb (2.87 in T8, 3.56 in T9, 12.3 in T14), Sn (6.15 in T8, 1.54 in T9, 16.9 in T14), V (51.6 in T8, 50.9 in T9, 75.8 in T14), Zn (272 in T8, 237 in T9, 6184 in T14). Nel substrato inalterato le concentrazioni medie sono: 2.00 per As, 0.53 per Cd, 3.87 per Cr, 13.5 per Cu, 7.22 per Ni, 47.8 per Pb, 0.64 per Sb, 0.52 per Sn, 21.8 per V e 106 per Zn. Dall'osservazione di alcuni diagrammi binari riportati a titolo d'esempio in Fig. 57, è possibile dedurre che le croste sono generalmente arricchite in gran parte dei metalli pesanti rispetto al substrato. In particolare, le concentrazioni più elevate sono state riscontrate nelle croste più antiche (T3 e T14), mentre quelle più basse sono caratteristiche delle croste più recenti (T8, T9, T12). Il campione di crosta T12, in particolare, è quello che mostra i tenori più bassi in tutti i metalli pesanti rispetto agli altri campioni analizzati. Dagli stessi diagrammi, inoltre, appare evidente che elementi quali Zn, Ni e Cu nella porzione di substrato alterato del campione T14 presentano tenori comparabili e talvolta superiori rispetto alla relativa crosta.

Anche gli istogrammi in Fig. 58 e i diagrammi spider in Fig. 59 mostrano che tra le croste nere dendritiche "antiche" (Fig. 59a), il campione T14 è quello che presenta le più alte concentrazioni di metalli pesanti, come confermato dal valore di EF che risulta essere anche superiore rispetto a quello del campione di crosta T3. Per quanto riguarda i campioni di croste grigio-brune "moderne" (Fig. 59), le concentrazioni di tutti i metalli pesanti mostrano valori di EF che variano da moderati a elevati, ma comunque inferiori rispetto alle croste dendritiche "antiche

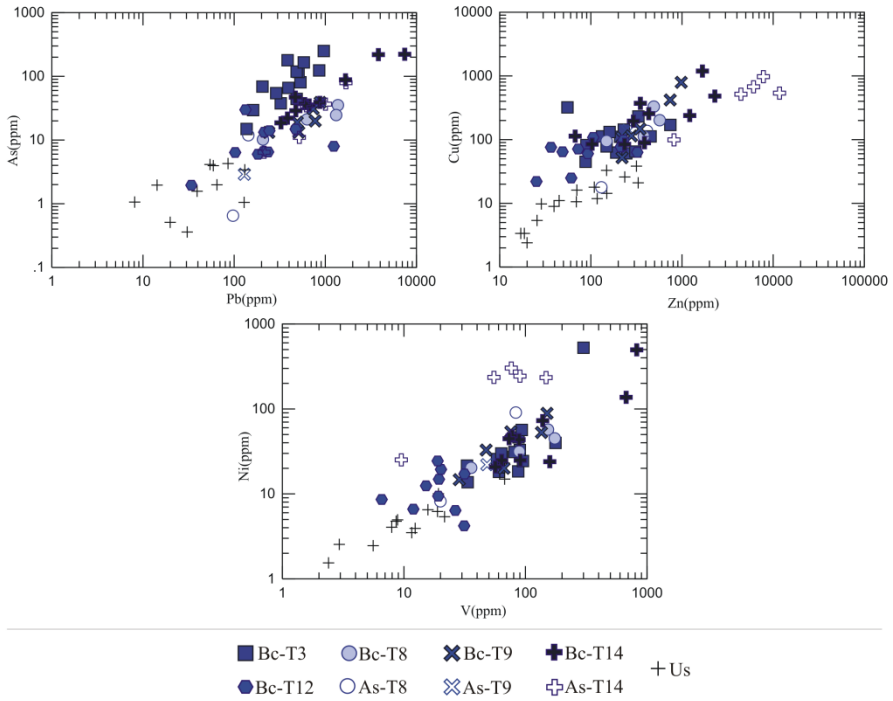

Fig. 57. Diagrammi binari As *vs.* Pb (a), V *vs.* Zn (b) e Ni *vs.* V mostranti le concentrazioni (in scala logaritmica) di tali elementi nelle croste nere (Bc), substrato alterato (As) e nel substrato inalterato (Us) ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

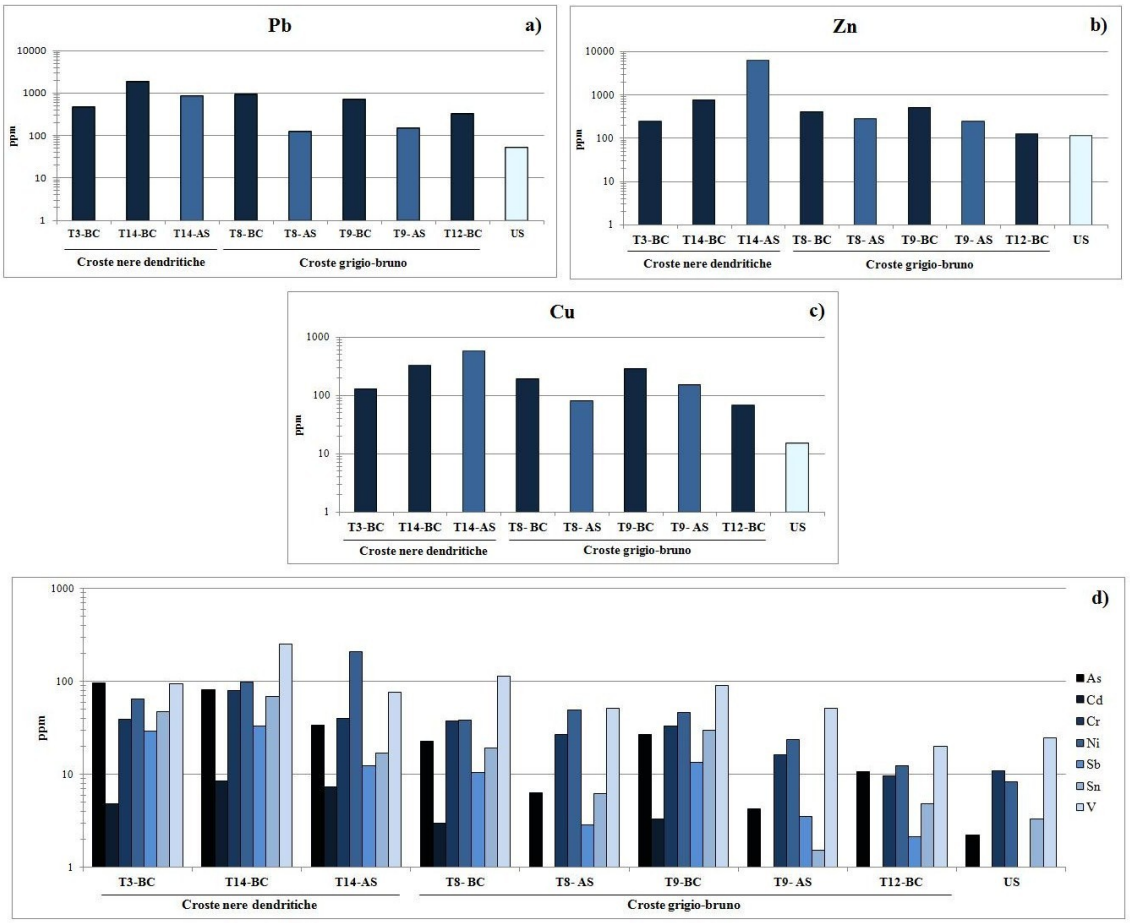

Fig. 58. Istogrammi che mostrano le concentrazioni medie (in ppm) di alcuni metalli pesanti nei campioni esaminati. BC = crosta nera, AS= substrato inalterato e SUB = substrato inalterato.

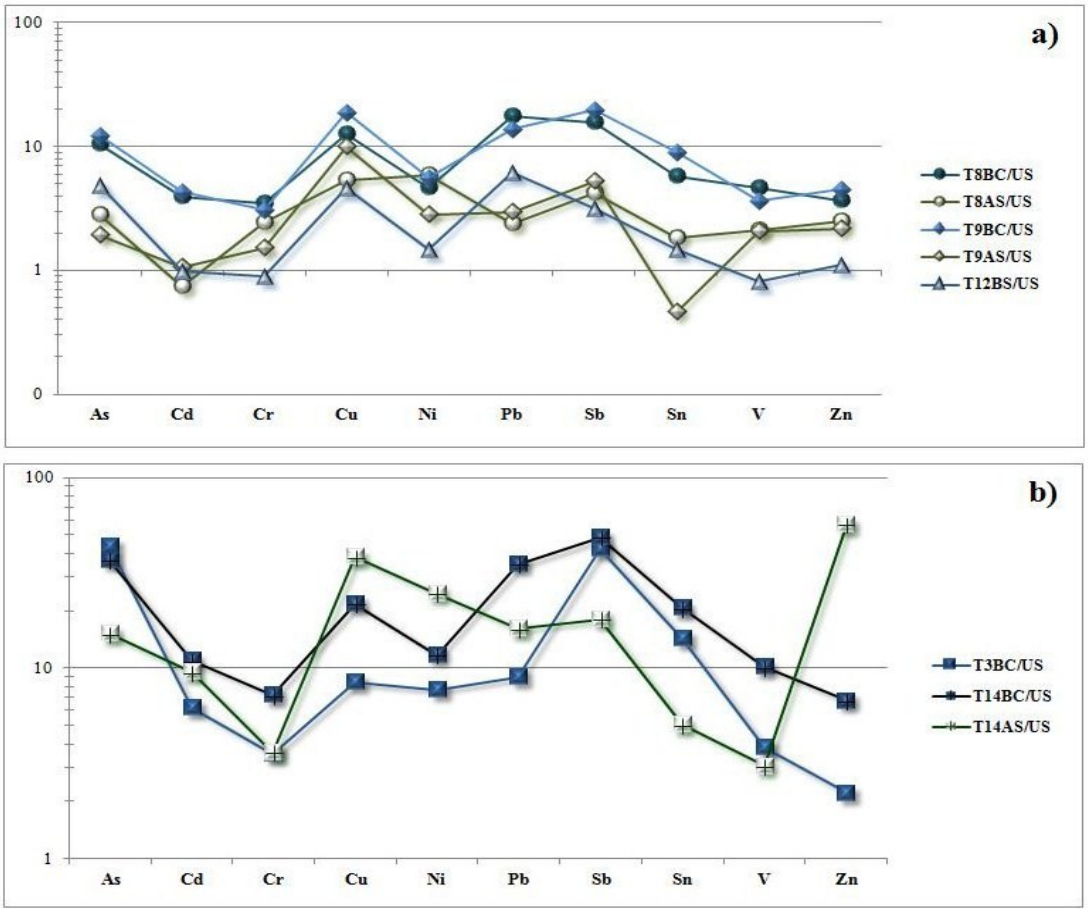

Fig. 59. Diagrammi spider (scala logaritmica) delle concentrazioni medie dei metalli pesanti nelle croste nere e substrato alterato normalizzate rispetto al substrato inalterato: a) campioni di crosta grigio-bruno T8,T9, T12; b) campioni di crosta nera dendritica T3, T14. BC= crosta nera, AS= substrato alterato e US= substrato inalterato

Nel complesso, le diverse concentrazioni di metalli pesanti e i diversi fattori di arricchimento riscontrati in tutti i campioni di crosta possono essere attribuiti a diversi fattori, quali: differente esposizione agli agenti atmosferici, diversa esposizione a fonti di inquinamento dirette (traffico stradale o fluviale) o indirette (industrie), e diverso tempo di accumulo dei diversi di inquinanti sulle superfici. Ciò è particolarmente evidente per i campioni di crosta che, pur rappresentando lo stesso periodo di formazione e pur avendo morfologia e spessore simile, presentano diversi tenori in metalli pesanti. In particolare, tra le croste nere “antiche”, il campione T3 mostra concentrazioni più basse per la maggior parte degli elementi in tracce rispetto al campione di crosta "coevo" T14, e a volte anche inferiori rispetto ai campioni più recenti T8 e T9. Questo comportamento può essere giustificato dalla minore esposizione alle fonti di emissioni mobili che presenta la zona meridionale del complesso monumentale (di fronte al fiume Tamigi), dove è avvenuto il prelievo del campione T3. In aggiunta, la stessa area risulta essere soggetta a un più intenso dilavamento e a venti dominanti

rispetto al resto del complesso. In generale, la variabilità dei dati ottenuti dalle analisi effettuate su ciascun campione di crosta può essere imputabile al processo di formazione delle croste nere che risulta influenzato dalla variazione delle diverse fonti di inquinamento (fisse o mobili) nel tempo. Le alte concentrazioni per la maggior parte dei metalli pesanti quali As, Sb, Pb, Zn, Cu, Sn, Ni, Cd e Cr in entrambi i tipi di croste, ma in particolare nelle croste della tipologia A (T3 e T14) raccolte da aree restaurate prima del 1960, possono essere associate principalmente alla combustione di carbone (Keith e Department for Environment, 2006; P. Neil, 2006; AA.VV(1) 2008). Infatti, a partire dal XIII secolo e fino al 1960 (Williams, 2004), l'inquinamento nella città di Londra è stato caratterizzato da un uso eccessivo di questo combustibile (sia per la facilità di approvvigionamento sia per i bassi costi) che ha fornito in passato l'energia necessaria per la vita domestica e la produzione industriale (Brimblecombe 1987, 1992). Invece, le alte concentrazioni di Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Sb e V, trovate nelle croste prelevate lungo i lati settentrionali del complesso monumentale (T8, T9, T12 e T14), possono essere attribuite anche all'esposizione diretta a emissioni veicolari. Infatti, i campioni di croste "moderne" T8, T9 e T12 e il campione di crosta "antico" T14 presentano elevate concentrazioni in questi elementi in quanto i prelievi sono stati eseguiti a 1.5 – 2.5 m di altezza dal piano di calpestio, in prossimità di due importanti strade: Tower Hill e Tower Bridge Approach, entrambe soggette ad elevato traffico veicolare. A queste altezze, infatti, il substrato lapideo risente maggiormente dell'emissione dei diversi mezzi di trasposto che transitano vicino al monumento. Pertanto, i metalli pesanti come Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Sb e V possono essere attribuiti a diverse fonti mobili come: combustione di combustibili fossili (benzina e gasolio), olii combustibili, attrito e usura delle parti meccaniche dei veicoli e usura dell'asfalto. È da notare che le concentrazioni di tutti questi metalli nel campione di crosta T12 sono inferiori rispetto ai tenori riscontrati negli altri campioni di croste grigio-brune *"moderne"* (T8 e T9). Ciò è probabilmente dovuto al fatto che questo campione è stato prelevato sulla seconda cinta muraria, la quale risulta essere meno esposta all'inquinamento veicolare; inoltre, la zona di prelievo è stata restaurata recentemente e quindi presenta un periodo di deposizione più breve rispetto alle aree di prelievo dei campioni T8 e T9. Anche il contributo delle diverse industrie (metallurgiche, di estrazione e di lavorazione del ferro, acciaio e metalli non ferrosi) presenti nelle zone limitrofe alla città, che hanno rilasciato e rilasciano in atmosfera elevate quantità di elementi quali:As, Cd, Pb, Zn e V, non è da trascurare (Department for Environment, 2006; Harmens et al., 2007; AA.VV(2) 2008). Una

considerazione degna di nota è che nelle porzioni di substrato alterato dei campioni T8, T9 e T14, le concentrazioni di Cu, Zn e Ni sono elevate, e nel caso del campione T14, anche superiori rispetto alla rispettiva crosta. Tali valori elevati possono essere giustificati dalla mobilità geochimica che questi elementi hanno a determinate condizioni ambientali. Infatti, come dimostrato da McAlister et al., (2005, 2006, 2008), cationi come Zn^{2+}, Pb^{2+},Cu^{2+} e Ni^{2+} hanno una maggiore mobilità rispetto ad altri contaminanti metallici. Questi elementi presentano affinità con la calcite, aumentando così la loro concentrazione a contatto con il substrato carbonatico, ed inoltre fungono da catalizzatori per l'ossidazione di S (IV) per la formazione di nuova crosta (McAlister et al., 2008). Ciò permette di ipotizzare che i restauri effettuati sulla Torre di Londra non hanno preso in considerazione, durante le fasi di pulitura, della reale contaminazione in metalli pesanti del substrato, il quale già in fase di campionamento era molto alterato (infatti si osservavano intensi fenomeni di esfoliazione). La contaminazione è avvenuta da parte delle croste che probabilmente hanno accelerato il processo di solfatazione di queste aree restaurate. Questa considerazione evidenzia il ruolo fondamentale degli interventi di pulitura delle superfici architettoniche che dovrebbero essere frequenti nel tempo e dovrebbero tener conto non solo della semplice rimozione dello strato di degrado ma del reale stato di conservazione delle superfici architettoniche, allo scopo di evitare l'accumulo di contaminanti nel substrato che potrebbe causare nel tempo un veloce e progressivo deterioramento delle superfici lapidee.

3.6 CHIESA DI S. EUSTACHE, PARIGI (FRANCIA)

2.6.1 Analisi mediante microscopia ottica

L'osservazione in sezione sottile del campione prelevato da S. Eustache (Parisian Luthetian) ha permesso di classificare il substrato come un calcare biosparitico (Folk, 1959) o una packstone (Dunham, 1962). La componente allochimica è composta da bioclasti (foraminiferi ≈ 20%) e da una frazione silico-clastica composta da piccoli e rari cristalli di quarzo. La componente ortochimica è costituita da cemento sparitico (con cristalli di dimensione <7 μm) e subordinata matrice (solo in alcune zone). Il substrato appare molto degradato data la presenza di numerose fratture, all'interno delle quali si rinvengono cristalli di gesso ad abito aciculare. La porosità secondaria è pari a circa il 25%. La crosta nera, a morfologia dendritica, è ben aderente al substrato e mostra un profilo esterno irregolare (Fig. 60). Il suo spessore varia da 250 a 950 μm ed è composta

da gesso microcristallino che ingloba un'elevata quantità di particelle nere, ossidi e idrossidi di ferro di colore rossastro, nonché cristalli di calcite e piccoli cristalli di quarzo provenienti dal substrato. Il colore d'insieme della crosta varia da bruno chiaro a grigio scuro (Fig. 60).

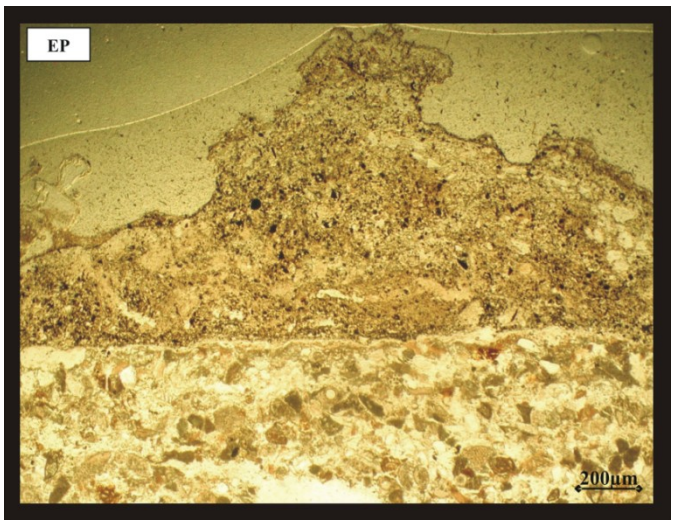

Fig. 60. Foto al microscopio ottico del campioni EP, composto da crosta nera e substrato lapideo, prelevato dalla chiesa S. Eustache, Parigi.

3.6.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR)

Lo spettro infrarosso della crosta (Fig. 61) mostra le bande di assorbanza caratteristiche del gesso (a 1109, 667 e 596 cm^{-1}) e del carbonato di calcio (a 1409, 871 e 710 cm^{-1}), quest'ultimo riconducibile al substrato.

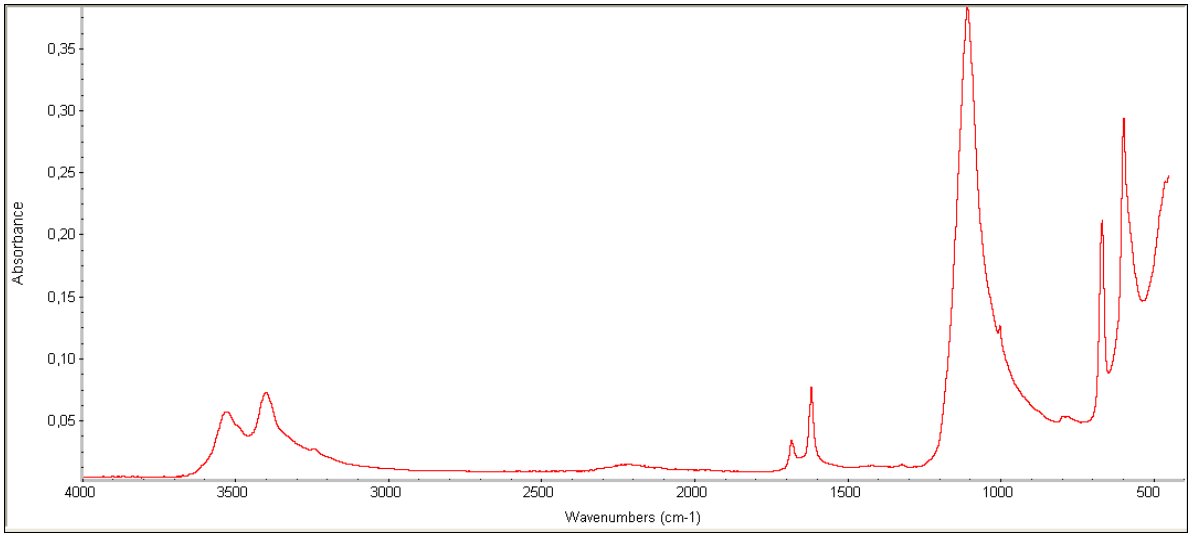

Fig. 61. Spettro di assorbimento del campione di crosta nera EP, prelevato dalla chiesa di S. Eustache, ottenuto mediante metodologia FT-IR.

3.6.3 Analisi SEM-EDS

L'analisi mediante SEM-EDS del campione di S. Eustache ha permesso di ottenere informazioni di tipo sia morfologico sia composizionale. L'analisi micromorfologica mostra una crosta con spessore elevato (da 250 a 950 μm) e morfologia irregolare ed eterogenea costituita dall'alternanza di zone chiare e scure (Fig. 62a). All'interno delle zone chiare sono stati riconosciuti cristalli di gesso ad abito aciculare e numerose particelle da combustione (Fig. 62b), queste ultime caratterizzate da una morfologia variabile da sub-sferica microporosa a sferica liscia. La crosta appare ben aderente al substrato sottostante che è fortemente degradato e caratterizzato da molte microfratture. L'analisi chimica EDS ha consentito di ottenere informazioni sulla composizione chimica, in termini di elementi maggiori, della crosta che risulta essere costituita principalmente da CaO e SO_2, seguiti da SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 e minori quantità di MgO, K_2O, Cl_2O, e P_2O_5. I risultati ottenuti sono riportai in APPENDICE I (p. 155).

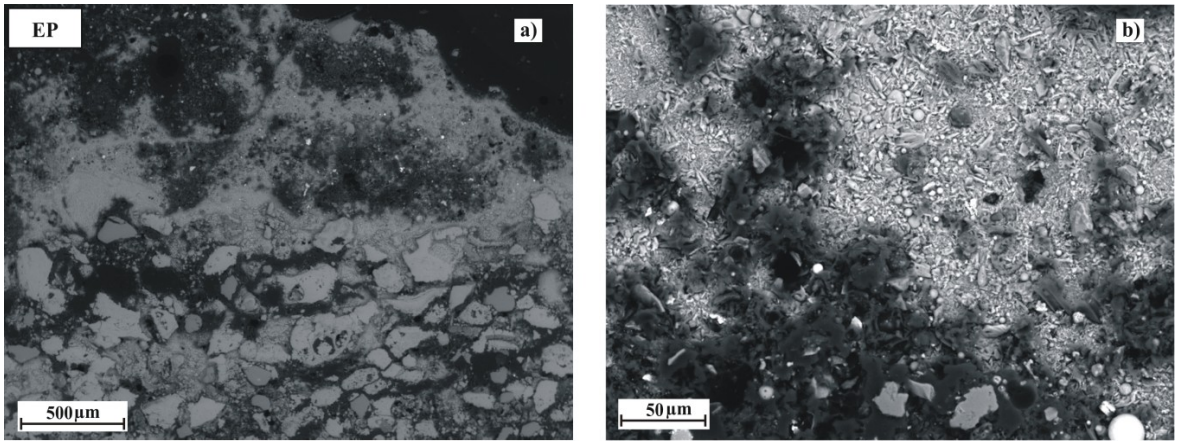

Fig. 62. a) Immagine generale in BSE del campione esaminato, b) particolare delle particelle da combustione osservate all'interno del campione, che mostrano diversa morfologia.

3.6.4 Analisi LA-ICP-MS

I dati relativi alle concentrazioni degli elementi in tracce, riportati in APPENDICE II (pp. 197-198), mostrano che il campione di crosta nera è generalmente arricchimento in diversi metalli pesanti (As, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn, V e Zn). Si riportano di seguito le concentrazioni medie massime (max) e minime (min) degli elementi ritenuti indicativi, rilevati nella crosta: As (max 75.9 e min 9.61 ppm), Cr (15 e 40 ppm), Cu (91.8 e 18.9 ppm), Fe (8170 e 1085 ppm), Ni (50.2 e 8.41 ppm), Pb (811 e 66.9 ppm), Sb (17 e 7 ppm), Sn (163 e 0.71 ppm), V (69.4 e 5.03 ppm) e Zn (442 e 133 ppm).

Al fine di meglio visualizzare le differenze composizionali tra la crosta e il substrato, si riportano in Fig. 63a e b due diagrammi binari (As *vs.* Pb e Zn *vs.* Fe), che mostrano un complessivo aumento di questi metalli pesanti dalla crosta nera al substrato inalterato. La crosta del campione esaminato è particolarmente arricchita in Fe e Pb e subordinatamente in Zn e As.

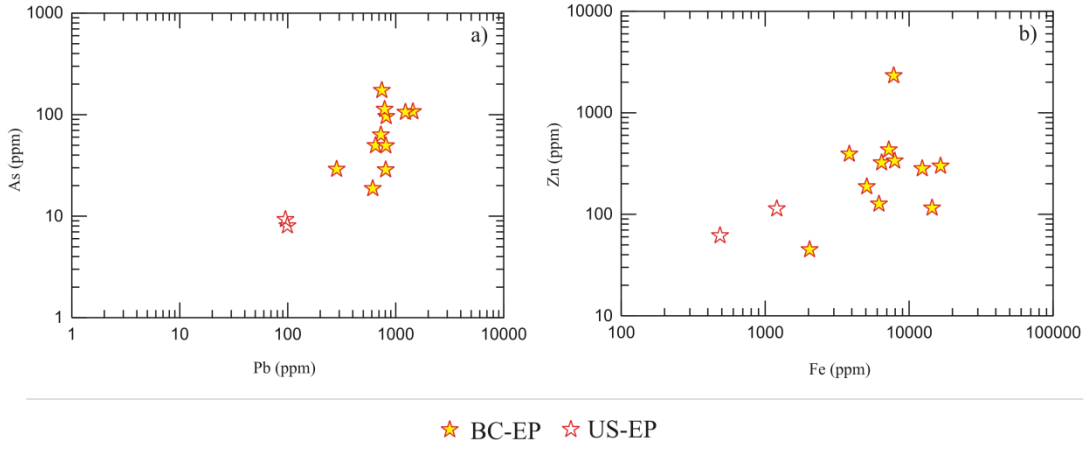

Fig. 63. Diagrammi binari As *vs.* Pb (a) e Zn *vs.* Fe (b) mostranti le concentrazioni (in scala logaritmica) di tali elementi nelle croste nere (BC) e nel substrato inalterato (US) ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

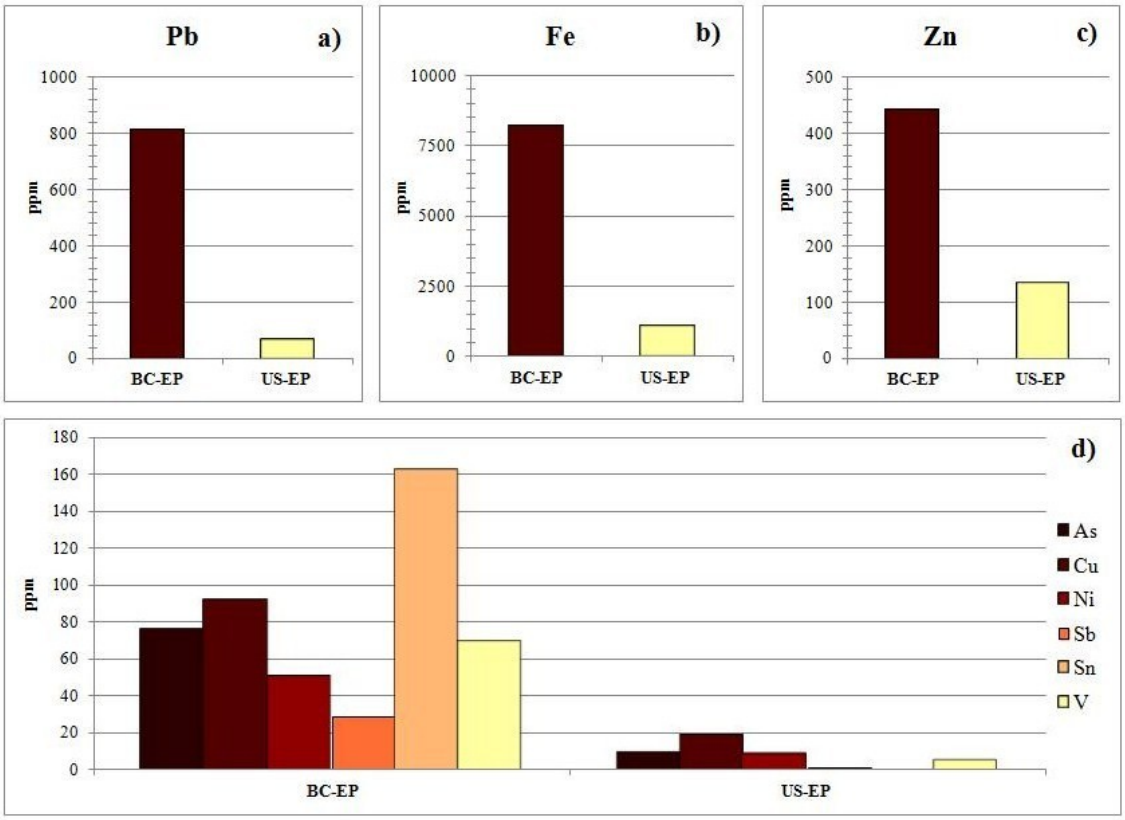

Fig. 64. Istogrammi che mostrano le concentrazioni medie (in ppm) di alcuni metalli pesanti nei campioni esaminati. BC = crosta nera e US = substrato inalterato

Dagli istogrammi in Fig. 64 e dallo spiderdiagram di Fig. 65 appare evidente che il campione di crosta nera (EP) prelevato dalla Chiesa di St. Eustache mostra un moderato arricchimento, con valori di EF non superiori a 30, per la maggior parte degli elementi (Fig. 65), fatta eccezione per Sb e Sn che mostrano valori di EF di circa 65 e 225, rispettivamente.

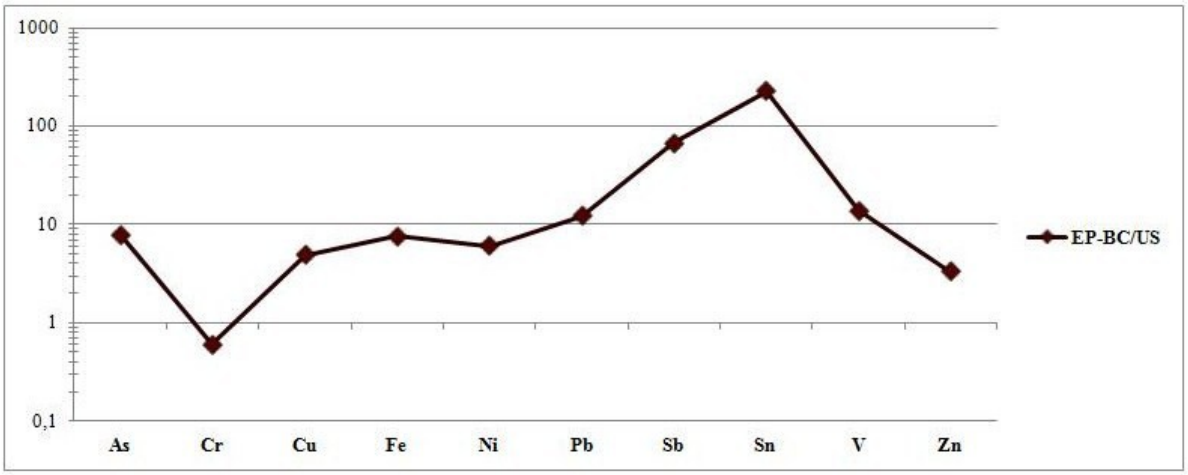

Fig. 65. Diagrammi spider (scala logaritmica) delle concentrazioni medie dei metalli pesanti nella crosta nera normalizzate rispetto al substrato inalterato: del campione EP prelevato a 40m di altezza.

I moderati arricchimenti osservati possono essere attribuiti sia all'elevata altezza di campionamento, avvenuta a 40 metri dal piano di calpestio, sia all'ubicazione del monumento in un'area interdetta al traffico veicolare da più di 25 anni. Probabilmente, dunque, il monumento è più soggetto a fonti d'inquinamento fisse che non mobili. In dettaglio, le moderate concentrazioni di Fe, Pb, Zn, Sb, Sn e V possono essere imputabili alla presenza di numerose industrie situate nelle zone limitrofe alla città quali: centrali elettriche, raffinerie, industrie manifatturiere, acciaierie e inceneritori (Harmens et al., 2007; AA.VV(2) 2008; Motelay-Massei et al., 2005), che hanno contribuito all'arricchimento dei sopraindicati elementi. Inoltre, le elevate concentrazioni di Sb e Sn possono essere attribuite anche alle emissioni in aria da parte numerosi inceneritori e industrie di acciaio, presenti nella periferia della città di Parigi. Invece, elementi quali As, Sb, Pb, Zn, Cu, Sn e Ni possono essere altresì attribuibili alla combustione del carbone (utilizzato non solo per la produzione industriale ma anche per il riscaldamento domestico), che trova nella Rivoluzione Industriale (1760) un'elevata applicazione non solo in Inghilterra, ma anche in Francia (Brimblecombe, 1990, 2000, 2006).

3.7 CATTEDRALE DI S. ROMBOUTS, MECHELEN (BELGIO)

3.7.1 Analisi mediante microscopia ottica

Il substrato lapideo (Fig. 66) della Cattedrale di S. Rombouts è rappresentato dalla "pietra di Begelem", una biosparite (Folk, 1959) o packstone (Dunham, 1962) a tessitura grano-sostenuta. La componente allochimica è composta da prevalente calcite macrocristallina (cristalli di dimensioni intorno a 400 μm) e da pochi biolasti (foraminiferi <7%). Il substrato appare fortemente degradato a causa della presenza di molte microfratture (alcune delle quali parzialmente riempite da gesso microcristallino) e di fenomeni di dissoluzione, che ne determinano una porosità secondaria di circa il 20-25%. La crosta nera (Fig. 70), costituita da cristalli di gesso a struttura microcristallina, è ben aderente al substrato e il suo spessore varia tra 100 e 300 μm. All'interno di essa, sono state identificate poche particelle da combustione nere e ossidi e idrossidi di ferro che ne conferiscono un colore d'insieme che varia da bruno-chiaro a bruno-scuro.

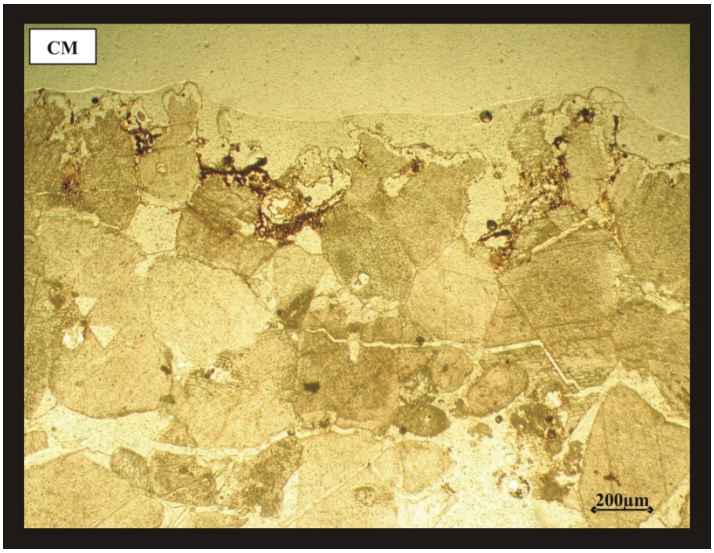

Fig. 70. Foto al microscopio ottico del campioni CM, composto da crosta nera e substrato lapideo, prelevato dalla cattedrale di S. Rombouts, Mechelen.

2.7.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR)

L'analisi mediante spettroscopia infrarossa è stata eseguita sull'unico campione prelevato dalla cattedrale. Lo spettro infrarosso (Fig. 71) mostra i picchi di assorbimento del gesso, centrati a 1109, 667 e 596 cm^{-1}, e quelli caratteristici del carbonato di calcio, con bande a 1409, 871 e 710 cm^{-1} (riconducibili al substrato)e dell'ossalato con picchi distintivi a 1630, 1320 e 780 cm^{-1}.

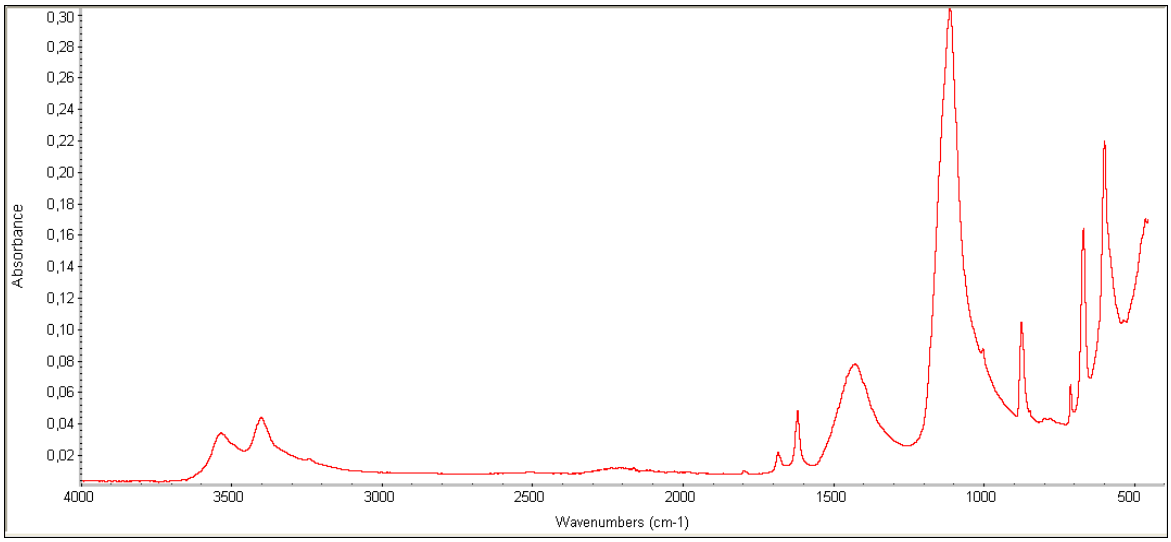

Fig. 71. Spettro di assorbimento del campione di crosta nera CM, prelevato dalla cattedrale di S. Rombouts, Mechelen, ottenuto mediante metodologia FT-IR.

3.7.3 Analisi SEM-EDS

La caratterizzazione micromorfologica del campione prelevato dalla Cattedrale di S. Romboust mostra una crosta con morfologia irregolare ed eterogenea e spessore ridotto (compreso tra 40 e 150 μm) che si sviluppa con discontinuità lungo la superficie di contatto con il substrato (Fig. 72a). La crosta è formata da gesso ad abito aciculare e da poche particelle da combustione con morfologia sferica e sub-sferica e superficie liscia o porosa (Fig. 72b). Il substrato appare molto degradato e caratterizzato da numerose microfratture al cui interno sono stati riconosciuti cristalli di gesso aciculari.

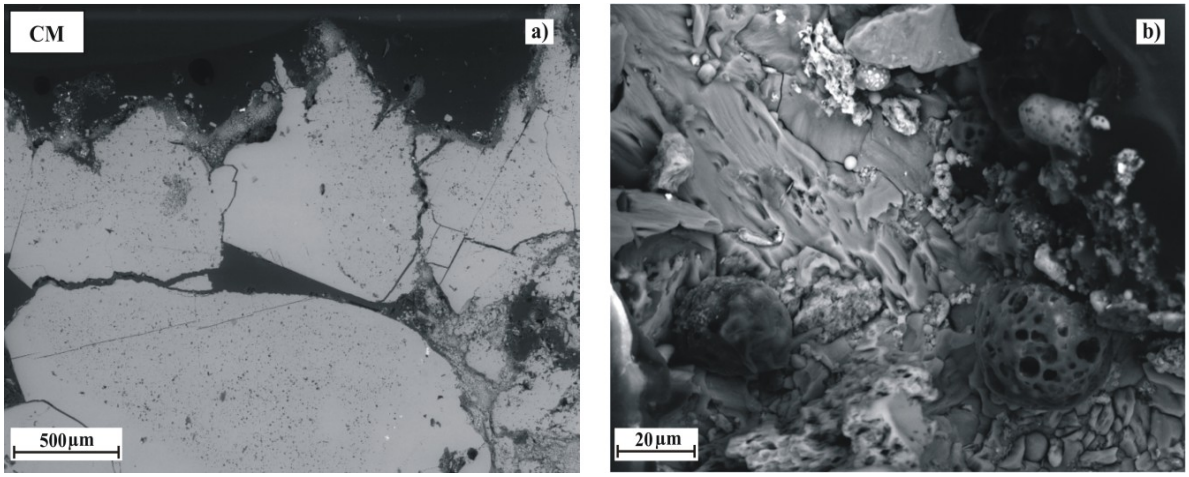

Fig. 72. a) Immagine generale in BSE del campione esaminato, b) particolare delle particelle da combustione osservate all'interno del campione, che mostrano diversa morfologia, particelle sub-sferiche e irregolari con superficie liscia e porosa.

La composizione chimica della crosta, in termini di elementi maggiori, è stata ottenuta mediante EDS. I risultati, riportati in APPENDICE I (p. 159), mostrano che la crosta è composta dai seguenti elementi chimici, elencati in ordine di abbondanza: CaO, SO_2, SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, MgO, K2O, Cl_2O e P_2O_5.

3.7.4 Analisi LA-ICP-MS

Gran parte degli elementi in tracce presenti nella crosta nera mostrano concentrazioni superiori che nel substrato. I dati ottenuti dall'analisi LA-ICP-MS sono riportati in APPENDICE II (pp. 199-200). Le concentrazioni medie, nella crosta e nel substrato, di alcuni tra gli elementi più significativi sono di seguito indicate: As (42.7 e 0.92 ppm), Cr (117 e 1.25 ppm), Cu (182 e 0.11 ppm), Fe (38843 e 535 ppm), Ni (35.6 e 0.22 ppm), Pb (2066 e 0.13), Sb, (12.4 e 0.77 ppm), Sn (11.7 e 0.09 ppm), V (384 e 0.14 ppm) e Zn (3437 e 29.17 ppm).

I dati ottenuti ci suggeriscono che il campione esaminato mostra un incremento nei tenori in questi elementi dalla crosta al substrato inalterato, come osservabile dai diagrammi binari in Fig. 73 e negli istogrammi di Fig. 74.

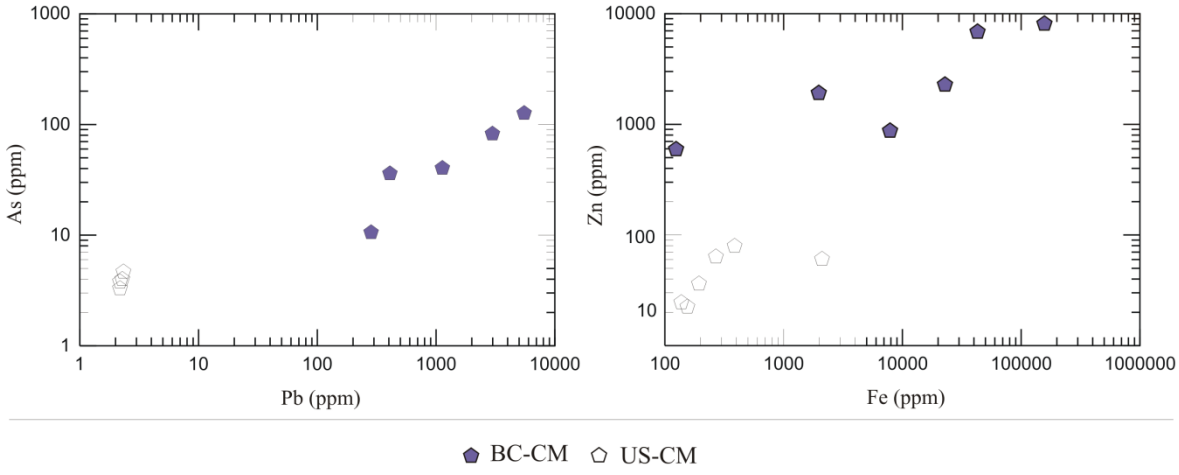

Fig. 73. Diagrammi binari As *vs.* Pb (a) e Zn *vs.* Fe (b) mostranti le concentrazioni (in scala logaritmica) di tali elementi nelle croste nere (BC) e nel substrato inalterato (US) ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

Inoltre, il diagramma spider di Fig. 75 mostra come la crosta presenti fattori di arricchimento da moderati a elevati, con EF generalmente compresi tra 10 e 100, con un picco massimo di 600 per Pb.

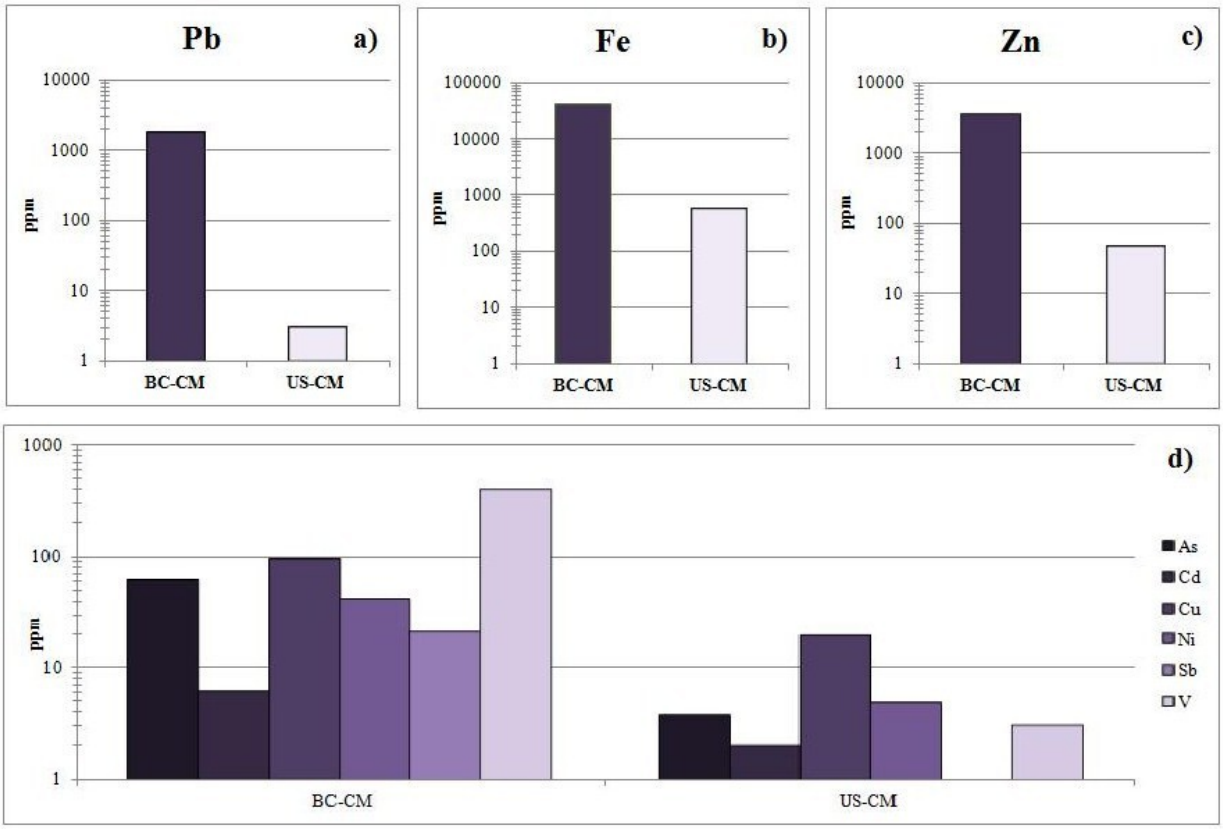

Fig. 74. Istogrammi che mostrano le concentrazioni medie (in ppm) di alcuni metalli pesanti nei campioni esaminati. BC = crosta nera e US = substrato inalterato.

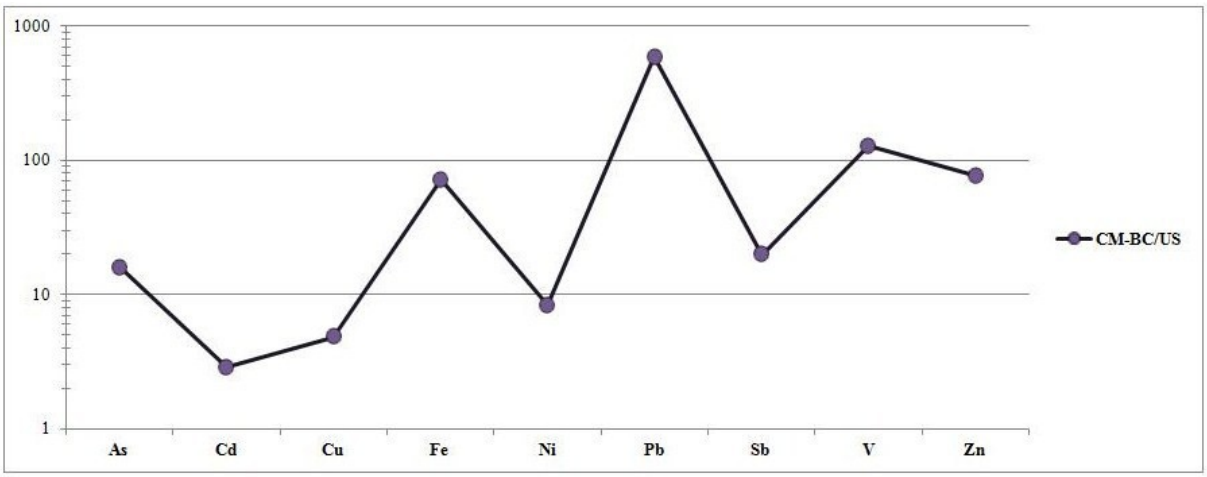

Fig. 75. Diagrammi spider (scala logaritmica) delle concentrazioni medie dei metalli pesanti nella crosta nera normalizzate rispetto al substrato inalterato: del campione CM prelevato a 2 m di altezza.

Le alte concentrazioni in metalli pesanti sono probabilmente imputabili alla bassa altezza di campionamento, avvenuta a 2 metri dal piano di calpestio sulla facciata principale del monumento. La cattedrale si trova ubicata in una zona soggetta a intenso

traffico veicolare e, quindi, maggiormente influenzata da fonti di emissione mobili. Infatti, a quest'altezza il substrato lapideo è maggiormente influenzato dai fumi di scarico dei mezzi di trasporto che transitano davanti al monumento. Tuttavia, non è da trascurare il contributo delle diverse industrie (manifatturiere, di estrazione e lavorazione di ferro, acciaio e metalli non ferrosi), ubicate nelle zone limitrofe ad Anversa e Bruxelles, che rilasciano nell'atmosfera elevate quantità di Fe, Zn, Pb, V e As (Harmens et al., 2007; AA.VV(2) 2008).

3.8 CATTEDRALE DI SIVIGLIA, SPAGNA

3.8.1 Analisi petrografica (MO)

Il substrato della cattedrale di Siviglia è costituito da un calcare fossilifero con tessitura grano-sostenuta (Fig. 76b e c). La componente ortochimica è costituita principalmente da matrice e subordinato cemento microsparitico (solo in alcune zone e all'interno dei bioclasti). La componente allochimica è formata da bioclasti (aggregati di alghe rosse, crinoidea, molluschi , briozoi , coralli , ecc.) e da una frazione silico-clastica data da quarzo ad abito arrotondato e sub-angolare, principalmente microcristallino con granulometria variabile da 200 a 500 μm. Gli aggregati algali occupano circa il 60-75% del volume totale. La roccia presenta anche ossidi di ferro (che conferiscono una colorazione d'insieme giallo ocra), nonché una percentuale molto bassa di feldspati e selce. La porosità primaria è di circa il 10-15%. Sulla base di tali caratteristiche petrografiche, la roccia può essere classificata come una biosparite (Folk, 1959) o pakstone (Dunham, 1962). Il substrato analizzato è degradato, si osservano, infatti, molti fenomeni di dissoluzione e numerose fratture, in cui sono presenti cristalli di gesso microcristallino. La porosità secondaria è generalmente di circa il 20-30%, ad eccezione del campione CS-BG in cui raggiunge il 40 %. Le croste, costituite da gesso microstallino al cui interno sono inglobati singoli cristalli di calcite e quarzo, mostrano una quantità variabile di ossidi e idrossidi di ferro e di particelle da combustione, nei diversi campioni esaminati. In particolare, la crosta del campione CS-BG (Fig. 76a) presenta lo spessore più elevato di circa 3 mm, morfologia dendritica e bordo esterno frastagliato ed una discreta quantità di ossidi e idrossidi di ferro e particelle carboniose distribuite lungo tutta la superficie analizzata, che ne conferiscono un colore d'insieme dal bruno-scuro al grigio-scuro. La crosta del campione SID (Fig. 76b) mostra uno spessore inferiore, che varia da 20 a 100 μm, una morfologia regolare e compatta e pochi ossidi e idrossidi di

ferro e particelle carboniose. Infine, la crosta ASP (Fig. 76c) ha una morfologia regolare e compatta, spessore molto ridotto (10-40 μm) ed una scarsissima quantità di particelle, ossidi e idrossidi di ferro.

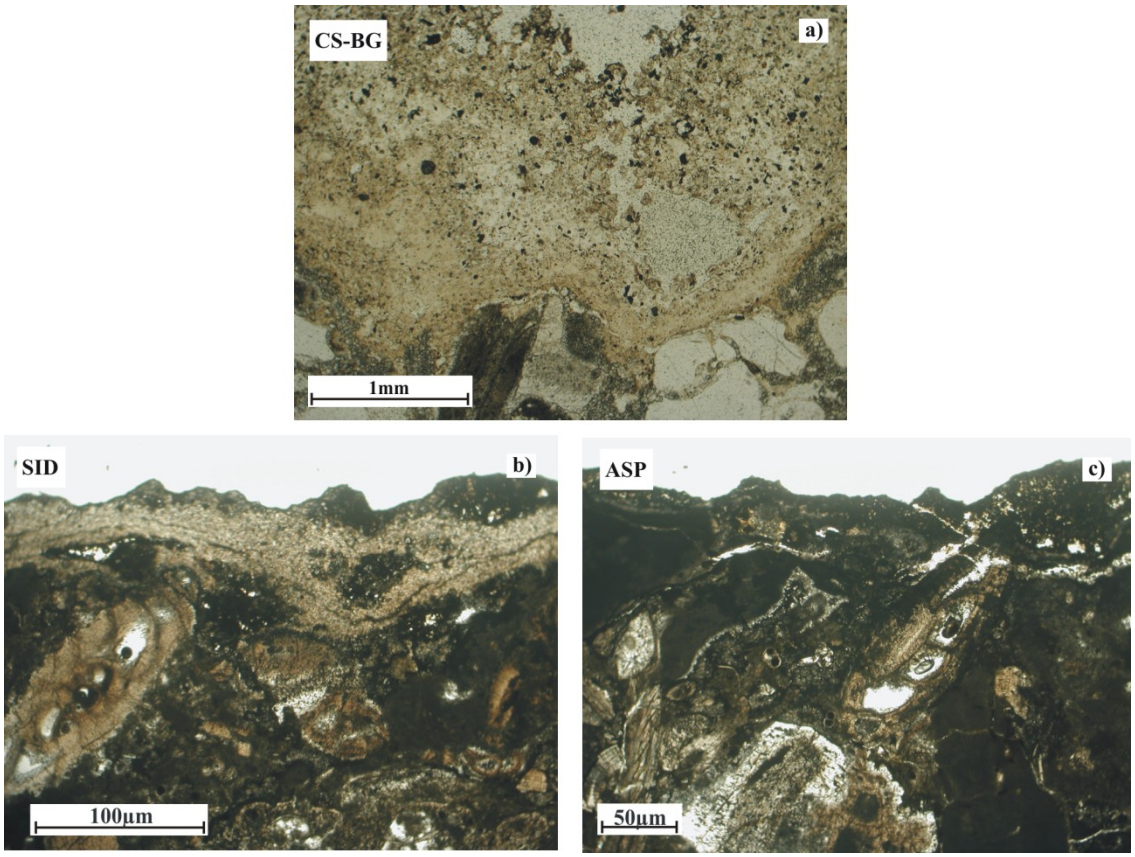

Fig. 76: Foto al microscopio ottico dei campioni CS-BG, SID e ASP composte da croste nere e substrato lapideo, prelevati dalla cattedrale di Siviglia.

3.8.2 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT- IR)

L'analisi in spettroscopia infrarossa mostra che tutte le croste presentano i picchi di assorbimento del gesso, centrati a 1109, 667 e 596 cm^{-1}, così come i picchi del carbonato di calcio, con bande a 1409, 871 e 710 cm^{-1}. Sono stati, inoltre, rilevati i picchi del quarzo (centrati a 794 e 777 cm^{-1}), riconducili al substrato o al particolato depositato, e le bande dell'ossalato di calcio, con picchi distintivi a 1630, 1320 e 780 cm^{-1}. A titolo d'esempio si riporta lo spettro caratteristico del campione CS-BG in Fig. 77.

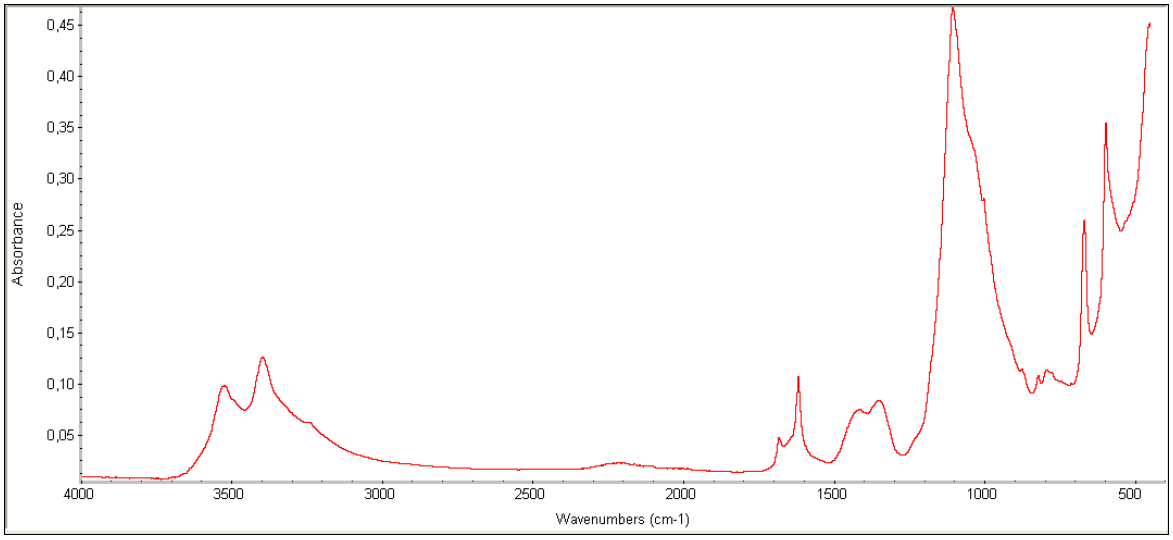

Fig. 77. Spettro di assorbimento del campione di crosta nera CS-BG, prelevato dalla cattedrale di Siviglia, ottenuto mediante metodologia FT-IR.

3.8.3 Analisi SEM-EDS

Le immagini acquisite in BSE (Fig. 78) mostrano che in tutti i campioni il substrato lapideo è degradato, e ciò è particolarmente evidente nel campione CS-BG (Fig. 78a), caratterizzato da numerose fratture al cui interno sono stati individuati cristalli di gesso ad abito aciculare. Le croste, ben aderenti al substrato, mostrano spessori e morfologie diverse di seguito descritte. Il campione di crosta CS-BG presenta uno spessore elevato che varia da 500 μm a 3 mm, la morfologia è dendritica e omogenea con bordo esterno frastagliato. Esso è composto da gesso ad abito aciculare e abbondanti particelle da combustione (Fig. 78d) di forma sferica e sub-sferica, superficie liscia o porosa e spessore compreso fra 15 e 40 μm, distribuite lungo tutta la superficie esaminata. La crosta SID (Fig. 78b), mostra una morfologia lineare, compatta ed eterogenea, con un'alternanza di zone chiare e scure, quest'ultime ricche in componente organica, lo spessore è variabile da 500 μm a 1 mm. Essa è costituita da gesso ad abito aciculare. Le particelle da combustione (di spessore compreso tra 20 e 40 μm) sono caratterizzate da forma sferica e sub-sferica e da superficie principalmente porosa. Infine, la crosta del campione ASP (Fig. 78c), presenta uno spessore molto ridotto che varia da 20 a 80 μm, una morfologia lineare e compatta, ed è costituita da pochi cristalli di gesso ad abito aciculare e scarse particelle di forma sferica e superficie rugosa. Inoltre, in tutte e tre le croste si osservano frammenti di substrato inglobati nella matrice di gesso.

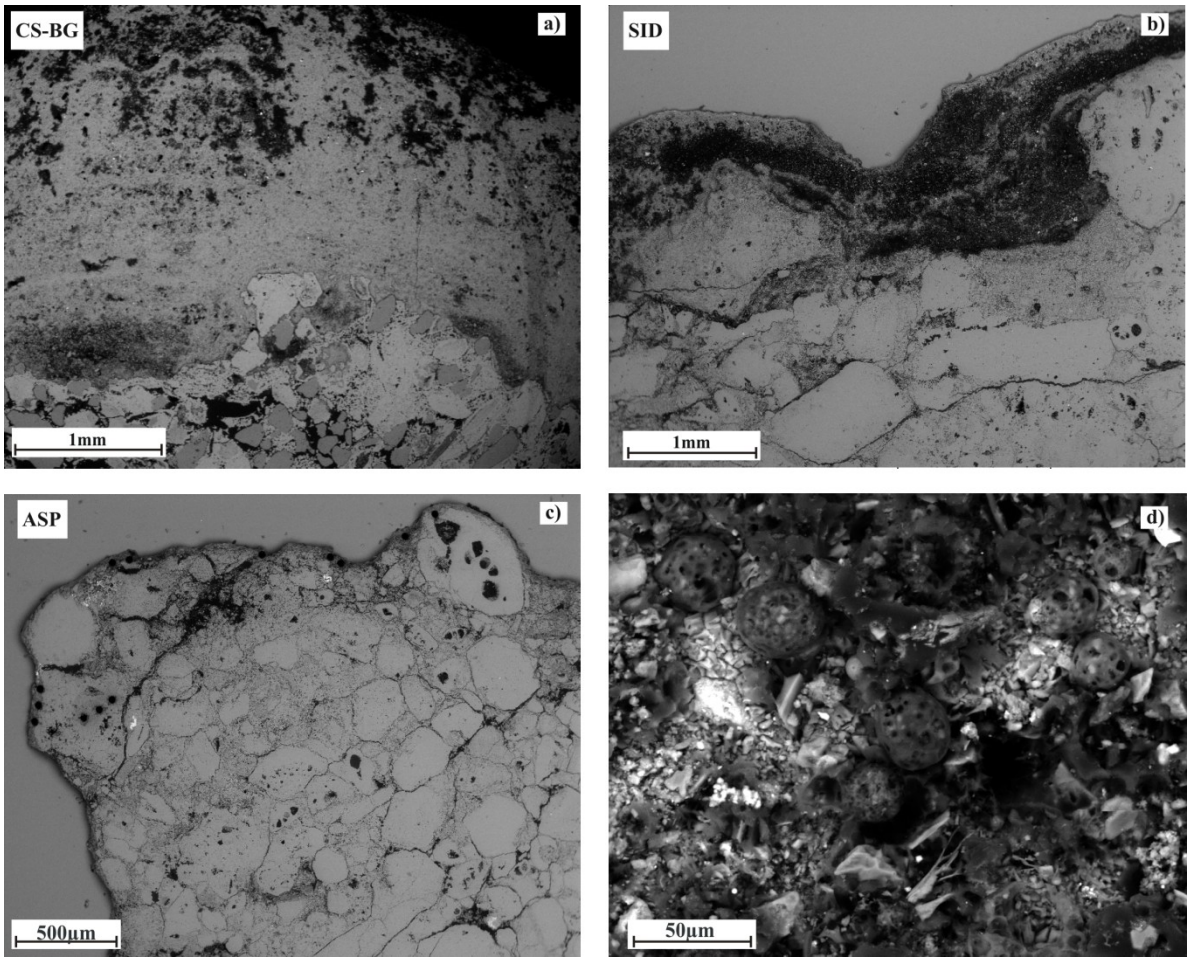

Fig. 78. a,b,c,) Immagini generali in BSE dei campioni esaminati, d) particolare delle particelle da combustione osservate all'interno del campione che mostrano diversa morfologia.

Le analisi chimiche in termini di elementi maggiori, riportate in APPENDICE II (pp. 157-158), mostrano che le croste sono composte principalmente da CaO e SO2, insieme ad abbondanti tenori in SiO_2 (che risultano ascrivibili al substrato), e minori quantità di Al_2O_3, Fe_2O_3 MgO, K_2O e Na_2O, attribuibili al particolato atmosferico depositato

3.8.4 Analisi LA-ICP-MS

La caratterizzazione geochimica in termini di elementi in traccia è stata eseguita sia sulle crosta sia sul substrato inalterato. Inoltre, per il campione di crosta CS-BG è stato possibile analizzare anche la porzione di substrato alterato. I risultati sono riportati in APPENDICE II (pp. 201-208). In generale, le croste mostrano concentrazioni più elevate, rispetto al substrato inalterato, di quasi tutti i metalli pesanti quali: As, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn, i cui valori medi massimi (max) e minimi (min) (in ppm) rilevati nelle croste sono di seguito riportati: As (max :141 in SID e min: 14.1 in ASP), Cr (max: 498 in SID e min: 21.1 in CS-BC), Cu (max: 172 in SID e min: 32.1 in ASP), Ni (max: 26.3 in SID e min:

12.4 in CS-BC), Pb (max: 606 in SID e min: 44.0 in ASP), Sb (max: 12.9 in SID e min 1.14 in T12), Sn (max: 2025 in SID e min: 8.36 in ASP), V (max: 340 in CS-BG e min: 16.1 in ASP) e Zn (max: 436 in CS-BG e min: 37.3 in ASP). Gli stessi elementi nel substrato alterato del campione CS-BG mostrano le seguenti concentrazioni medie: 18.4 per As, 21.1 per Cr, 83.6 per Cu, 6.76 per Ni, 522 per Pb, 3.06 per Sb, 0.82 per Sn, 22.8 per V e 1489 per Zn. Infine, nel substrato inalterato le concentrazioni medie sono di: 2.32 per As, 2.23 per Cr, 3.19 per Cu, 0.43 per Ni, 7.21 per Pb, n.d. per Sb, 1.49 per Sn, 7.63 per V e 31.1 per Zn.

Le rappresentazioni grafiche in Fig. 79 e Fig. 80 mostrano che le concentrazioni più elevate dei metalli pesanti sopra elencati sono state riscontrate nelle croste dei campioni CS-BG e SID, che risultano maggiormente arricchite in As, Pb, V e Zn e subordinatamente in Sb e Cu, mentre i tenori più bassi sono caratteristici del campione di crosta ASP che risulta avere concentrazioni simili o, talvolta, inferiori rispetto al substrato inalterato. Dai diagrammi appare, inoltre, evidente che le concentrazioni di alcuni elementi quali Pb e Zn, individuati nella porzione di substrato alterato del campione CS-BG, risultano essere confrontabili o addirittura superiori rispetto ai valori rilevati nella crosta dello stesso campione.

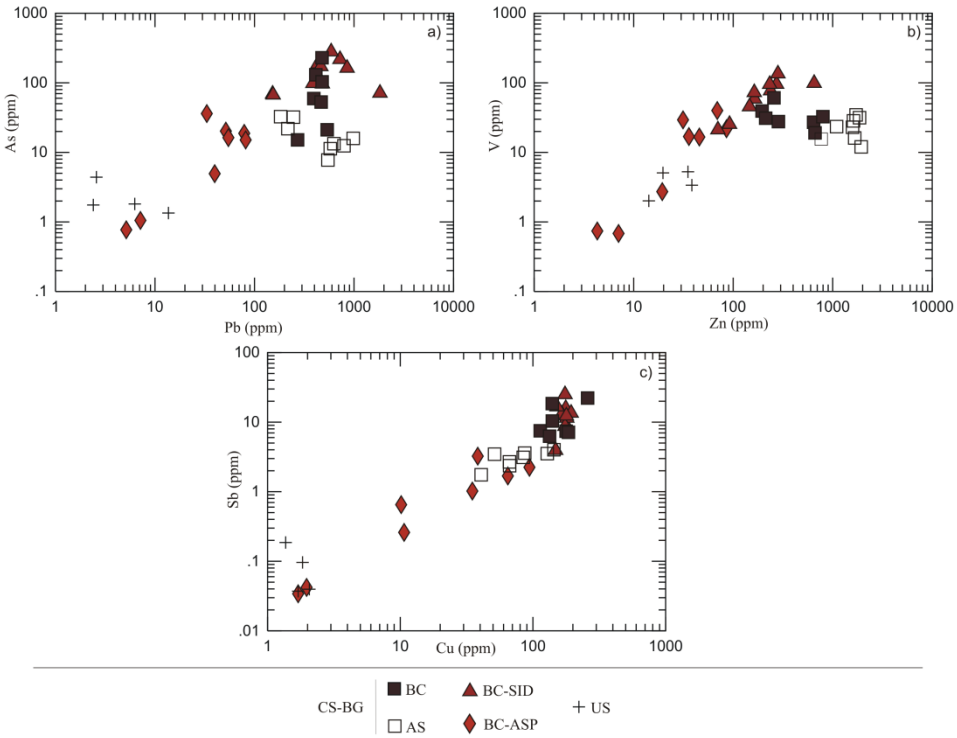

Fig. 79. Diagrammi binari As *vs.* Pb (a), V *vs.* Zn (b) e Sb *vs.* Cu mostranti le concentrazioni (in scala logaritmica) di tali elementi nelle croste nere (BC), nel substrato alterato (AS) e nel substrato inalterato (US), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

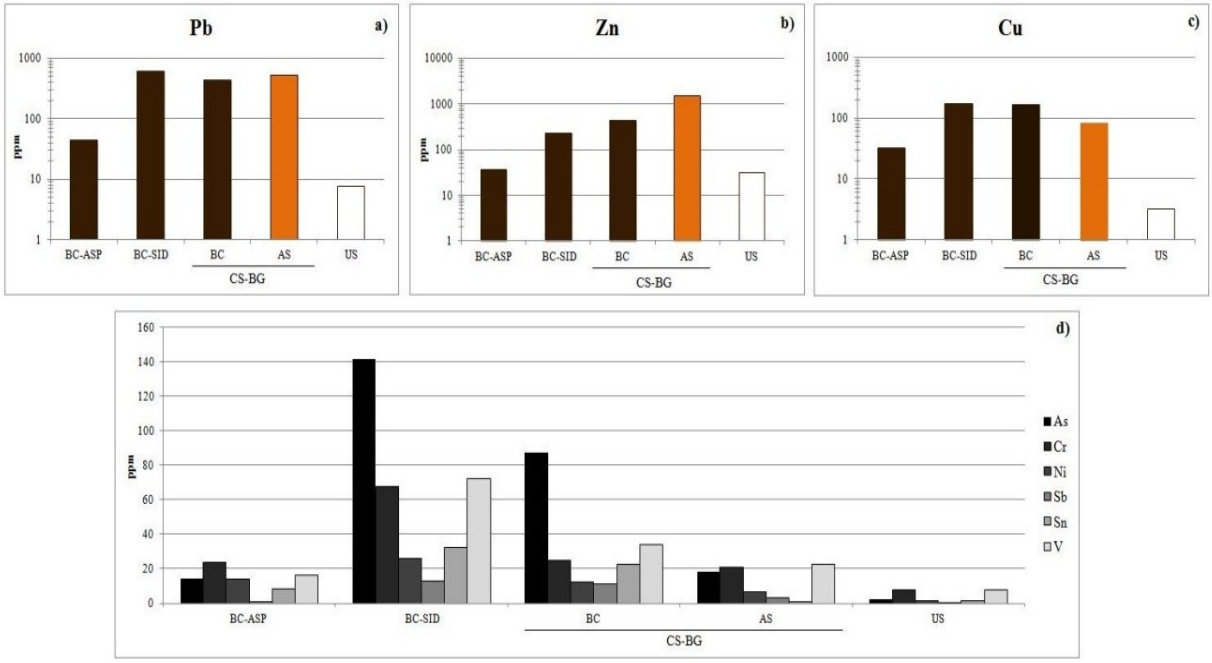

Fig. 80. Istogrammi che mostrano le concentrazioni medie (in ppm) di alcuni metalli pesanti nei campioni esaminati. BC = crosta nera, AS= substrato alterato, US = substrato inalterato.

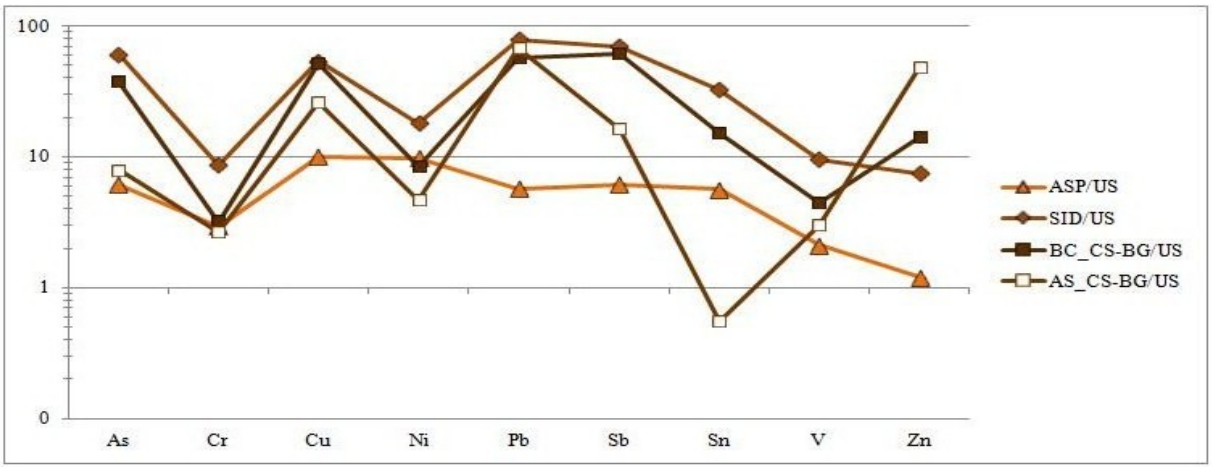

Fig. 81: Diagrammi spider (scala logaritmica) delle concentrazioni medie dei metalli pesanti nelle croste nere e nel substrato alterato, normalizzate rispetto al substrato inalterato. BC = crosta nera, AS= substrato alterato.

Il diagramma spider in Fig. 81 evidenzia che le croste SID e CS-BG presentano fattori di arricchimento (EF) generalmente moderati per tutti gli elementi, eccezion fatta per Pb e As che, nel campione SID, mostrano valori di EF pari a 79 e 69, rispettivamente. Inoltre, il substrato alterato della crosta CS-BG mostra arricchimenti in Pb e Zn superiori rispetto alla relativa crosta (EF pari a 68 e 48, rispettivamente). Il campione di crosta ASP mostra, invece, fattori di arricchimento da moderati a bassi.

Gli arricchimenti osservati in Pb, Zn, V, Cr, Cu, Sb, As e Ni sono verosimilmente riconducibili all'intenso traffico veicolare che caratterizza la città di Siviglia. Il contributo da altre fonti di emissione antropogeniche, quali il riscaldamento domestico e l'attività industriale, possono essere esclusi poiché il clima è molto mite e nella città e nelle zone ad essa limitrofe non risultano presenti industrie rilevanti. Le diverse concentrazioni degli elementi in tracce rilevate nei singoli campioni di croste e i diversi fattori di arricchimento per essi osservati sono riconducibili a diversi fattori, quali: differente altezza di campionamento, diversa esposizione agli agenti atmosferici, diversa esposizione a fonti d'inquinamento e al *wash out*. Precisamente, i campioni di crosta SID e CS-BG, che mostrano le più alte concentrazioni in metalli pesanti, sono stati prelevati rispettivamente dalle facciate sud e sud-ovest che risultano essere maggiormente esposte al traffico veicolare. Diversamente, il campione di crosta ASP, che mostra tenori più bassi in metalli pesanti, è stato prelevato dalla facciata nord-est che è esposta in un'area interdetta al traffico veicolare già a partire dagli anni '90. Va evidenziato che i due campioni di crosta prelevati a sud e a sud-ovest (SID e CS-BG) mostrano un trend di arricchimento in metalli pesanti simile tra loro, anche se il primo mostra concentrazioni maggiori in quasi tutti gli elementi rispetto al secondo. Ciò è dovuto alla diversa altezza di campionamento, pari a 2m per il campione SID e 20m per il CS-BG. A 20m il substrato lapideo tende a risentire meno delle emissioni prodotte dai veicoli che transitano davanti al monumento. Anche in questo caso studio, come già osservato per la Torre di Londra, le elevate concentrazioni di Pb e Zn rilevate nella porzione di substrato alterato del campione CS-BG possono essere attribuite alla mobilità geochimica di tali elementi e alla loro affinità con la calcite, agendo da catalizzatori nella formazione di nuova crosta.

CAPITOLO IV

SECONDA LINEA DI RICERCA: CARATTERIZZAZIONE DEI PROVINI ESPOSTI

4.1 Indagini in fase pre-espositiva

Prima di procedere alla fase di esposizione, sui provini tal quali sono state condotte analisi in microscopia ottica, analisi porosimetriche e indagini colorimetriche finalizzate alla caratterizzazione degli stessi. Mentre, sui campioni trattati sono state eseguite indagini al fine di valutare l'idoneità del prodotto applicato (Uni NorMal 20/85), alle diverse grammature, attraverso misure di determinazione dell'angolo di contatto (NorMal 33/89) e prove colorimetriche (NorMal 43/93).

4.1.1 Provini tal quali

Analisi mediante microscopia ottica in luce polarizzata

L'analisi mediante microscopia ottica ha evidenziato che il marmo di Carrara è una roccia metamorfica compatta a grana medio-fine, con tessitura granoblastica-omeoblastica, costituita da cristalli di calcite (con dimensioni < 1mm) e minerali accessori quali quarzo, plagioclasi e muscovite. La struttura dei cristalli di calcite è di tipo poligonale equi-granulare, con punti tripli a 120° (Fig. 82a e b).

La pietra di Noto presenta una tessitura fango-sostenuta. La componente allochimica (25-30%) è formata principalmente da bioclasti (dati da frammenti di echinodermi e molluschi) e peloidi, mentre la componente ortochimica è costituita da predominante micrite (60-65%) e subordinata matrice microsparitica (solo in alcune zone). Il cemento sparitico è presente solo all'interno dei foraminiferi (10%). La porosità (20-25%) è principalmente intergranulare e secondariamente da impronta (Fig.82c e d). Sulla base di tali caratteristiche petrografiche, la roccia può essere classificata come una biomicarenite (Folk, 1959) o una wackestone (Dunham, 1962).

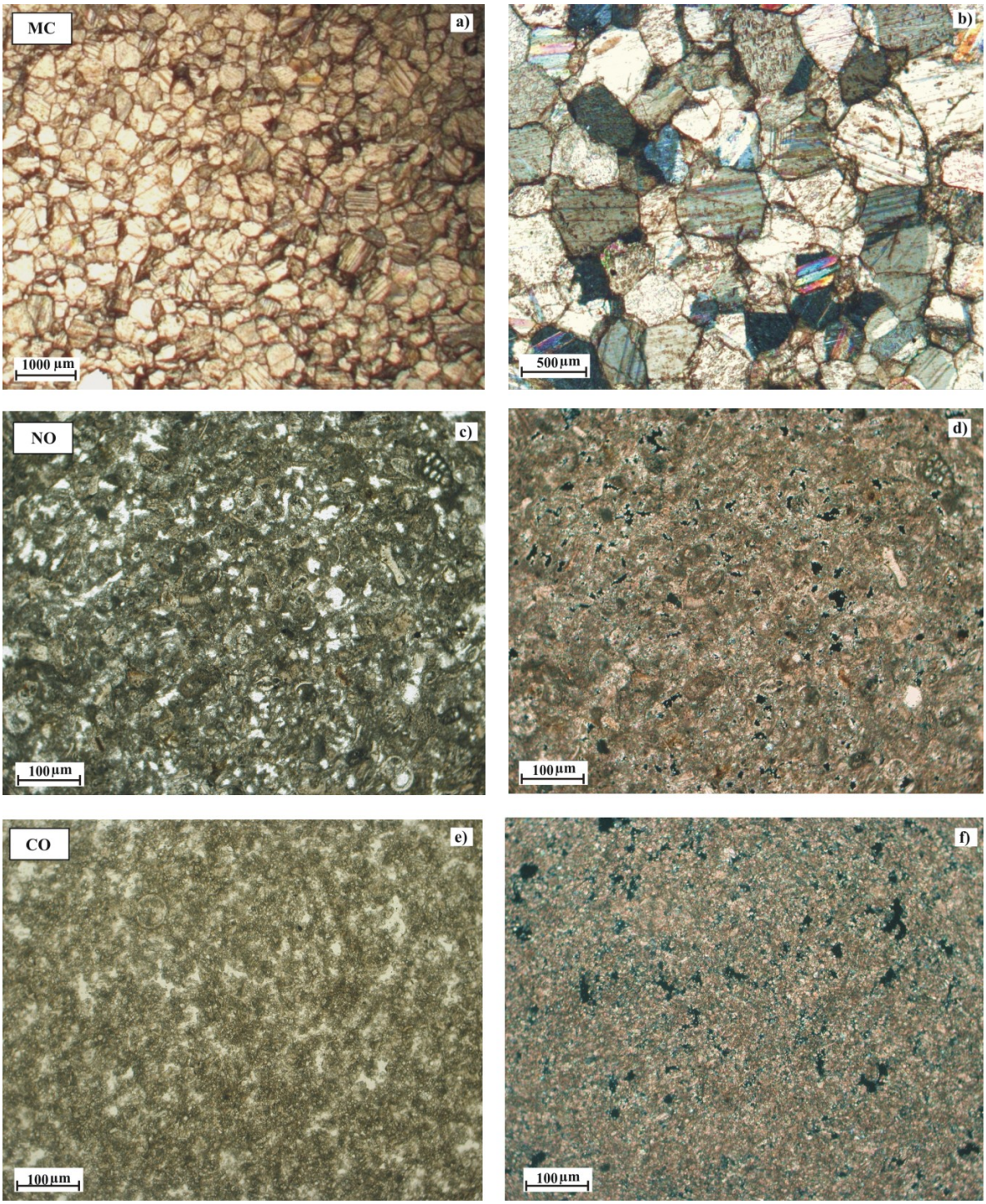

Fig. 82. Foto al microscopio ottico dei campioni di marmo e calcareniti selezionati per i *field exposure tests*. a,b) MC=marmo di Carrara; c,d) PO= pietra di Noto; e,f) CO= pietra di Comiso.

La pietra di Comiso mostra una tessitura grano-sostenuta. La componente allochimica è formata principalmente da bioclasti (forammiferi e molluschi) (25-30%), mentre la componente ortochimica è costituita da cemento sparitico (40- 50%). La porosità è principalmente intergranulare (30-35%) e secondariamente da impronta (Fig. 82e,f).

Secondo la classificazione di Folk (1959) la roccia è una biomicarenite, mentre secondo la classificazione di Dunham (1962) è una packstone.

Analisi porosimetrica

L'analisi porosimetrica eseguita su un provino di marmo di Carrara ha rilevato una porosità totale di circa il 3%. La curva porosimetrica ottenuta (Fig. 83) mostra che il materiale in esame è caratterizzato da macropori (diametro > 0.05 μm), con distribuzione polimodale in cui si osservano due picchi principali a circa 1 e 5 μm. La tabella 7 riporta i valori relativi ai principali parametri ottenuti dall'analisi porosimetrica del campione di marmo di Carrara.

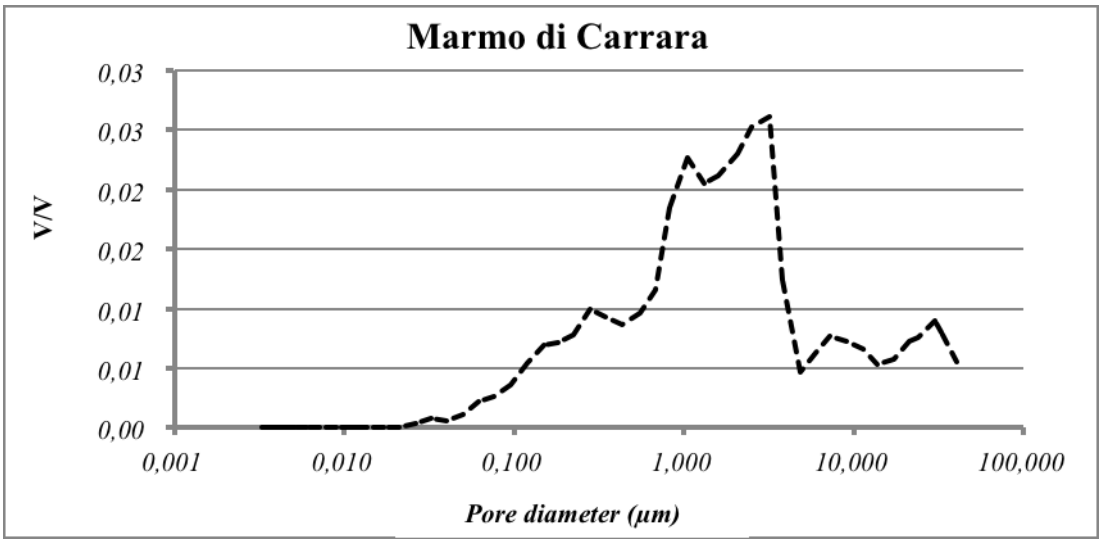

Fig. 83. Curva porosimetrica del campione di marmo di Carrara.

Tabella 7. Parametri ottenuti dall'analisi porosimetrica del marmo di Carrara.

Total Intrusion Volume	0.0125	mL/g
Total Pore Area	0.086	m^2/g
Median Pore Diameter (Volume)	1.7054	μm
Median Pore Diameter (Area)	0.181	μm
Average Pore Diameter (4V/A)	0.5808	μm
Bulk Density at 4,44 psia	2.4681	g/mL
Apparent (skeletal) Density	2.5468	g/mL
Porosity	3.0891	%

Per quanto concerne la pietra di Noto, la porosità totale calcolata è di circa il 18 %. La curva porosimetrica mostra che il materiale in esame è caratterizzato principalmente da

macropori (pori di diametro > 0.05 μm), con un picco significativo in corrispondenza della classe di pori compresa tra circa 2 e 3 μm (Fig. 84). I valori relativi ai principali parametri ottenuti dall'analisi porosimetrica del campione di pietra di Noto sono riportati in tabella 8.

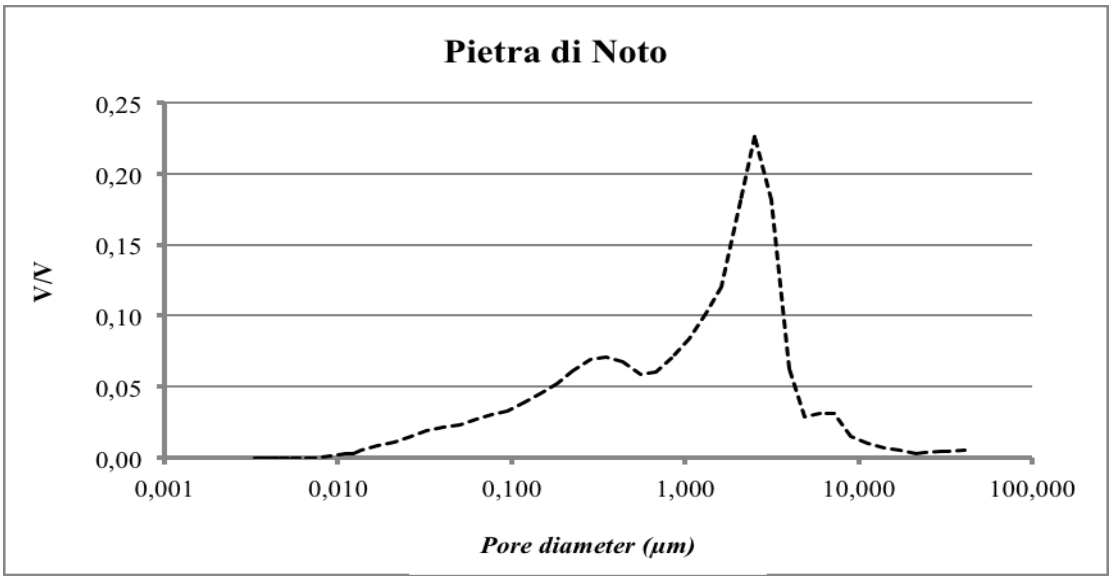

Fig. 84. Curva porosimetrica del campionedi pietra di Noto.

Tabella 8. Parametri ottenuti dall'analisi porosimetrica della pietra di Noto

Total Intrusion Volume	0.087	mL/g
Total Pore Area	1.395	m^2/g
Median Pore Diameter (Volume)	1.3645	μm
Median Pore Diameter (Area)	0,0539	μm
Average Pore Diameter (4V/A)	0.2494	μm
Bulk Density at 4,44 psia	2.0531	g/mL
Apparent (skeletal) Density	2.4997	g/mL
Porosity	17.8643	%

L'analisi effettuata sul campione di pietra di Comiso mostra un valore di porosità totale pari a circa il 9%. La curva porosimetrica mostra un andamento unimodale, con un picco significativo in corrispondenza della classe di mesopori compresa tra 0.2 e 0.4 μm (Fig. 85). I valori relativi ai principali parametri ottenuti dall'analisi porosimetrica della pietra di Comiso sono riportati in tabella 9.

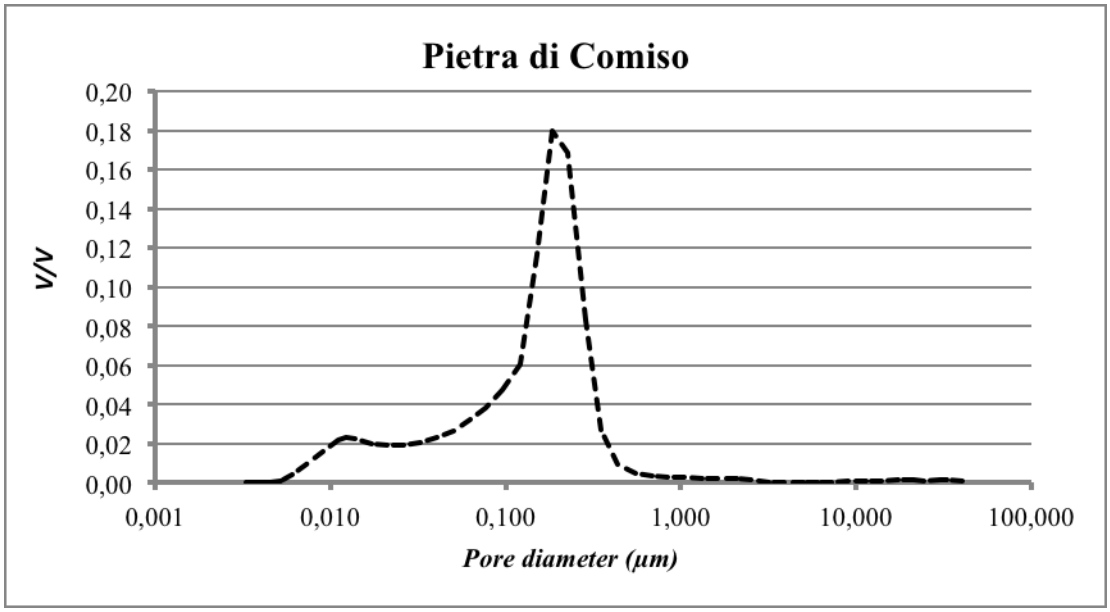

Figura 85. Curva porosimetrica del campione di pietra di Comiso.

Tabella 9. Parametri ottenuti dall'analisi porosimetrica della pietra di Comiso.

Total Intrusion Volume	0.0382	mL/g
Total Pore Area	2.546	m²/g
Median Pore Diameter (Volume)	0.1657	µm
Median Pore Diameter (Area)	0.0191	µm
Average Pore Diameter (4V/A)	0.06	µm
Bulk Density at 4,44 psia	2.3816	g/mL
Apparent (skeletal) Density	2.62	g/mL
Porosity	9.1018	%

Analisi colorimetrica

Le analisi colorimetriche sono state condotte sulle superfici da esporre al fine di valutare nel tempo l'eventuale variazione delle coordinate cromatiche nei provini esposti. Le analisi sono state eseguite su un totale di 40 provini, di cui 20 esposti a Catania e 20 a Palermo. In tabella 10 sono riportati i valori medi delle coordinate cromatiche (L*, a* e b*) dei diversi provini.

Tabella 10. Valori medi delle coordinate cromatiche (L*, a* e b*) ottenuti mediante analisi delle superfici dei provini eseguite prima dell'esposizione nei due siti outdoor.

	*L**	a*	b*		*L**	a*	b*
C.MC-co	80.274	-0.596	-1.15	**P.MC-co**	76.414	-0.69	-1.964
C.MC-so	83.878	-0.758	-1.364	**P.MC-so**	76.594	-0.74	-2.236
C.MC-ci	81.164	-0.842	-1.246	**P.MC-ci**	76.47	-0.706	-2.030
C.MC-si	81.972	-0.604	-1.238	**P.MC-si**	73.576	-0.736	-2.074
C.NOpa-co	83.494	2.356	16.046	**P.NOpa-co**	84.654	1.646	13.140
C.NOpa-so	83.588	2.454	14.106	**P.NOpa-so**	83.868	1.646	15.346
C.NOpa-ci	81.794	2.574	16.716	**P.NOpa-ci**	83.934	2.230	14.846
C.NOpa-si	82.686	2.740	16.750	**P.NOpa-si**	83.82	2.180	15.08
C.NOpe-co	83.714	2.002	14.988	**P.NOpe-co**	84.276	2.052	14.282
C.NOpe-so	83.198	2.386	16.142	**P.NOpe-so**	83.652	2.052	14.282
C.NOpe-ci	82.184	2.326	17.158	**P.NOpe-ci**	82.112	2.976	18.048
C.NOpe-si	83.696	2.320	15.942	**P.NOpe-si**	83.01	2.592	17.218
C.COpa-co	84.388	1.008	7.170	**P.COpa-co**	84.544	1.266	7.898
C.COpa-so	83.790	1.252	8.260	**P.COpa-so**	84.504	1.276	8.364
C.Copa-ci	82.894	1.440	8.852	**P.COpa-ci**	84.504	1.258	8.300
C.Copa-si	82.480	1.544	9.226	**P.COpa-si**	84.41	1.246	8.240
C.COpe-co	84.066	0.964	7.104	**P.COpe-co**	84.808	1.030	6.746
C.COpe-so	83.912	0.892	7.002	**P.COpe-so**	84.082	1.008	7.210
C.COpe-ci	83.408	1.110	7.624	**P.COpe-ci**	85.768	1.106	8.154
C.COpe-si	84.238	0.798	6.806	**P.COpe-si**	84.654	0.904	6.678

C.=Catania, P.= Palermo
MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
pa= taglio parallelo alla stratificazione, **pe**= taglio ortogonale alla stratificazione
-co= coperto orizzontale, **-so**=scoperto orizzontale, **-ci**=coperto inclinato, **-si**= scoperto inclinato

4.1.2 Provini trattati

Nel presente lavoro di ricerca sulle tre tipologie lapidee oggetto dello studio sperimentale è stato testato un formulato foto-catalitico a base di nanoparticelle di TiO_2 (biossido di titanio), noto come Fosbuild (FBLE 200). La ricerca è stata indirizzata a valutare il potere inibitorio, in ambiente *out-door,* di tale prodotto, e quindi la sua efficacia come agente *disinquinante*, *antimicrobico, idrorepellente* e *autopulente* delle superfici trattate. Precisamente, il meccanismo della fotocatalisi che entra in gioco sfrutta l'energia solare per rendere attivi i fotocatalizzatori. Questi, qualora illuminati da luce ad opportuna lunghezza d'onda (λ), inducono la formazione di reagenti fortemente ossidanti in grado di decomporre le sostanze organiche ed inorganiche (biossido di azoto, benzene, ossidi di zolfo, monossido di carbonio, ozono ed alcuni componenti del particolato) presenti sulle superfici lapidee esposte in ambiente out-door, impedendone

l'accumulo e trasformandole in nitrati di sodio ($NaNO_3$), carbonati di sodio ($Ca(NO_3)_2$) e carbonato di calcio ($CaCO_3$).

Il prodotto è distribuito dalla ditta Steikos srl (Italia) ed è composto da nano-polvere di biossido di titanio (fase cristallina di anatasio con diametro particellare medio di 20 nm) disperso in una sospensione acquosa di un polimero acrilico (polimero 4 wt%, TiO_2 0.3 wt%). Il prodotto è stato applicato mediante l'ausilio di un pennello, a due diverse grammature, alta e bassa per ciascun litotipo (Ruffolo et al. 2010). La tabella 11 mostra le grammature scelte e il numero di campioni utilizzati per l'esposizione sia a Catania che a Palermo.

Tabella 11. Grammature utilizzate per l'applicazione del Fosbuild (FBLE 200) sui tre litotipi e numero di provini esposti in ciascun sito.

Sigla	N° di provini esposti		Grammatura (g)
	Catania	Palermo	
MC-T1	3	3	0.125
MC-T2	3	3	0.250
NO- T1	3	3	1
NO-T2	3	3	2
CO-T1	3	3	0.5
CO-T2	3	3	1

MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
T1= bassa grammatura, **T2**= alta grammatura.

Al fine di valutare l'idoneità del prodotto applicato sui provini trattati, sono state condotte misure per la determinazione dell'angolo di contatto (per valutare l'impermeabilità all'acqua liquida) e prove colorimetriche (per stimare l'alterazione cromatica del materiale lapideo dopo l'applicazione), secondo le normative vigenti (Uni NorMal 20/85).

In particolare, l'angolo di contatto determina la bagnabilità delle superfici trattate (NorMal 33/89). La misura è stata eseguita dapprima sui provini tal quali e poi sugli stessi trattati; i valori ottenuti da un totale di nove misure (tre per campione) per ciascun litotipo sono stati mediati al fine di ottenere un valore rappresentativo di bagnabilità delle superfici. In APPENDICE III (pp. 209-212) si riportano le misure dell'angolo di contatto eseguite sui provini tal quali e trattati (a bassa ed alta grammatura) di marmo di Carrara, pietra di Noto e pietra di Comiso prima

dell'esposizione nei due siti. I risultati ottenuti per i campioni di marmo di Carrara hanno mostrato che nei provini tal quali è stato misurato un angolo di contatto $\alpha < 90°$ (tra 30° e 34°), per cui essi presentano una bagnabilità parziale; i provini trattati a bassa grammatura (0.125g) mostrano anch'essi una bagnabilità parziale seppure accettabile essendo α pari a ~87°; i provini trattati ad alta grammatura (0.250g), infine, mostrano una bagnabilità scarsa con valore di $\alpha > 90°$ (tra 91° e 92°). Quindi, il formulato applicato ad alta grammatura rende la superficie idrofobica, cioè impermeabile all'acqua liquida, mentre applicato a bassa grammatura il valore di bagnabilità prossimo a 90° rende il substrato trattato parzialmente idrorepellente. Si può dunque costatare che il prodotto applicato alle diverse grammature occlude la porosità del litotipo in questione in termini discretamente accettabili rendendo il prodotto idoneo all'applicazione. Le prove eseguite sui provini tal quali di pietra di Noto e Comiso non hanno permesso la determinazione del valore dell'angolo di contatto, poiché una volta applicata la goccia di acqua, questa è stata immediatamente assorbita dalla superficie. Il comportamento osservato è giustificato dalla maggiore porosità che questi litotipi hanno rispetto al marmo di Carrara, come confermato dai dati porosimetrici sopra discussi. Per quanto riguarda le due tipologie di calcareniti prese in esame i risultati ottenuti per i provini trattati a bassa (Noto: 1g, Comiso: 0.5g) ed alta (Noto: 2g, Comiso: 1g) grammatura, i valori di α sono > di 90°, indicando dunque che si tratta di superfici con bagnabilità scarsa e quindi non permeabili all'acqua. I dati nel complesso suggeriscono che il prodotto occlude bene la porosità, rendendo il formulato idoneo all'applicazione. Poiché come raccomandato dalle normative vigenti (Uni NorMal 20/85), un secondo requisito che un prodotto protettivo deve possedere riguarda la scarsa alterazione cromatica indotta in seguito all'applicazione ($\Delta E < 5$), sono state eseguite prove colorimetriche sulle superfici dei provini da esporre, prima e dopo l'applicazione del formulato. L'alterazione cromatica è determinata mediante il calcolo del parametro ΔE, che definisce la variazione cromatica percettibile dall'occhio umano. Precisamente, se il valore risultante non supera il valore di 5, il campione trattato non presenta variazioni cromatiche evidenti; viceversa, per valori superiori a 5, la variazione cromatica risulta essere significativa. Le tabelle 12 e 13 mostrano i valori medi (di 5 scatti per provino) delle coordinate cromatiche L*, a* e b*, acquisite mediante analisi prima e dopo l'applicazione del formulato sulle superfici dei tre litotipi trattati da esporre, nella fase successiva, nei due siti. Nelle stesse tabelle si riportano anche i valori del parametro ΔE.

Tabella 12. Valori medi (di 5 scatti per provino) delle coordinate cromatiche L*, a* e b*, acquisite mediante analisi prima e dopo l'applicazione del formulato sulle superfici dei tre litotipi trattati da esporre a Catania e relativo parametro ΔE.

CATANIA		*L**	a*	b*	ΔE
MC1-T1	tal quale	82.93	-0.71	-1.69	**1.15**
	trattato	81.81	-0.66	-1.39	
MC2-T1	tal quale	84.24	-0.64	-1.42	**1.09**
	trattato	83.18	-0.63	-1.22	
MC3-T1	tal quale	82.18	-1.14	0.81	**1.27**
	trattato	81.01	-0.87	1.24	
MC1-T2	tal quale	81.89	-0.77	-1.67	**1.62**
	trattato	80.31	-0.76	-1.29	
MC2-T2	tal quale	77.12	-0.83	-1.71	**0.71**
	trattato	76.46	-0.74	-1.45	
MC3-T2	tal quale	79.35	-0.73	-1.04	**0.70**
	trattato	78.67	-0.68	-1.19	
NO1-T1	tal quale	82.84	2.40	16.22	**1.10**
	trattato	82.25	2.62	17.12	
NO2-T1	tal quale	81.97	2.75	16.59	**0.82**
	trattato	82.49	2.81	17.21	
NO3-T1	tal quale	83.22	2.05	15.02	**1.42**
	trattato	82.71	2.20	16.33	
NO1-T2	tal quale	82.38	2.67	17.57	**1.89**
	trattato	81.12	3.20	18.88	
NO2-T2	tal quale	82.34	2.60	15.95	**1.29**
	trattato	81.56	2.93	16.93	
NO3-T2	tal quale	82.13	2.38	16.40	**2.43**
	trattato	80.61	2.91	18.22	
CO1-T1	tal quale	82.25	1.42	8.41	**0.51**
	trattato	81.99	1.51	8.84	
CO2-T1	tal quale	82.79	1.23	7.93	**1.00**
	trattato	82.17	1.34	8.72	
CO3-T1	tal quale	85.51	1.07	7.75	**1.35**
	trattato	84.59	1.19	8.73	
CO1-T2	tal quale	85.09	1.18	7.62	**1.89**
	trattato	84.06	1.33	9.20	
CO2-T2	tal quale	84.26	1.24	8.63	**1.59**
	trattato	83.39	1.42	9.95	
CO3-T2	tal quale	84.29	1.23	8.43	**2.00**
	trattato	82.79	1.43	9.74	

MC1.2.3= marmo di Carrara
NO1.2.3= pietra di Noto
CO1.2.3= pietra di Comiso
T1= bassa grammatura. **T2**= alta grammatura

Tabella 13. Valori medi (di 5 scatti per provino) delle coordinate cromatiche L*. a* e b*. acquisite mediante analisi prima e dopo l'applicazione del formulato sulle superfici dei tre litotipi trattati da esporre a Palermo e relativo parametro ΔE.

PALERMO		*L**	a*	b*	ΔE
MC1-T1	tal quale	78.93	-0.90	-2.22	**1.60**
	trattato	77.40	-0.83	-1.72	
MC2-T1	tal quale	84.56	-1.03	2.41	**1.88**
	trattato	82.72	-0.94	2.05	
MC3-T1	tal quale	79.08	-0.97	-2.00	**3.08**
	trattato	76.04	-0.83	-1.54	
MC1-T2	tal quale	85.27	-1.01	1.89	**4.02**
	trattato	81.26	-0.86	1.90	
MC2-T2	tal quale	84.27	-0.88	-0.99	**4.27**
	trattato	79.98	-0.71	-1.54	
MC3-T2	tal quale	83.24	-0.86	0.434	**3.50**
	trattato	80.07	-0.86	1.902	
NO1-T1	tal quale	83.94	1.88	14.18	**1.36**
	trattato	82.94	2.17	15.08	
NO2-T1	tal quale	83.29	2.00	15.70	**2.20**
	trattato	81.60	2.50	17.02	
NO3-T1	tal quale	83.43	2.41	15.32	**2.21**
	trattato	81.76	3.03	16.61	
NO1-T2	tal quale	82.69	2.61	15.54	**1.87**
	trattato	81.37	2.92	16.82	
NO2-T2	tal quale	82.53	2.25	15.14	**1.21**
	trattato	81.36	2.53	15.27	
NO3-T2	tal quale	84.89	1.81	14.32	**1.72**
	trattato	83.65	2.06	15.48	
CO1-T1	tal quale	84.02	1.36	8.05	**1.54**
	trattato	82.83	1.49	9.00	
CO2-T1	tal quale	84.48	1.32	8.61	**1.54**
	trattato	83.33	1.48	9.61	
CO3-T1	tal quale	82.90	1.49	8.93	**1.51**
	trattato	81.64	1.70	9.74	
CO1-T2	tal quale	84.51	0.81	6.87	**1.39**
	trattato	83.23	0.93	7.39	
CO2-T2	tal quale	84.95	0.79	6.62	**1.54**
	trattato	83.62	0.89	7.39	
CO3-T2	tal quale	84.93	0.86	6.67	**1.51**
	trattato	83.62	0.97	7.42	

MC1.2.3= marmo di Carrara
NO1.2.3= pietra di Noto
CO1.2.3= pietra di Comiso
T1= bassa grammatura. **T2**= alta grammatura

Il parametro ΔE, calcolato per tutti i provini trattati sia a bassa che ad alta grammatura, presenta valori sempre al di sotto della soglia di criticità che definisce il cambiamento cromatico. Quindi, in generale, i risultati ottenuti indicano che il prodotto è idoneo all'applicazione.

4.2 Indagini in fase post-espositiva

Alla fine del primo e del secondo anno di esposizione nei due siti, Catania e Palermo, alcuni provini sono stati prelevati e sottoposti ad una serie di indagini al fine di valutare e confrontare le eventuali modificazioni fisiche, chimiche e mineralogiche avvenute dopo esposizione prolungata. E' necessario precisare che le indagini eseguite sui provini di Noto e Comiso hanno mostrato risultati pressoché analoghi per i campioni tagliati parallelamente e ortogonalmente rispetto alla stratificazione. Pertanto, i dati discussi nei successivi paragrafi per queste due tipologie lapidee fanno riferimento solo ai provini tagliati parallelamente alla stratificazione.

4.2.1 Osservazioni mediante strereomicroscopio

Su ciascun campione prelevato e previamente fotografato (Appendice IV, pp. 213-218), sono state condotte osservazioni preliminari mediante stereomicroscopio al fine di esaminare le superfici oggetto di deposizione. In particolare, le superfici esposte sono state osservate mediante ingrandimento 5X per una visione d'insieme, e con il 7.5X per esaminare in dettaglio il particolato atmosferico depositato.

4.2.1.1 Provini tal quali

In generale, le osservazioni più rilevanti per le tre tipologie lapidee hanno riguardato i provini esposti su piano orizzontale e coperti dal dilavamento, in quanto la deposizione del particolato atmosferico in essi risulta meno compromessa. Inoltre, si è osservato che la quantità di particolato depositato risulta essere influenzata dalle caratteristiche morfologiche (in termini di porosità e rugosità) delle superfici dei materiali lapidei. Precisamente, i provini che presentano maggiore deposizione sono quelli pietra di Noto, seguiti da quelli di Comiso e infine dal marmo di Carrara.

Le descrizioni dei provini osservati allo steriomicroscopio, di seguito riportate, fanno riferimento ai campioni più rappresentativi prelevati alla fine del primo e del secondo anno di esposizione, sia a Catania che a Palermo. In Fig. 85 si riportano, a titolo

d'esempio, alcune immagini relative al particolato depositato sui tre litotipi al termine dei due anni di monitoraggio per entrambi i siti.

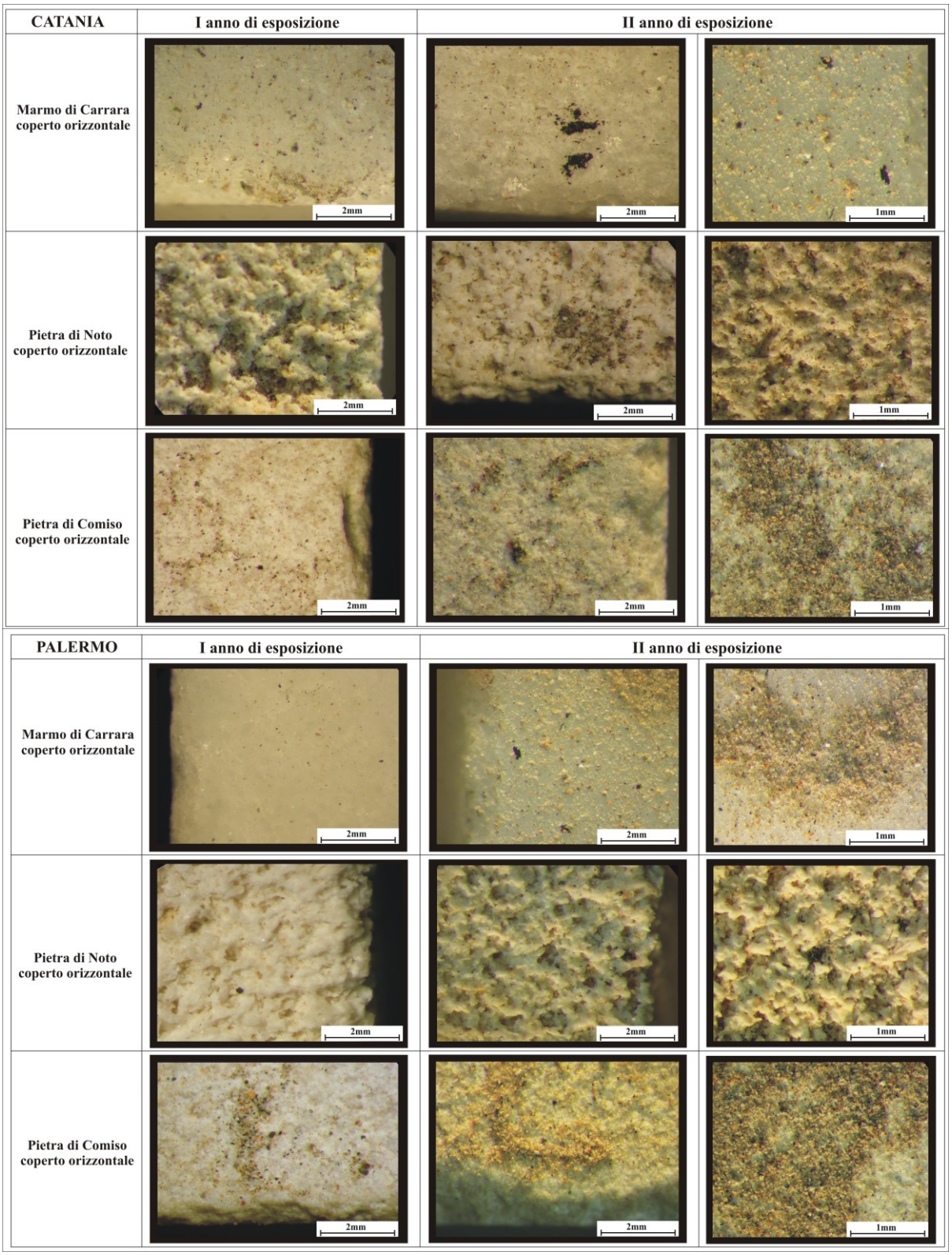

Fig. 85. Foto acquisite mediante osservazioni allo steromicroscopio dei provini (dei tre litotipi) esposti a Catania e Palermo su piano orizzontale e protetti dal dilavamento, prelevati dopo il primo e il secondo anno.

I depositi, indipendentemente dal sito di prelievo, sono formati da un insieme eterogeneo di particelle aventi forma, colorazione e dimensione variabili. In particolare, la forma è generalmente da sferica a irregolare e il colore varia dal nero al grigio al bruno – arancio. Per quanto riguarda le dimensioni, in determinati casi, alcune particelle risultano avere un diametro medio maggiore rispetto alla dimensione media del particolato depositato; questo potrebbe essere legato alle condizioni micro-ambientali quali: correnti d'aria, umidità relativa, condizioni del supporto. In generale, è stato osservato un aumento del particolato depositato tra il primo e il secondo anno nei due siti (Fig. 85). In particolare, nei provini prelevati a Catania, l'osservazione a ingrandimenti maggiori ha evidenziato un aumento considerevole, nel secondo anno di esposizione (Fig. 85), delle particelle di colore nero che mostrano forma sferica o irregolare e superficie traslucida. Ciò può essere attribuibile ad una maggiore deposizione di ceneri vulcaniche data dai numerosi eventi parossistici del vulcano Etna che hanno caratterizzato il secondo anno di esposizione. Diversamente, a Palermo è stato osservato un aumento delle particelle bruno – arancio. Tali osservazioni preliminari indicano che i siti sono caratterizzati da deposizione di particolato con caratteristiche diverse.

4.2.1.2 Provini trattati

Le osservazioni condotte sui provini trattati prelevati al termine del primo anno di esposizione in entrambi i siti hanno evidenziato che le superfici trattate, sia a basse sia ad alte grammature, mostrano una scarsa quantità di particolato depositato (Fig. 86 e 87). Diversamente, i provini trattati prelevati alla fine del secondo anno di esposizione, mostrano una discreta concentrazione di particolato depositato (Fig. 86 e 87). Va evidenziato inoltre, che i provini trattati a basse grammature, prelevati alla fine del secondo anno di esposizione, presentano un lieve ingiallimento delle superfici, probabilmente attribuibile non solo al particolato depositato, ma al anche al prodotto applicato.

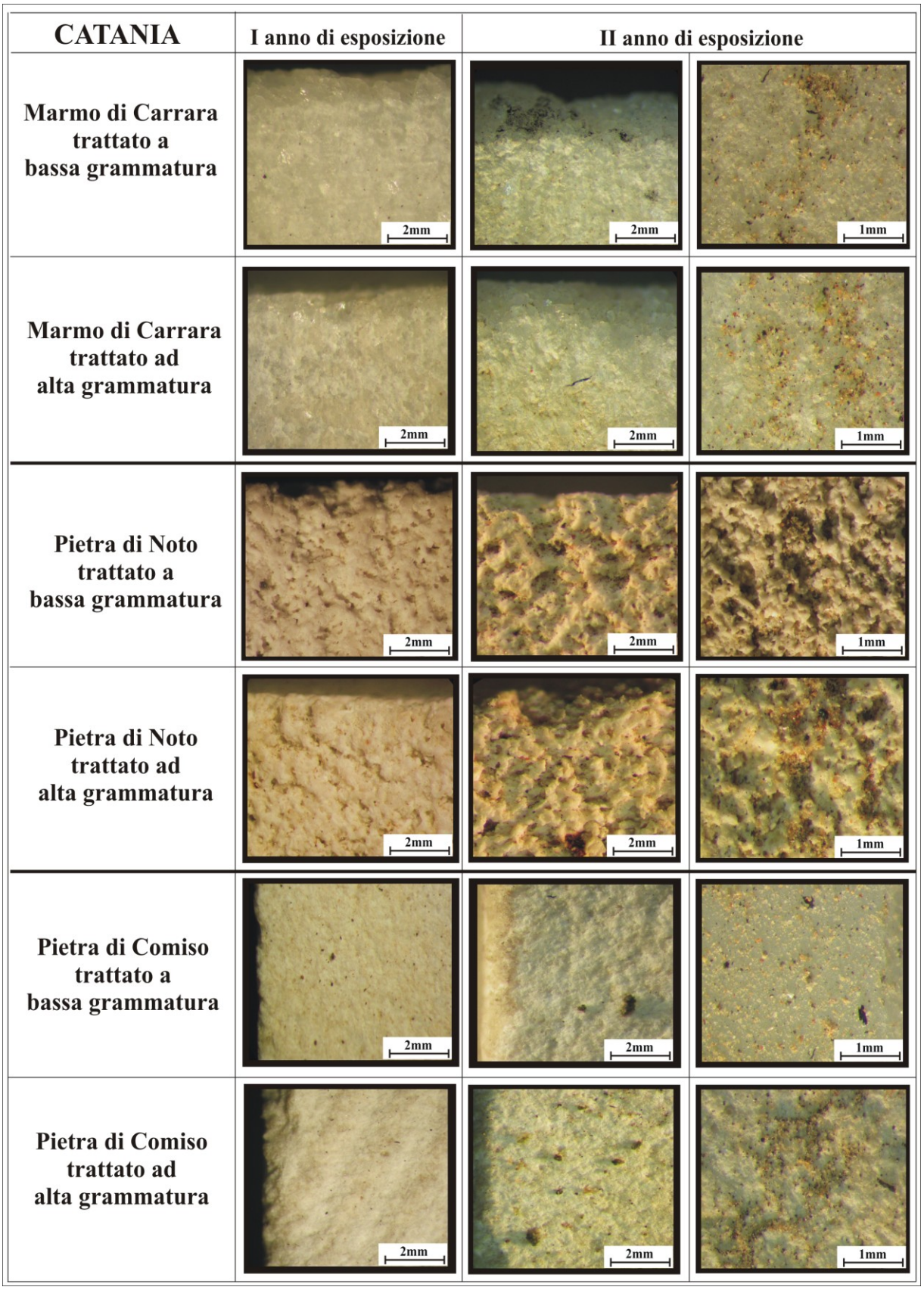

Fig. 86. Foto acquisite mediante osservazioni allo steromicroscopio dei provini (dei tre litotipi) trattati con TiO_2 ad alta e bassa grammatura, esposti a Catania su piano orizzontale e esposti al dilavamento, prelevati dopo il primo e il secondo anno.

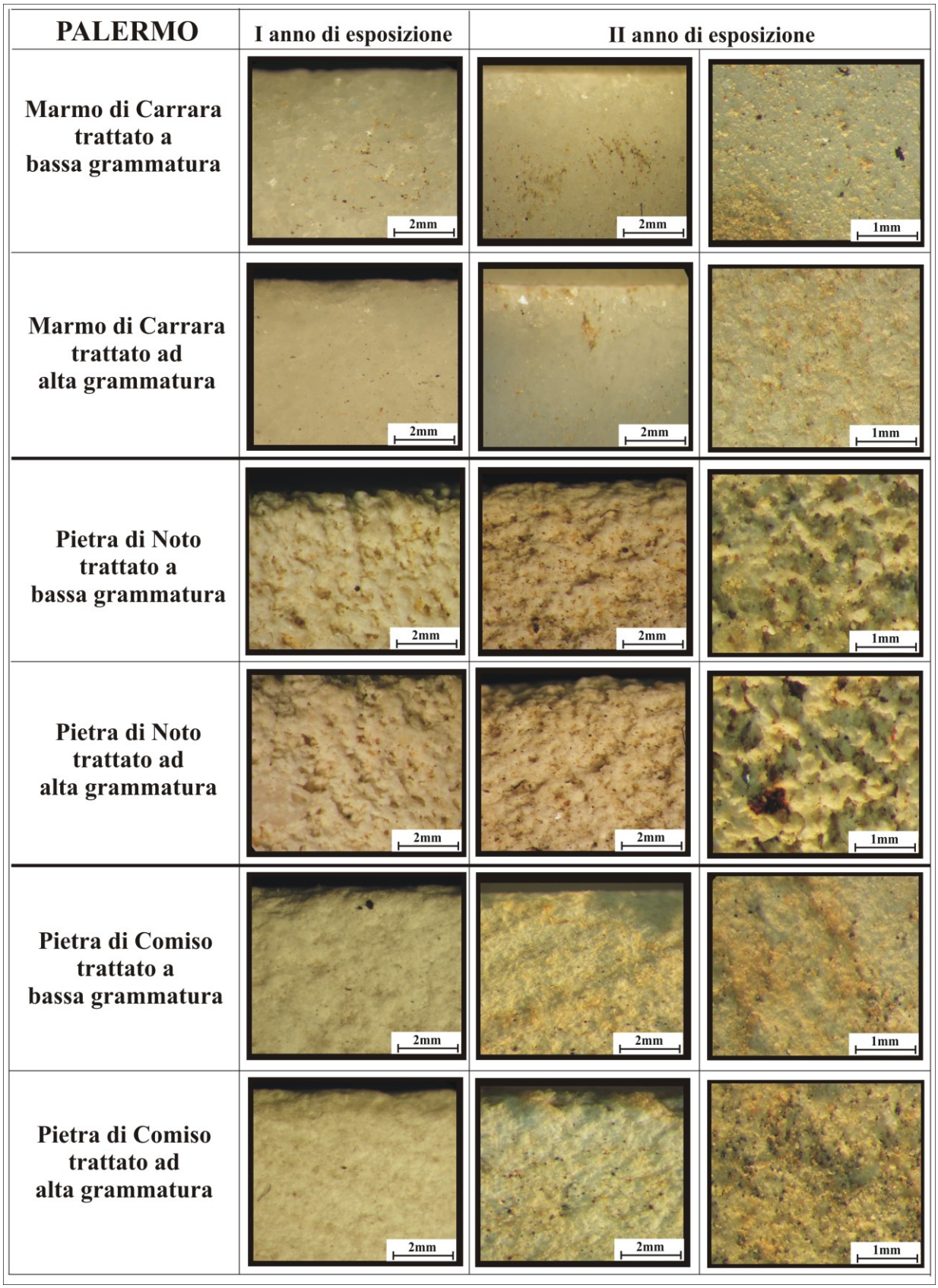

Fig. 87. Foto acquisite mediante osservazioni allo steromicroscopio dei provini (dei tre litotipi) trattati con TiO_2 ad alta e bassa grammatura, esposti a Palrmo su piano orizzontale e esposti al dilavamento, prelevati dopo il primo e il secondo anno.

4.2.2 Analisi colorimetrica

L'analisi condotta mediante spettrofotometria colorimetrica ha permesso di valutare l'alterazione cromatica dei campioni esposti mediante il calcolo, prima e dopo l'esposizione, dei valori delle coordinate cromatiche *L**, a*e b*.

4.2.2.1 Provini tal quali

I valori medi (di 5 scatti) dei parametri *L**, a*e b* determinati per i provini nei due periodi di prelievo sono riportati in APPENDICE V(pp. 219 -222). I dati acquisiti per le diverse tipologie lapidee e per i due siti sono rappresentati graficamente in Figg. 88, 89, 90, 91, 92, 93.

Le figure 88 e 89 mostrano le variazioni cromatiche registrate per i campioni di marmo di Carrara esposti a Catania e Palermo, rispettivamente. I grafici indicano che tutti i provini prelevati al termine del primo e del secondo anno di esposizione a Catania mostrano una diminuzione del parametro L* (Fig. 88), ad accezione dei provini esposti al dilavamento prelevati dopo il primo anno. I valori più significativi di diminuzione sono stati osservati per i provini protetti dal dilavamento prelevati alla fine del secondo anno. Il valore di L* decresce da 83.75 a 78.92 per il provino posto su piano orizzontale e da 80.82 a 79.52 per il provino posto su piano inclinato a 45°. Viceversa, le coordinate a* e b* tendono ad aumentare tra il primo e il secondo anno di esposizione; tuttavia, le variazioni registrate per la prima coordinata colorimetrica sono poco rilevanti. Per quanto riguarda il parametro b*, le variazioni più significative sono state rilevate per i provini posti su piano orizzontale, protetti ed esposti al dilavamento, prelevati dopo il secondo anno di esposizione, con valori che aumentano da -0.73 a 5.654 e da 0.378 a 7.354, rispettivamente.

I provini di marmo di Carrara prelevati a Palermo (Fig. 89) mostrano anch'essi una diminuzione della coordinata L* e le variazioni più rilevanti hanno rigiuardato i provini protetti dal dilavamento e prelevati al termine del secondo anno di esposizione. I valori decrescono da 82.88 a 71.45 per il provino posto su piano orizzontale e da 81.31 a 73.86 per quello posto su piano inclinato. Le coordinate cromatiche a* e b* anche in questo caso tendono ad aumentare tra il primo e il secondo anno, principalmente per il provino posto su piano orizzontale e protetto dal dilavamento in cui il parametro a* aumenta da -0.79 a 0.53, mentre il parametro b* da -0.70 a 5.05.

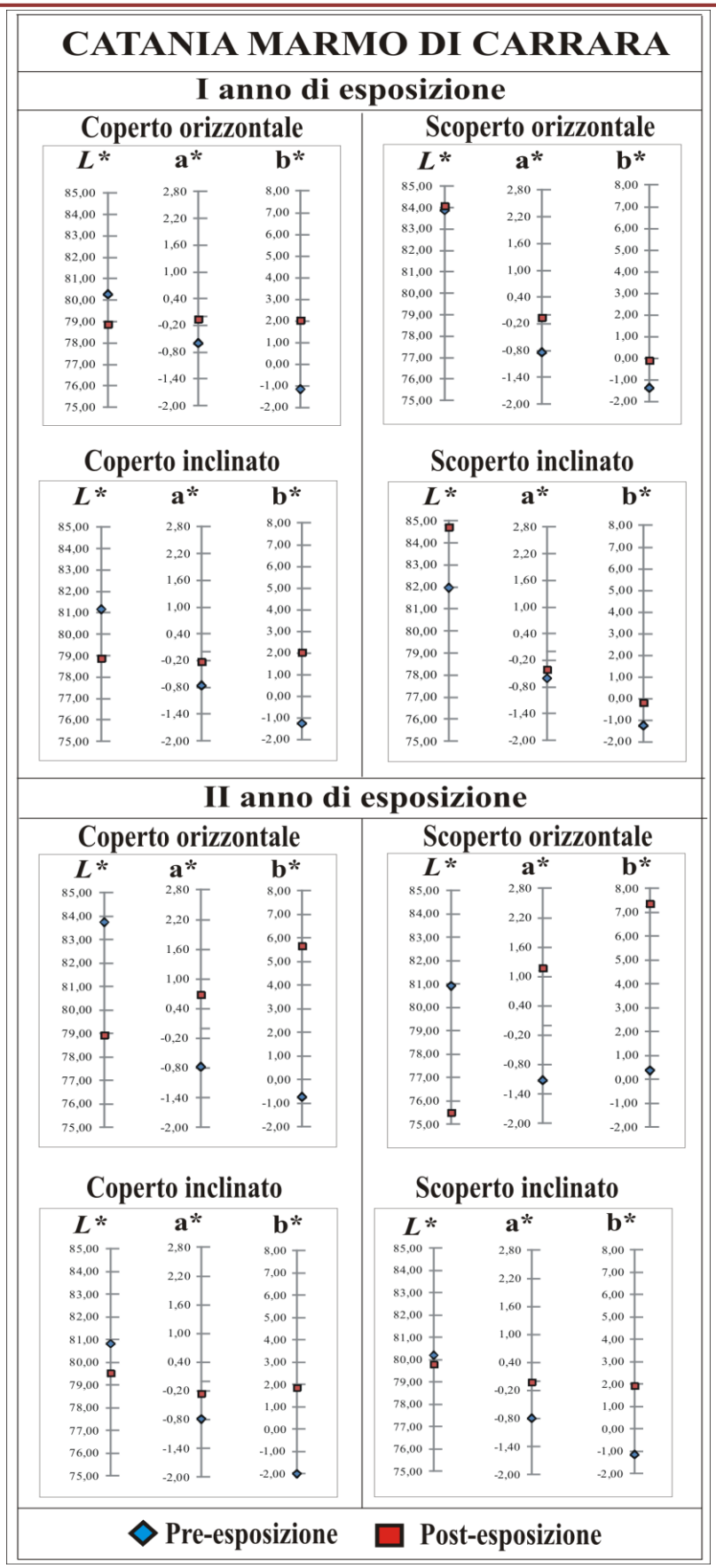

Fig. 88. Variazione dei valori medi (di 5 scatti) delle coordinate cromatiche L*, a* e b* calcolate per i provini di marmo di Carrara prelevati a Catania alla fine del primo e del secondo anno di esposizione.

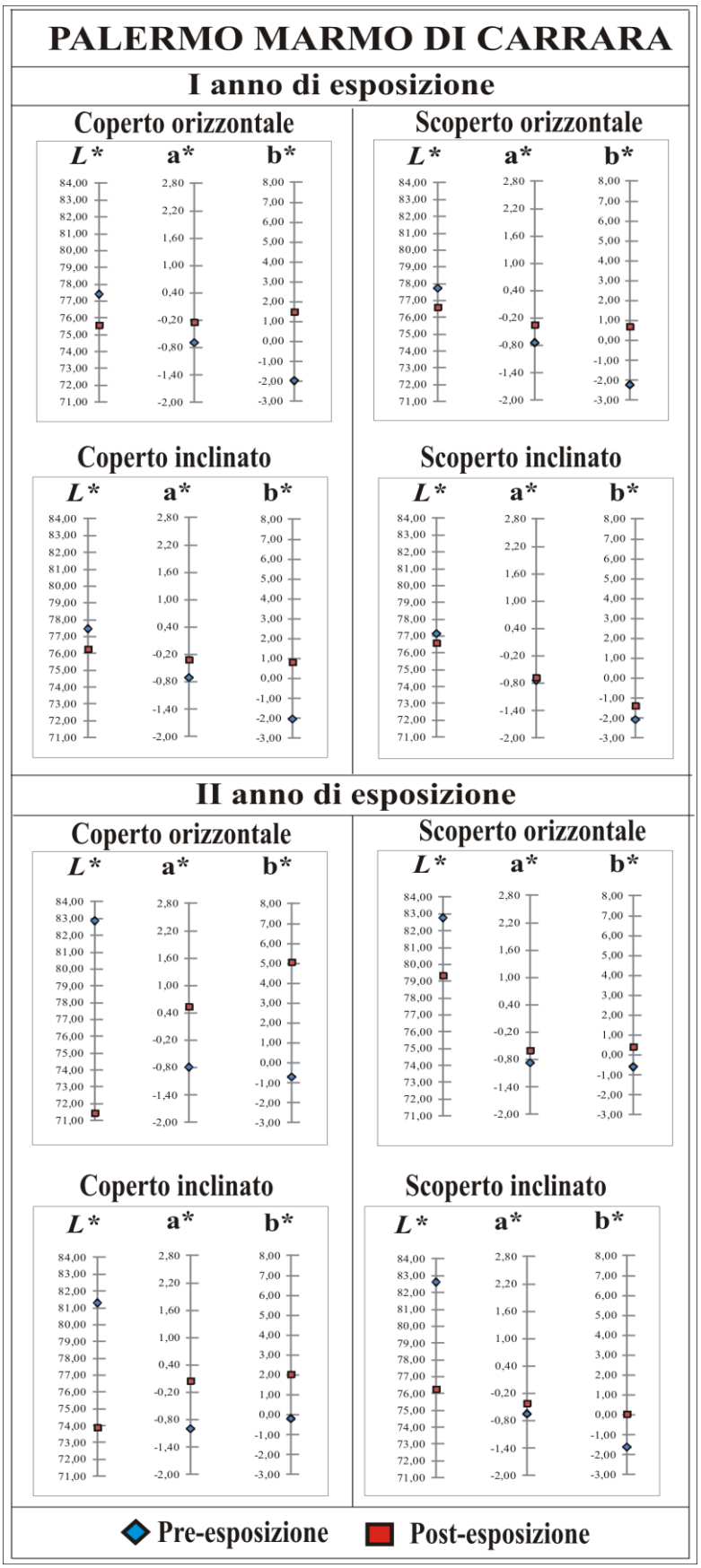

Fig. 89. Variazione dei valori medi (di 5 scatti) delle coordinate cromatiche L*, a* e b* calcolate per i provini di marmo di Carrara prelevati a Palermo alla fine del primo e del secondo anno di esposizione.

Le variazioni colorimetriche registrate per i provini di pietra di Noto prelevati a Catania sono riportate in Fig. 90. I grafici mostrano, anche per questa tipologia, un decremento dei valori di L*, nei due anni di esposizione, maggiormente evidenti nei provini prelevati alla fine del secondo anno. La diminuzione maggiore è stata osservata per il provino posto su piano orizzontale e protetto dal dilavamento con valore di L* che diminuisce da 83.72 a 72.33. Il parametro a* mostra, invece, un lieve aumento al termine del periodo di monitoraggio. Contrariamente a quanto osservato per il marmo di Carrara, la coordinata b* mostra un trend decrescente, particolarmente significativo per il provino posto su piano inclinato ed esposto al dilavamento il cui valore aumenta da 11.47 a 16.99.

La Fig. 91 mostra le variazioni colorimetriche osservate a Palermo per la pietra di Noto. Precisamente, i valori di L* decrescono in eguale misura nel primo e nel secondo anno per i provini protetti dal dilavamento. Le diminuzioni più significative sono state osservate per i provini posti su piano orizzontale con valori che decrescono da 84.65 a 76.37 per quello prelevato alla fine del primo anno, e da 83.05 a 76.37 per quello prelevato alla fine del secondo anno di esposizione. Il parametro a* per questa tipologia non mostra variazioni rilevanti tra i provini tal quali e gli stessi in seguito ad esposizione, come osservato per Catania. Il parametro b* mostra un decremento, che risulta essere maggiore per i provini protetti dal dilavamento e prelevati nel secondo anno di esposizione, particolarmente per quello posto su piano inclinato a 45°, il cui valore diminuisce da 16.27 a 12.08.

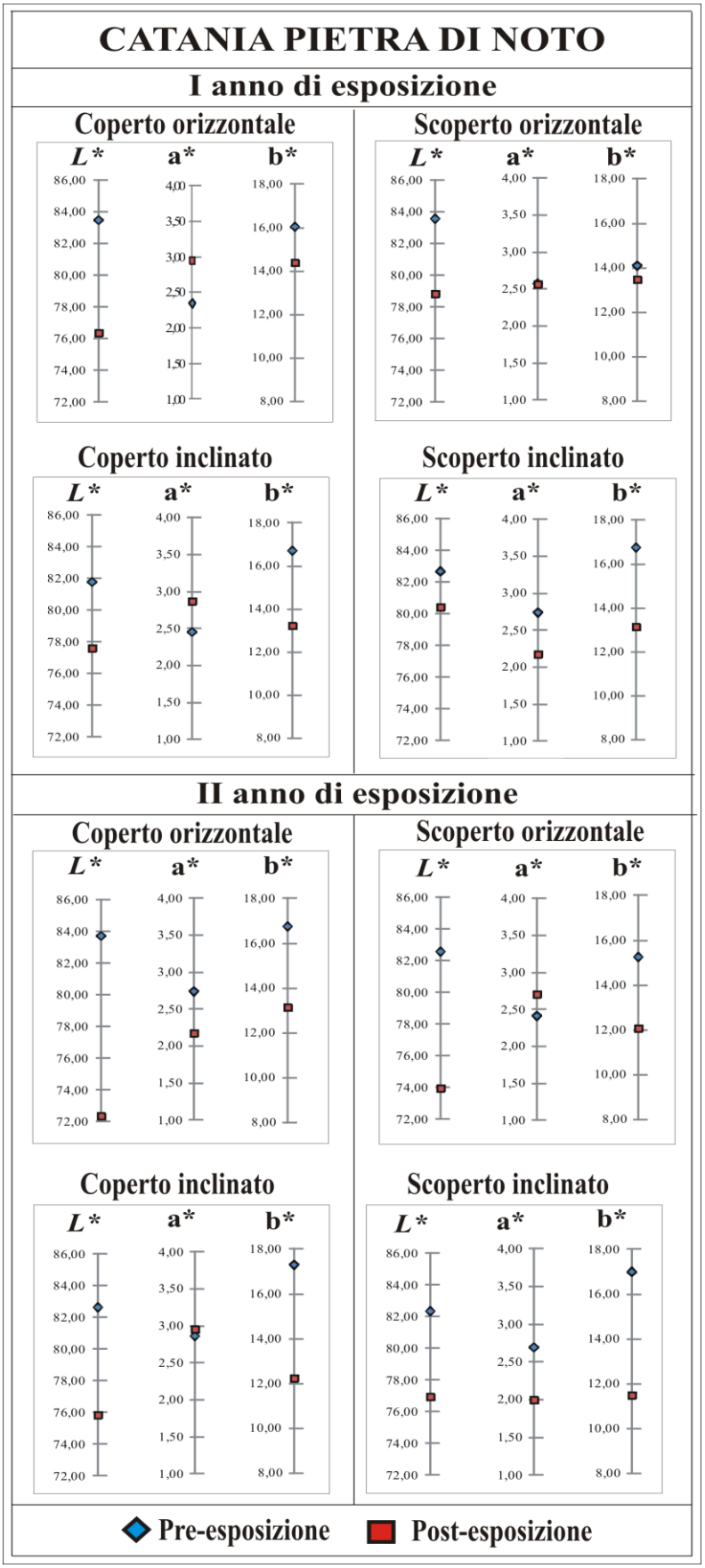

Fig. 90. Variazione dei valori medi (di 5 scatti) delle coordinate cromatiche L*, a* e b* calcolate per i provini di pietra di Noto prelevati a Catania alla fine del primo e del secondo anno di esposizione.

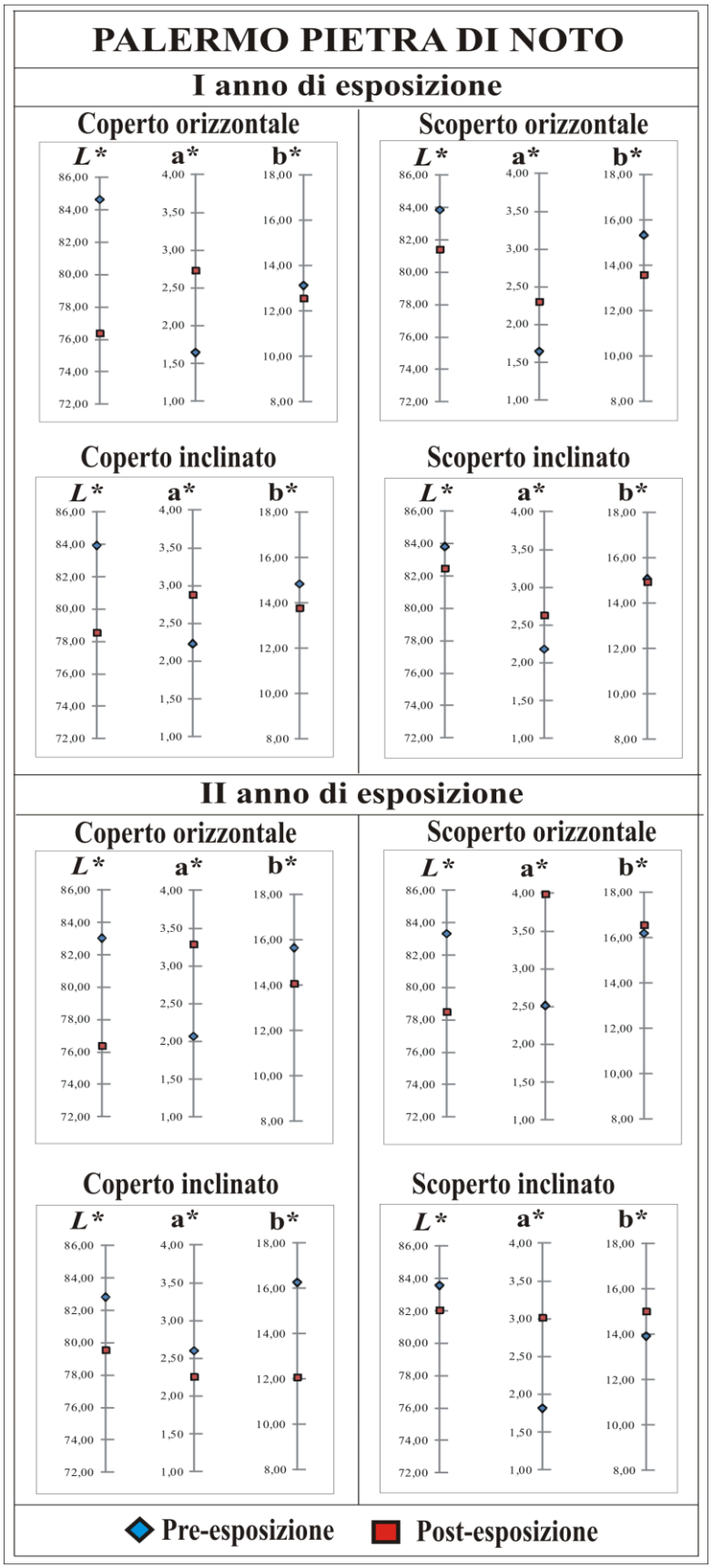

Fig. 91. Variazione dei valori medi (di 5 scatti) delle coordinate cromatiche L*, a* e b* calcolate per i provini di pietra di Noto prelevati a Palermo alla fine del primo e del secondo anno di esposizione.

I provini di pietra di Comiso prelevati a Catania (Fig. 92) mostrano un decremento della coordinata L*, i cui valori più significativi riguardano i provini prelevati dopo il secondo anno di esposizione. La diminuzione maggiore è stata osservata per il provino posto su piano orizzontale ed esposto al dilavamento con L* che passa da 83.26 a 75.03. Contrariamente a quanto osservato per la pietra di Noto, questa tipologia lapidea mostra un aumento dei parametri a* e b*, principalmente nel secondo anno di esposizione, anche se la variazione di a* è poco significativa. L'aumento di b* più rilevante è stato osservato per il provino posto su piano inclinato ed esposto a dilavamento (da 8.21 a 11.38).

Le variazioni colorimetriche dei provini esposti a Palermo sono mostrati in Fig. 93. L* subisce un decremento, principalmente nel provino posto su piano orizzontale e protetto dal dilavamento prelevato alla fine del secondo anno (L* da 85.19 a 76.53). Il parametro a* mostra un aumento considerevole nei provini esposti su piano orizzontale ed esposti al dilavamento, in entrambi gli anni di monitoraggio. L'aumento va da 1.28 a 4.75 e da 1.20 a 4.05 per i provini prelevati rispettivamente dopo il primo e il secondo anno di esposizione. La coordinata b* mostra, infine, un aumento considerevole solo nei provini prelevati dopo il secondo anno di esposizione ed, in particolare, nel provino esposto su piano orizzontale e protetto dal dilavamento (da 7.52 a 14.79).

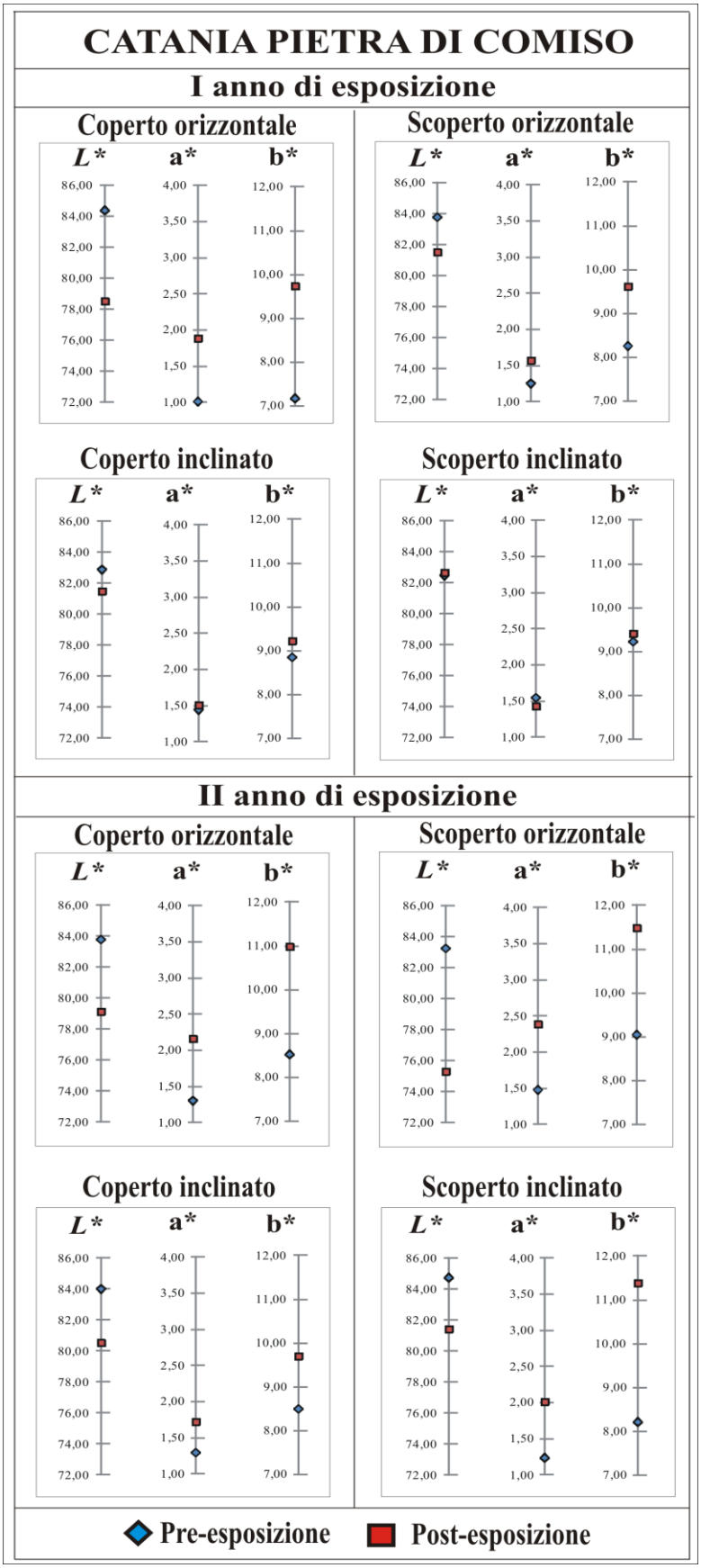

Fig. 92. Variazione dei valori medi (di 5 scatti) delle coordinate cromatiche L*, a* e b* calcolate per i provini di pietra di Comiso prelevati a Catania alla fine del primo e del secondo anno di esposizione.

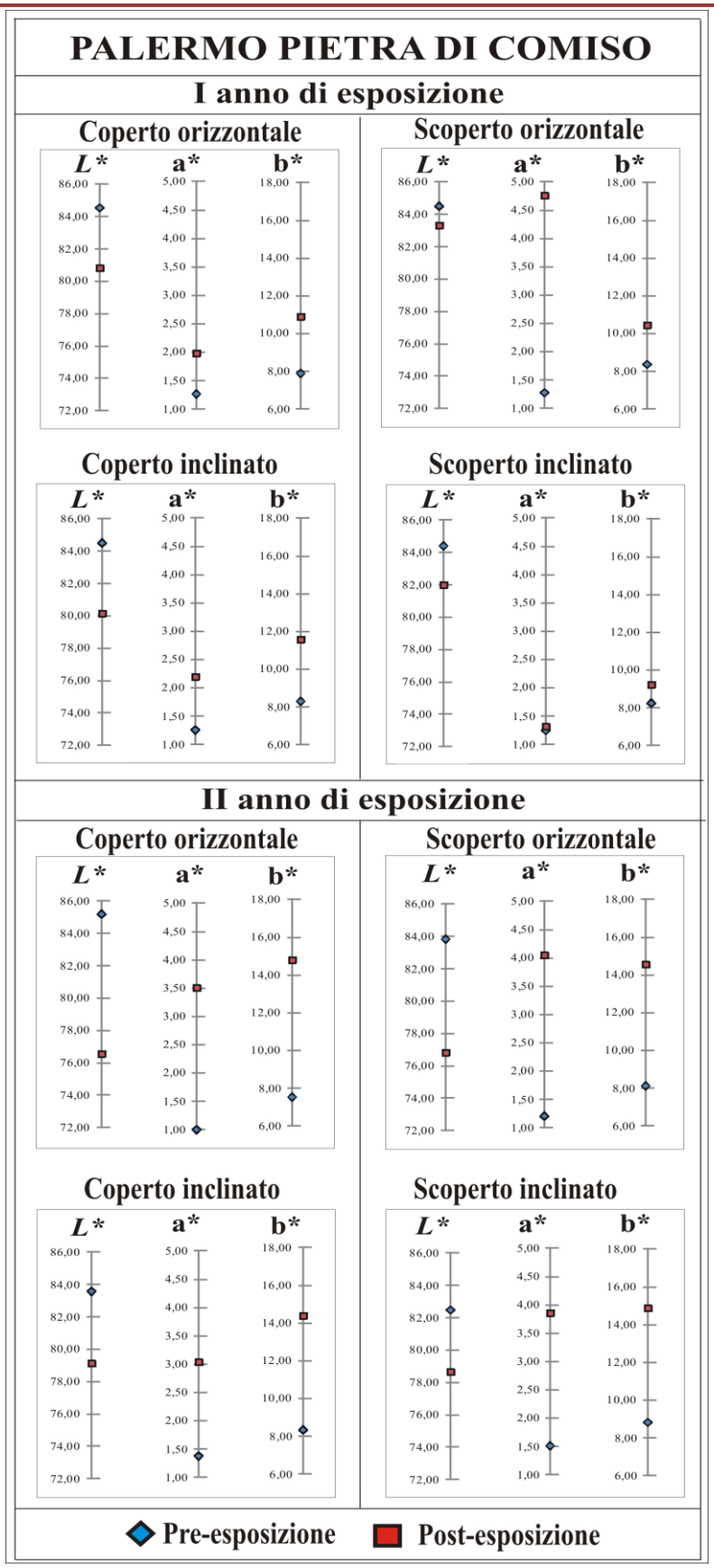

Fig. 93. Variazione dei valori medi (di 5 scatti) delle coordinate cromatiche L*, a* e b* calcolate per i provini di pietra di Comiso prelevati a Palermo alla fine del primo e del secondo anno di esposizione.

Al fine di meglio valutare e confrontare l'alterazione cromatica subita dai provini esposti nei due siti, i valori di ΔL^* e Δb^* calcolati per i due anni espositivi sono stati rappresentati graficamente in istogrammi (Fig. 94, 95 e 96). I valori di ΔL^* e Δb^*, dati dalla differenza tra i parametri nel provino tal quale e nello stesso provino esposto, rappresentano, rispettivamente, la perdita di luminosità e un ingiallimento superficiale subiti dal provino a seguito dell'esposizione. La Fig. 94, relativa ai provini di marmo di Carrara, mostra che quasi tutti i campioni, in particolare quelli posti su piano orizzontale sia protetti che esposti al dilavamento, tendono a un lento e progressivo annerimento superficiale e ad un ingiallimento tra il primo e il secondo anno di esposizione in entrambi i siti. Unica eccezione è data, come già osservato in precedenza, dai provini esposti al dilavamento prelevati dopo il primo anno a Catania, che mostrano invece una forte diminuzione dei valori di ΔL^* e Δb^*. Il maggiore annerimento osservato per i provini di Catania può essere attribuibile alla deposizione di ceneri vulcaniche, legate ai numerosi eventi parossistici del vulcano Etna nel corso del secondo anno di monitoraggio.

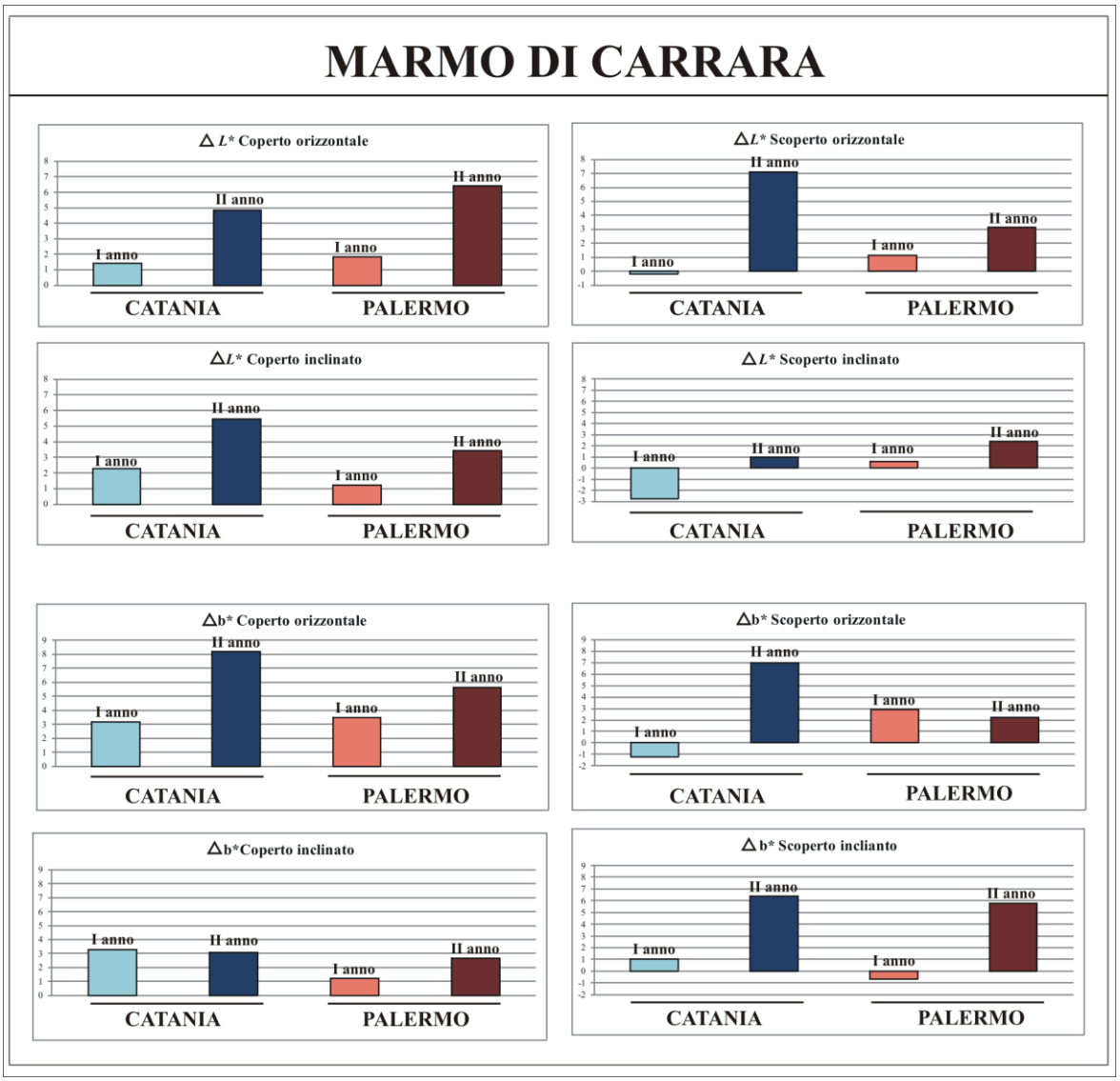

Fig. 94. Istogrammi rappresentativi delle variazioni delle coordinate Δ*L e Δb* nei provini di marmo di Carrara, esposti a Catania e Palermo, protetti ed esposti al dilavamento nel primo (I) e nel secondo (II) anno espositivo. Δ*L**= differenza tra L* del provino tal quale e L* dello stesso provino esposto; Δb*= differenza di b* nel provino tal quale e b* dello stesso provino esposto.**

Gli istogrammi relativi alla pietra di Noto, riportati in Fig. 95, indicano che questo litotipo mostra un annerimento maggiore rispetto alle altre due tipologie di materiale, principalmente nei campioni sia esposti che protetti dal dilavamento prelevati a Catania dopo il secondo anno espositivo. Ciò probabilmente è dovuto alla maggiore rugosità intrinseca del materiale che consente di trattenere con più facilità il particolato depositato. Diversamente dagli altri campioni esposti, questa roccia calcarea mostra una diminuzione della coordinata cromatica b* sia nel primo che nel secondo anno di esposizione a Catania.

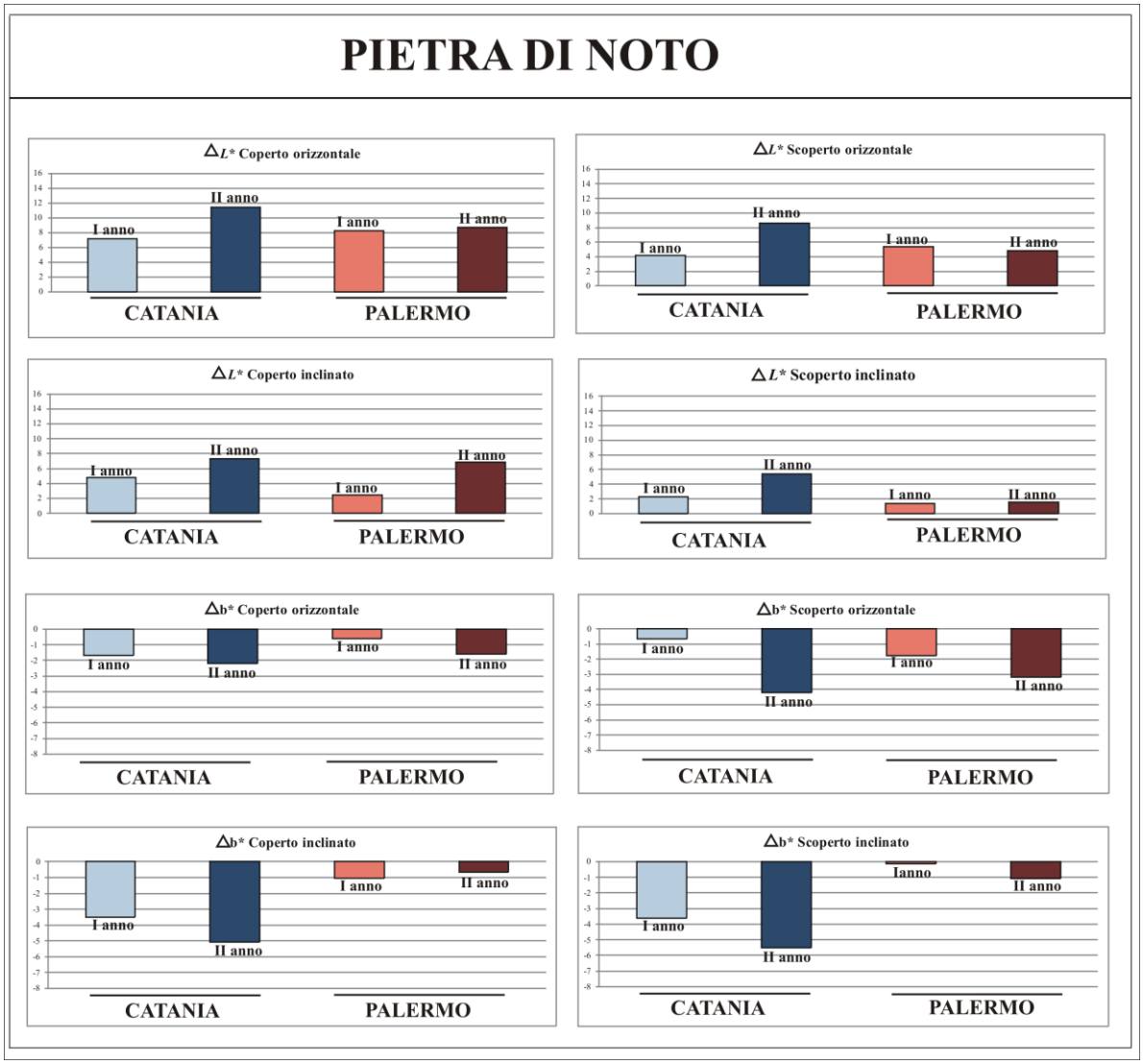

Fig. 95. Istogrammi rappresentativi delle variazioni delle coordinate Δ*L e Δb* nei provini di pietra di Noto, esposti a Catania e Palermo, protetti ed esposti al dilavamento nel primo (I) e nel secondo (II) anno espositivo. Δ*L**= differenza tra L* del provino tal quale e L* dello stesso provino esposto; Δb*= differenza di b* nel provino tal quale e b* dello stesso provino esposto.**

Per quando riguarda i provini di pietra di Comiso, gli istogrammi riportati in Fig. 96 mostrano un significativo annerimento e ingiallimento tra il primo e il secondo anno di esposizione, con valori confrontabili in entrambi i siti. I dati più rilevanti in termini di annerimento sono stati ottenuti principalmente per i provini esposti su piano orizzontale sia esposti che protetti al dilavamento.

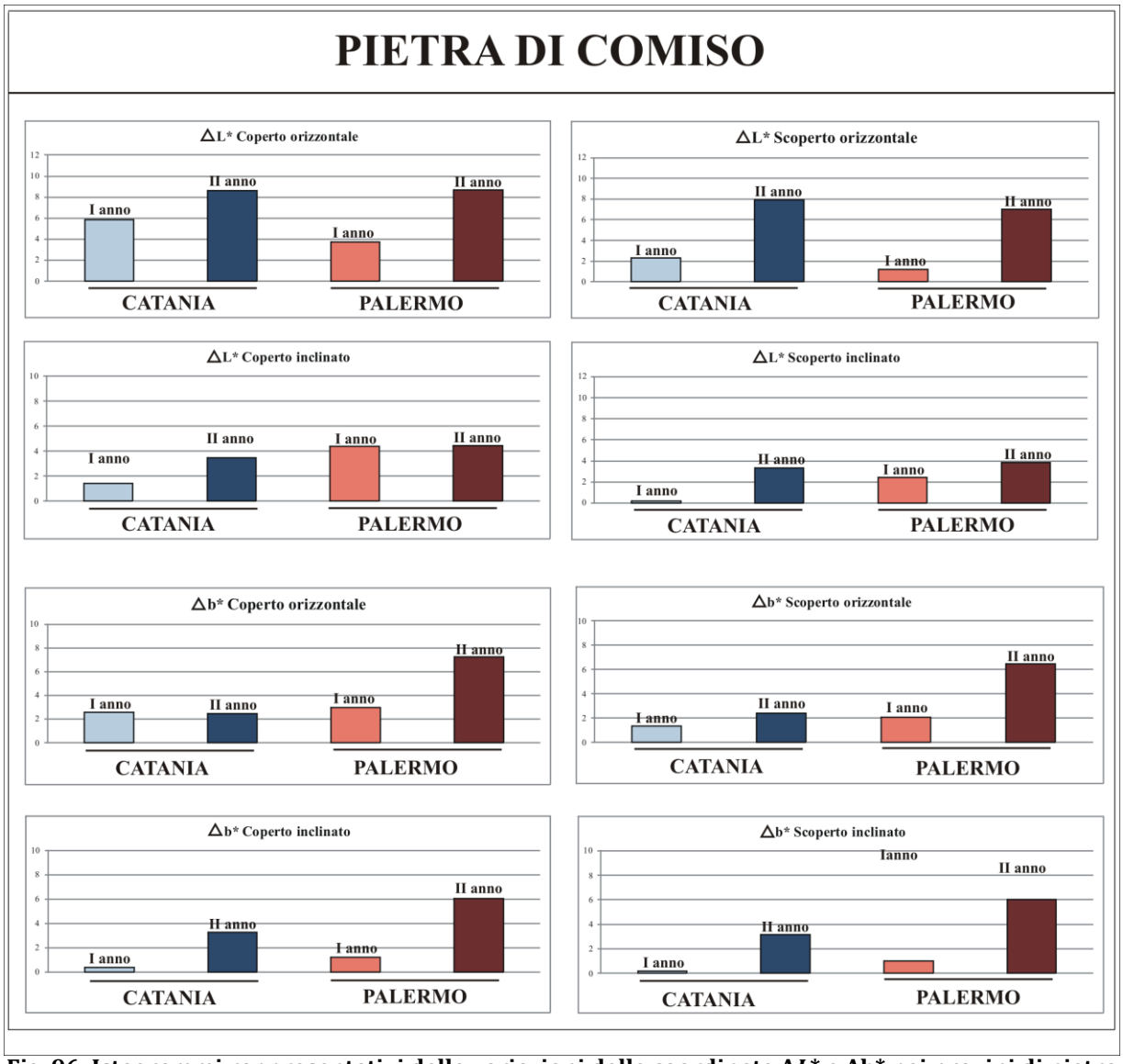

Fig. 96. Istogrammi rappresentativi delle variazioni delle coordinate Δ*L e Δb* nei provini di pietra di Comiso, esposti a Catania e Palermo, protetti ed esposti al dilavamento nel primo (I) e nel secondo (II) anno espositivo. Δ*L**= differenza tra L* del provino tal quale e L* dello stesso provino esposto; Δb*= differenza di b* nel provino tal quale e b* dello stesso provino esposto.**

4.2.2.2 Provini trattati

Anche per i provini trattati con il FBLE 200 sono state eseguite indagini colorimetriche al termine dei due anni di esposizione, in entrambi i siti. I valori medi dei parametri *L**, a*e b* misurati prima e dopo l'esposizione nei due anni di monitoraggio sono riportati in Appendice V(p. 223).

Negli istogrammi di Figg. 97, 98 e 99 si riportano i valori di ΔL* e Δb* calcolati al termine del primo e secondo anno di monitoraggio per le tre tipologie di materiale (trattate ad alta e bassa grammatura) nei due siti di esposizione al fine di valutare il potere autopulente del prodotto applicato. I provini di marmo di Carrara presentano, in entrambi i siti, un lieve annerimento e ingiallimento delle superfici nel corso dei due anni di esposizione (Fig. 97). I provini che hanno mostrato una buona capacità di potere autopulente sono quelli prelevati al termine del primo anno e trattati ad alte grammature (cfr. con provini tal quali in Fig. 97).

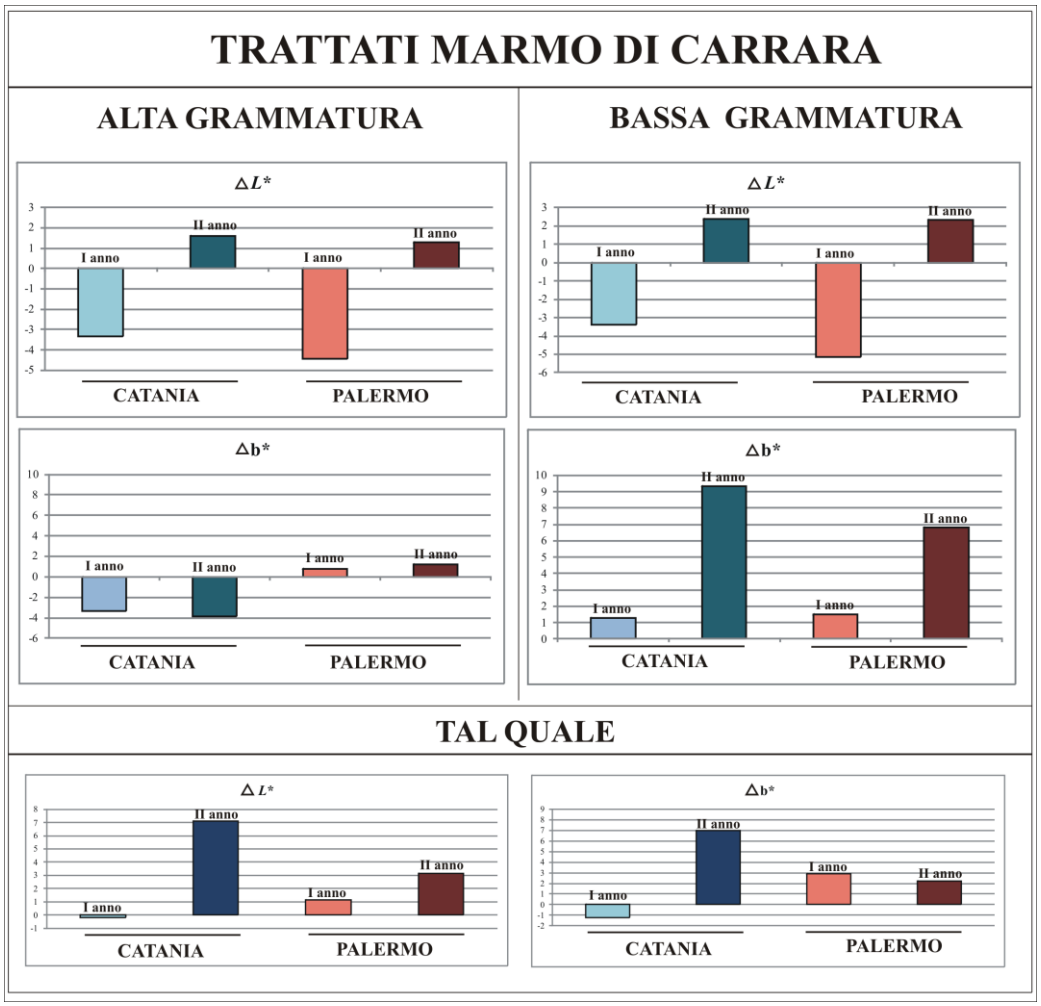

Fig. 97. Istogrammi rappresentativi delle variazioni delle coordinate Δ*L e Δb* dei provini di Marmo di Carrara trattati a bassa e ad alta grammatura e di un provino tal quale esposto alla stesse condizioni, esposti a Catania e Palermo, esposti al dilavamento nel primo (I) e nel secondo (II) anno espositivo. Δ*L**= differenza tra L* del provino tal quale e L* dello stesso provino esposto; Δb*= differenza di b* nel provino tal quale e b* dello stesso provino esposto.**

I risultati ottenuti per i provini di pietra di Noto mostrano che il formulato applicato ha un discreto potere autopulente, dal momento che i valori di ΔL* risultano essere inferiori

se paragonati al tal quale (Fig. 98). I risultati più significativi sono stati osservati per i provini trattati ad alte grammature prelevati a Catania (Fig. 98).

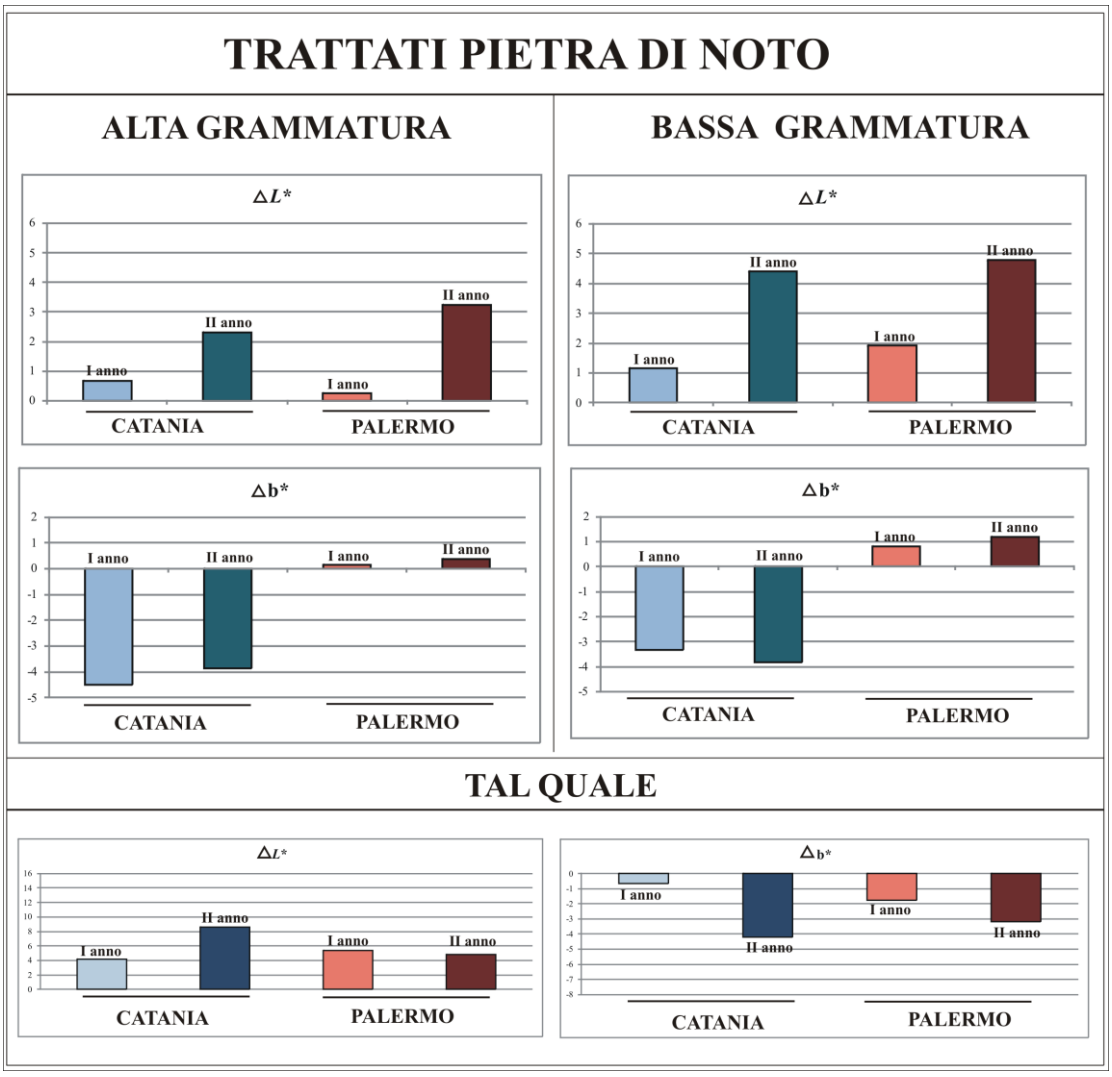

Fig. 98. Istogrammi rappresentativi delle variazioni delle coordinate Δ*L e Δb* dei provini di pietra di Noto trattati a bassa e ad alta grammatura e di un provino tal quale esposto alla stesse condizioni, esposti a Catania e Palermo, esposti al dilavamento nel primo (I) e nel secondo (II) anno espositivo. Δ*L**= differenza tra L* del provino tal quale e L* dello stesso provino esposto; Δb*= differenza di b* nel provino tal quale e b* dello stesso provino esposto.**

Per quanto riguarda la pietra di Comiso, quasi tutti i provini esposti a Catania e a Palermo mostrano un moderato annerimento e ingiallimento (ad eccezione di quelli prelevati alla fine del secondo anno a Palermo che mostrano un brusco ingiallimento) rispetto ai provini tal quali esposti alle medesime condizioni (Fig. 99). Il formulato sembra agire bene nella sua funzione autopulente principalmente nei provini trattati a bassa grammatura.

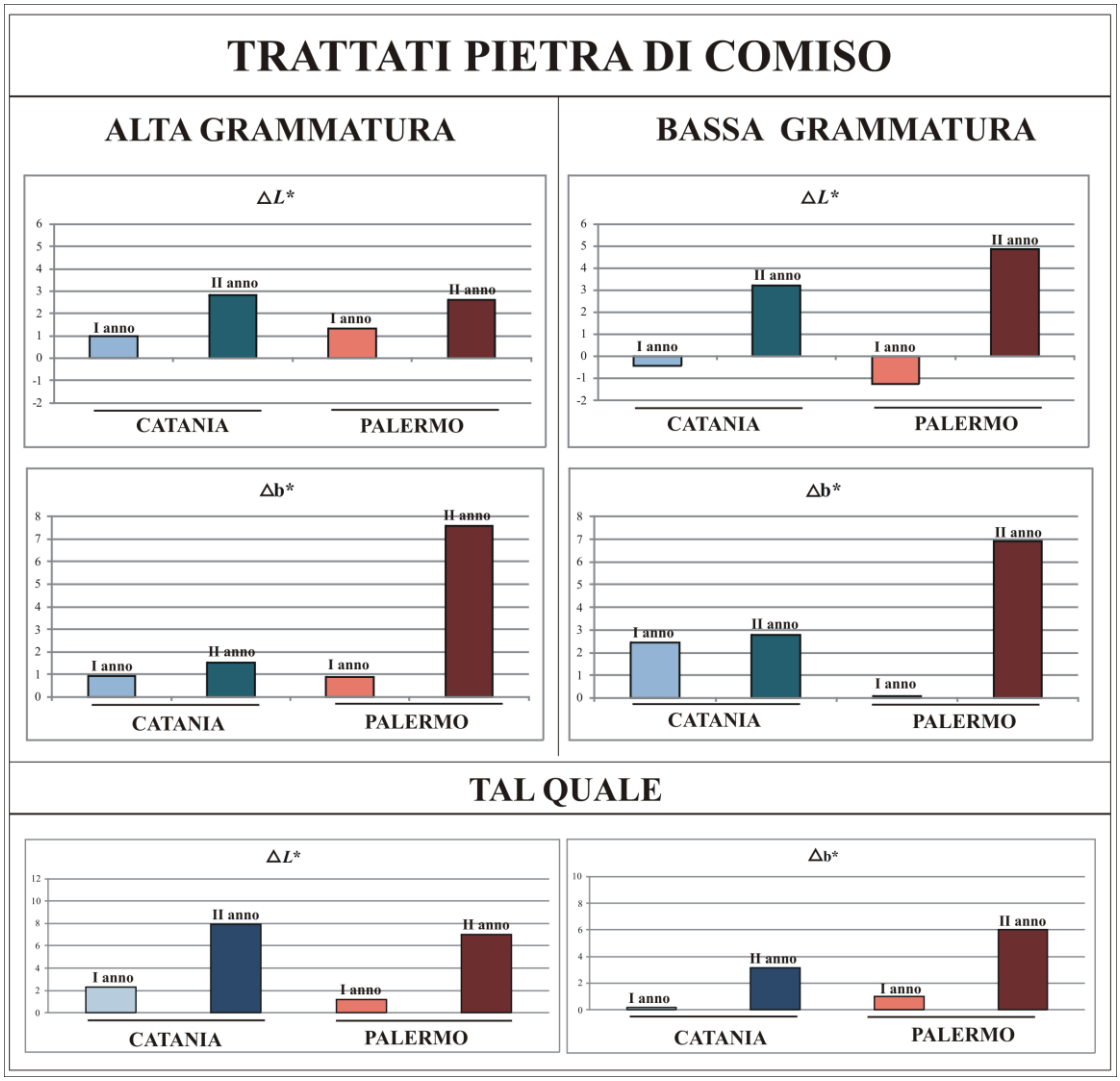

Fig. 99. Istogrammi rappresentativi delle variazioni delle coordinate Δ*L e Δb* dei provini di pietra di Comiso trattati a bassa e ad alta grammatura e di un provino tal quale esposto alla stesse condizioni, esposti a Catania e Palermo, esposti al dilavamento nel primo (I) e nel secondo (II) anno espositivo. Δ*L**= differenza tra L* del provino tal quale e L* dello stesso provino esposto; Δb*= differenza di b* nel provino tal quale e b* dello stesso provino esposto.**

4.2.3 Analisi in cromatografia ionica

Le analisi in cromatografia ionica sono state eseguite al fine di valutare l'eventuale presenza, nei provini esaminati, di sali solubili attraverso la determinazione di specie ioniche disciolte in soluzione acquosa (solfati, nitrati, nitriti, cloruri, sodio, potassio, calcio e magnesio). La presenza di specie solubili nei campioni può essere dovuta alla disgregazione chimica o biologica dei materiali costitutivi o alla deposizione per via umida o secca degli inquinanti gassosi e aerosol. In questo lavoro di ricerca sono state esaminate nello specifico le tre specie ioniche più significative nei processi di degrado, ossia solfati, nitrati e cloruri. I solfati possono provenire sia da sorgenti naturali (ad

esempio vulcani) che antropiche, come attività industriale, traffico e riscaldamento domestico, mentre i nitrati possono essere di origine biologica o provenire da decomposizione organica o da traffico veicolare; i cloruri provengono principalmente da deposizione di aerosol marino e da attività industriale.

I dati ottenuti mediante cromatografia (APPENDICE VI, pp. 227-232) ionica sono stati normalizzati (APPENDICE VI, pp. 233-235) al fine di ottenere un valore indicativo della deposizione in ppm/cm^2, e i risultati sono stati rappresentati graficamente mediante istogrammi.

4.2.3.1 Provini tal quali

L'analisi cromatografica dei provini di marmo di Carrara prelevati alla fine del primo anno di esposizione in entrambi i siti (Fig. 100), evidenzia basse concentrazioni (in ppm/cm^2) di solfati e cloruri, mentre i nitrati, nei provini di Catania, presentano tenori elevati soprattutto nei campioni protetti dal dilavamento. La rilevante presenza di tale specie ionica potrebbe dipendere dal fatto che i sali dell'acido nitrico sono altamente solubili in acqua e, di conseguenza, sono riscontrabili prevalentemente in aree geografiche caratterizzate da climi secchi. Infatti, nel corso del primo anno di esposizione a Catania (luglio 2011 – luglio 2012) le precipitazioni sono state scarse e le temperature elevate; diversamente, a Palermo, nello stesso periodo, le precipitazioni sono state mediamente abbondanti e le temperature miti. Tuttavia, non è da escludere una possibile origine dei nitrati anche da contaminazione biologica (Mansch et al.,1998). Infatti, il nitrato di sodio, che è il composto dell'azoto più diffuso sulla terra, può essere presente anche in depositi di origine biologica (quale il guano degli uccelli) oppure usato dai vegetali per sintetizzare gli elementi fondamentali per la loro crescita in presenza della luce solare.

I dati cromatografici ottenuti dall'analisi dei provini prelevati al termine del secondo anno espositivo hanno mostrato un considerevole aumento degli ioni solfato nei campioni protetti ed esposti al dilavamento, principalmente a Palermo ma anche a Catania. Ciò è probabilmente dovuto all'intenso traffico veicolare che caratterizza entrambi i siti espositivi. L'aumento maggiore riscontrato a Palermo può essere imputato al maggiore afflusso di veicoli, compresi i numerosi autobus che transitano sotto la terrazza in cui sono esposti i provini.

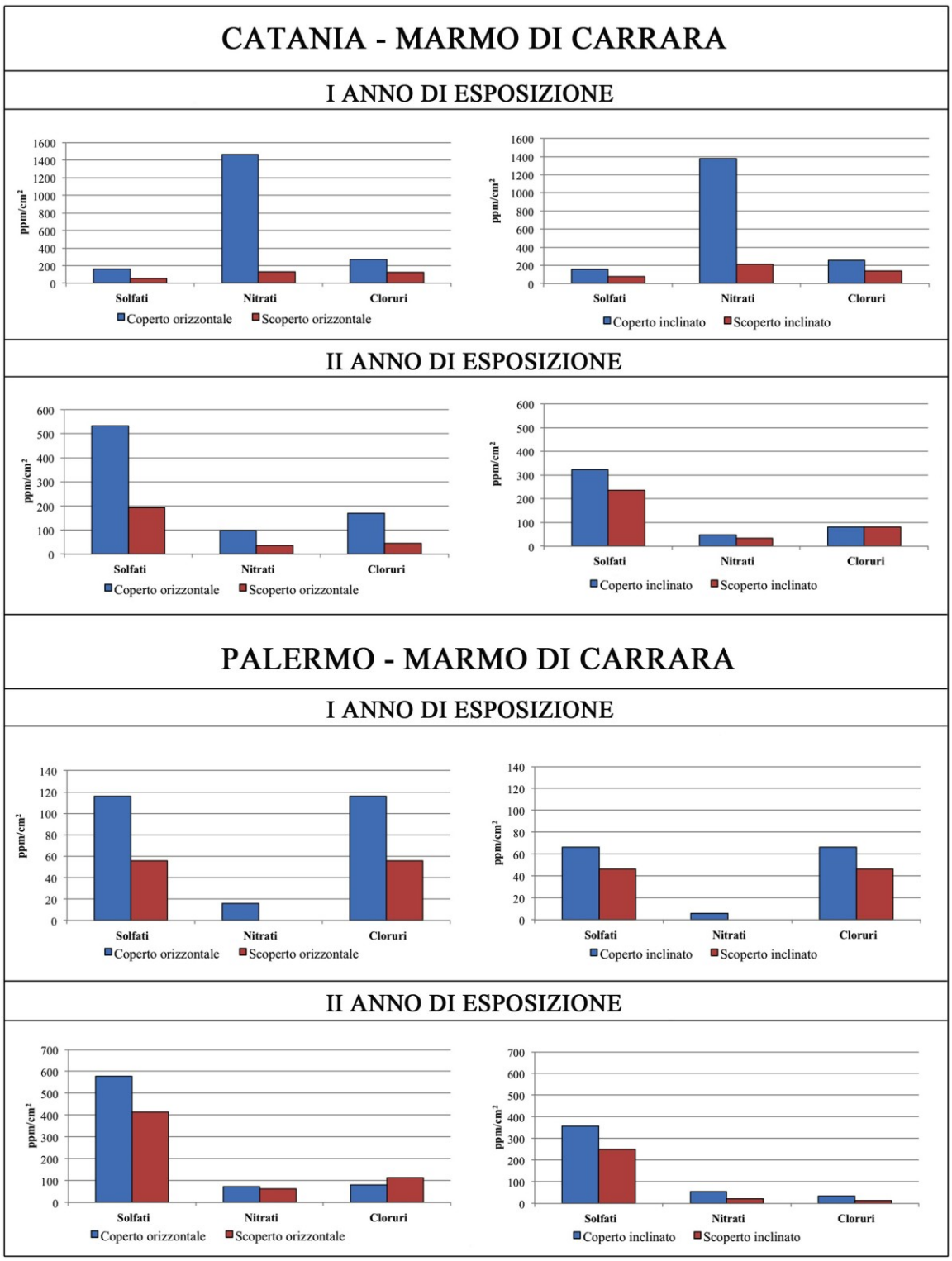

Fig. 100. Istogrammi mostranti le concentrazioni (ppm/cm²) di solfati, nitrati e cloruri rilevate, dopo il I e II anno, nei provini di marmo di Carrara esposti a Catania e a Palermo su piano sia orizzontale che inclinato a 45°, esposti e protetti dal dilavamento.

Per quanto concerne i provini di pietra di Noto, i risultati ottenuti dall'analisi in cromatografia ionica al termine del primo anno di esposizione mostrano che, in entrambi i siti, le concentrazioni delle tre specie ioniche considerate sono molto basse e i

risultati più rilevanti hanno riguardato i provini protetti dal dilavamento (Fig. 101). I dati cromatografici acquisiti al termine del secondo anno espositivo mostrano, invece, un considerevole aumento dei solfati (soprattutto a Palermo e particolarmente nei provini protetti dal dilavamento), che raggiungono tenori ben superiori rispetto alle altre tipologie lapidee analizzate. Le concentrazioni di ioni cloruro raddoppiano a Catania tra il primo e il secondo anno, specialmente nei provini esposti a dilavamento. Ciò è riconducibile ad una maggiore influenza a Catania dell'aerosol marino nella deposizione di tale specie ionica.

Anche per i provini di pietra di Comiso, i risultati cromatografici ottenuti al termine del primo anno, in entrambi i siti, mostrano, anche per questo litotipo, basse concentrazioni di solfati, nitrati e cloruri sia nei provini esposti che in quelli protetti dal dilavamento (Fig. 102). Nel corso del secondo anno espositivo, invece, i tenori tendono ad aumentare significativamente per tutte e tre le specie ioniche e principalmente per i solfati. Le quantità più significative di quest'ultima specie ionica riguardano i provini protetti dal dilavamento esposti a Palermo (Fig. 102).

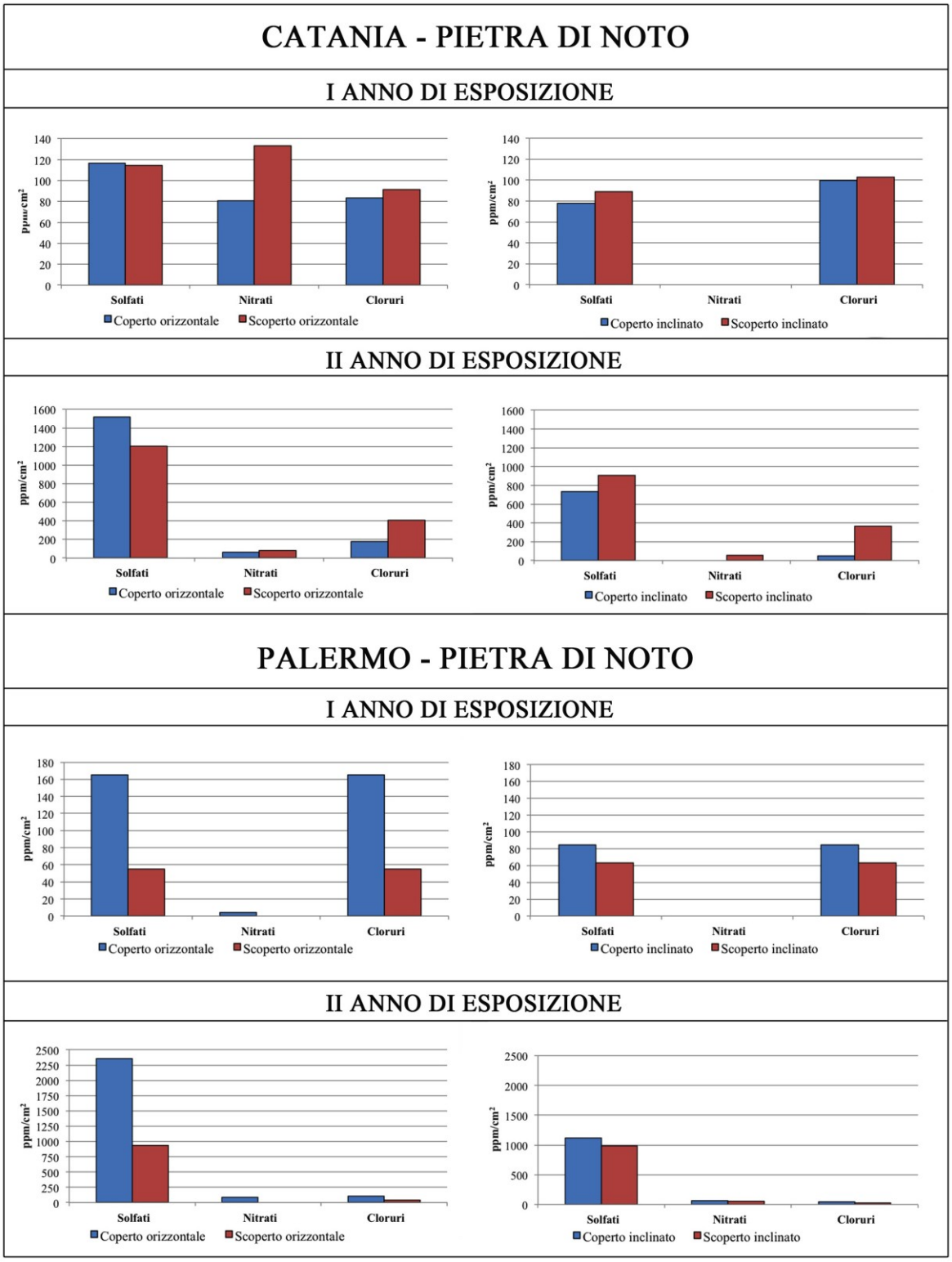

Fig. 101. Istogrammi mostranti le concentrazioni (ppm/cm²) di solfati, nitrati e cloruri rilevate, dopo il I e II anno, nei provini di pietra di Noto esposti a Catania e a Palermo su piano sia orizzontale che inclinato a 45°, esposti e protetti dal dilavamento.

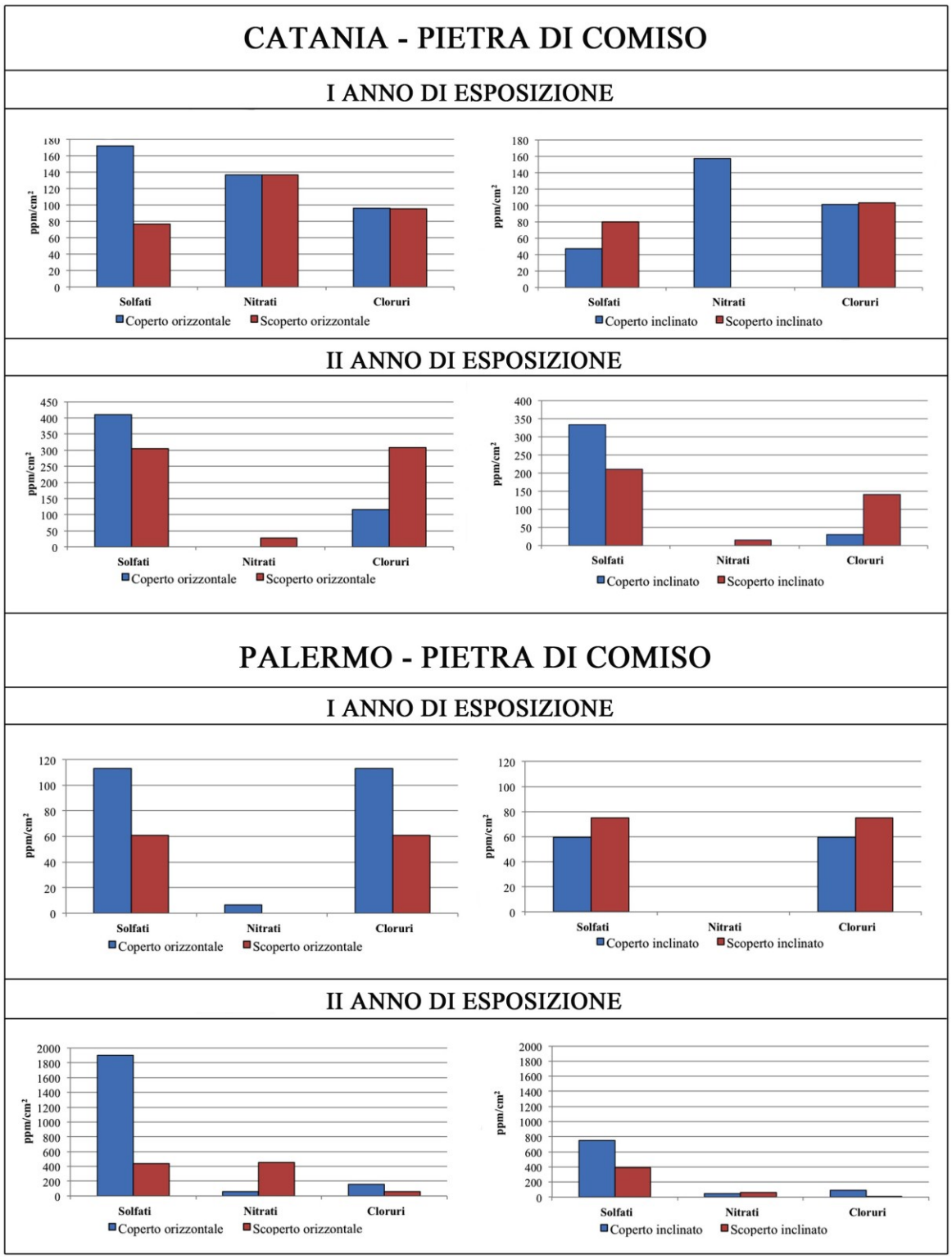

Fig. 102. Istogrammi mostranti le concentrazioni (ppm/cm²) di solfati, nitrati e cloruri rilevate, dopo il I e II anno, nei provini di pietra di Comiso esposti a Catania e a Palermo su piano sia orizzontale che inclinato a 45°, esposti e protetti dal dilavamento.

4.2.3.2 Provini trattati

Per quanto riguarda i provini trattati con biossido di titanio, i risultati ottenuti dall'analisi cromatografica evidenziano come nei campioni di marmo di Carrara il formulato sembri mostrare un'ottima efficacia solo nel primo anno espositivo, in entrambi i siti. Infatti, le concentrazioni delle tre specie ioniche considerate risultano basse quando poste a confronto con i dati ottenuti dai provini tal quali ed esposti alle medesime condizioni (Fig. 103). Viceversa, i dati ottenuti al termine del secondo anno mostrano che il formulato non esplica più la sua funzione autopulente, andando probabilmente a catalizzare i processi di deposizione.

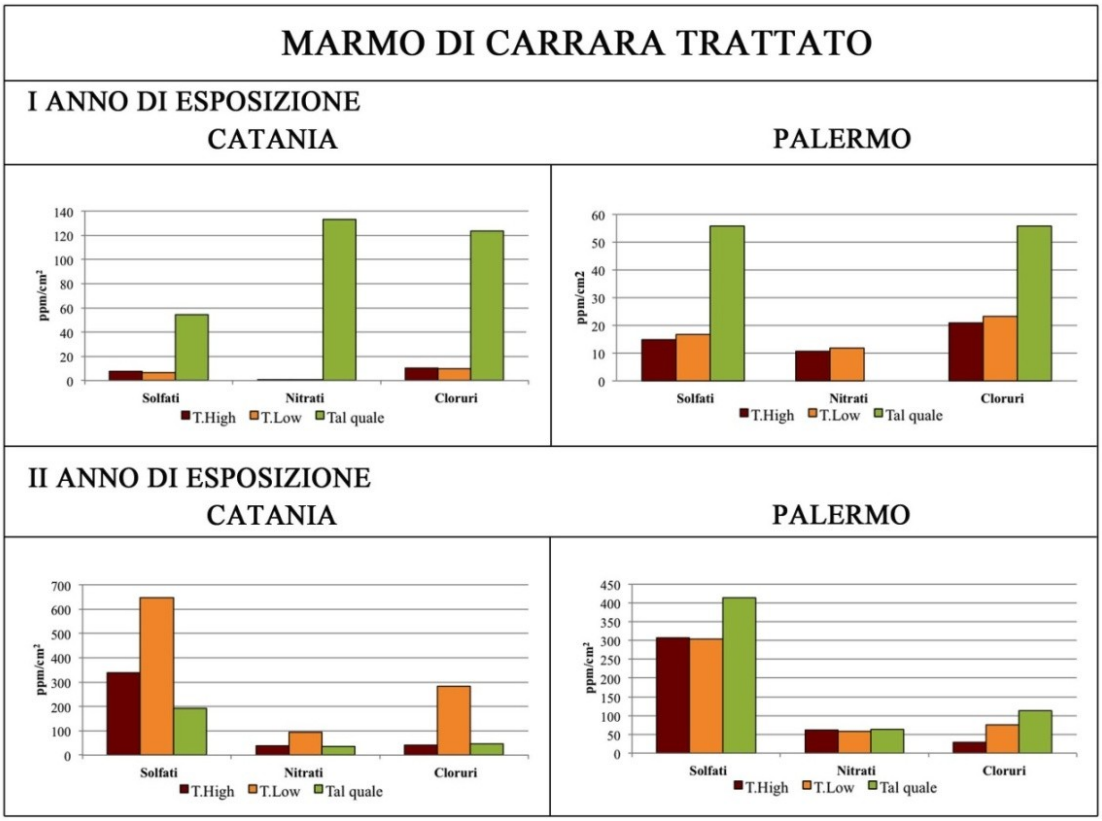

Fig. 103. Istogrammi mostranti le concentrazioni (ppm/cm²) di solfati, nitrati e cloruri rilevate, dopo il I e il II anno di esposizione a Catania e a Palermo, nei provini di marmo di Carrara esposti al dilavamento e trattati con materiali nano-strutturati sia a bassa (T.Low) che ad alta grammatura (T.High) e di un provino tal quale esposto alle stesse condizioni.

Per quanto riguarda, infine, i provini trattati di calcare di Noto e Comiso (Fig. 104 e 105), i dati ottenuti mostrano già dal primo anno e, successivamente, anche nel secondo anno espositivo una risposta negativa del formulato, in entrambi i siti considerati. Infatti, le concentrazioni di solfati, nitrati e cloruri risultano essere molto elevate quando poste a confronto con quelle dei provini tal quali sposti nelle medesime condizioni.

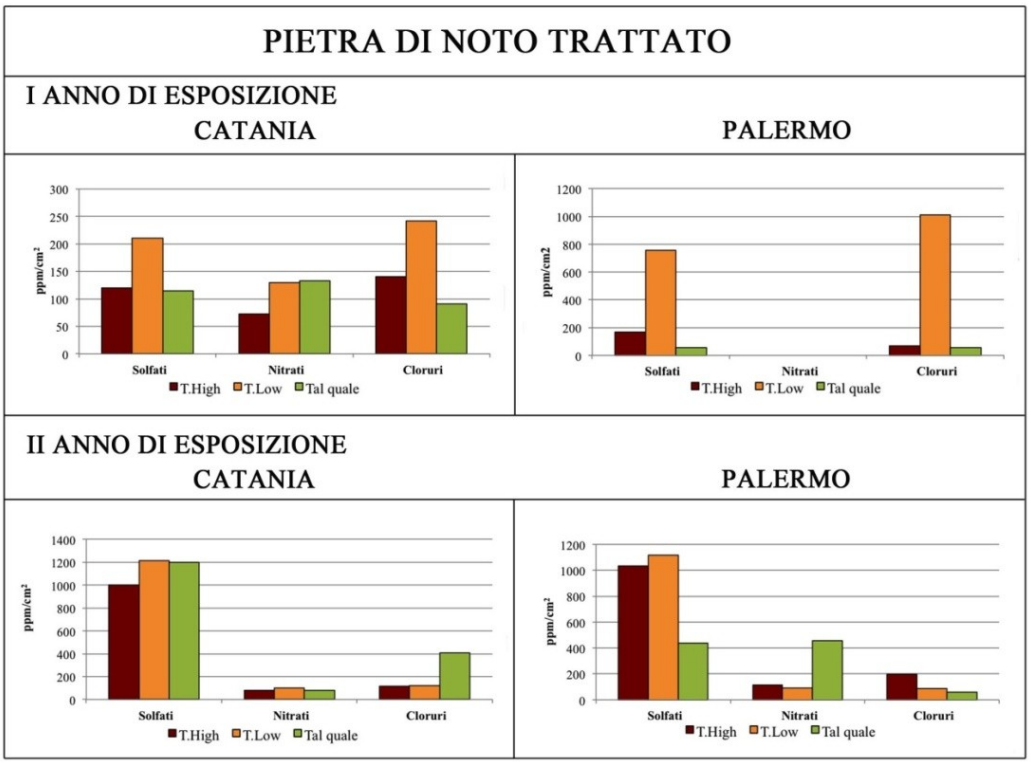

Fig. 104. Istogrammi mostranti le concentrazioni (ppm/cm²) di solfati, nitrati e cloruri rilevate, dopo il I e il II anno di esposizione a Catania e a Palermo, nei provini di pietra di Noto esposti al dilavamento e trattati con materiali nano-strutturati sia a bassa (T.Low) che ad alta grammatura (T.High) e di un provino tal quale esposto alle stesse condizioni.

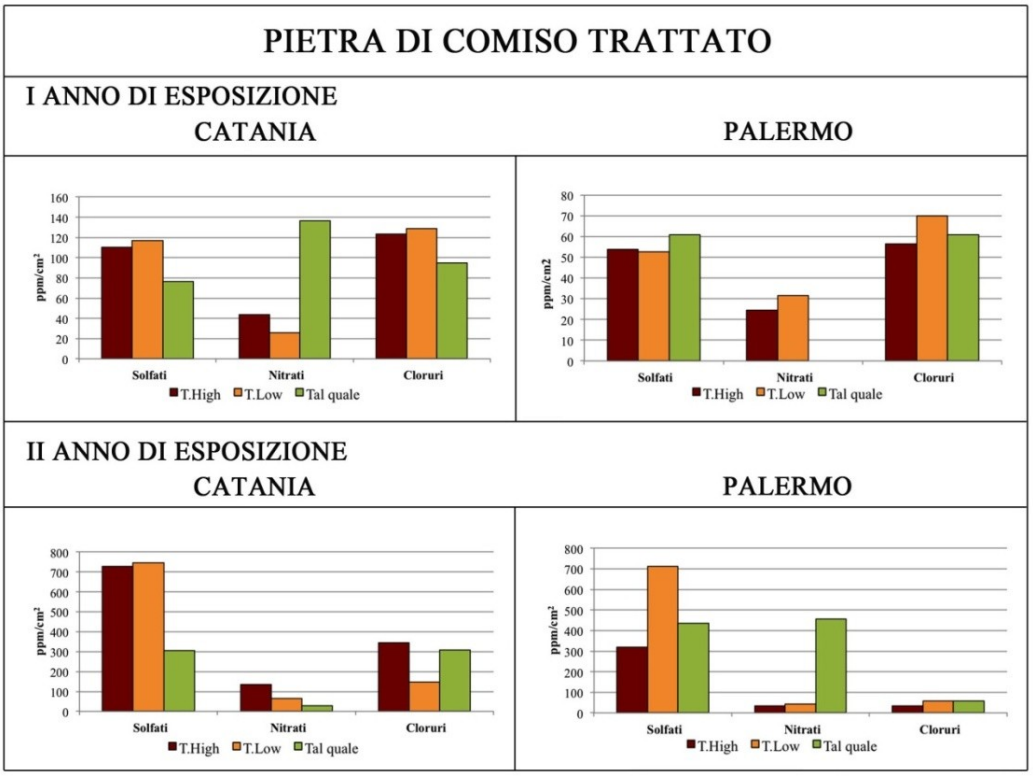

Fig. 105. Istogrammi mostranti le concentrazioni (ppm/cm²) di solfati, nitrati e cloruri rilevate, dopo il I e il II anno di esposizione a Catania e a Palermo, nei provini di pietra di Noto esposti al dilavamento e trattati con materiali nano-strutturati sia a bassa (T.Low) che ad alta grammatura (T.High) e di un provino tal quale esposto alle stesse condizioni.

4.2.3 Analisi in spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR)

L'analisi FT-IR è stata condotta al fine di identificare le fasi mineralogiche costituenti le polveri prelevate dalle superfici dei provini, sia tal quali che trattati, esposti in entrambi i siti. I risultati ottenuti hanno evidenziato una marcata omogeneità composizionale di tutti i campioni prelevati, al termine sia del primo che del secondo anno espositivo. Infatti, gli spettri acquisiti hanno rilevato in essi l'esclusiva presenza delle bande caratteristiche della calcite centrate a 1409, 871 e 710 cm^{-1}. A titolo di esempio si riporta, in Fig. 106, lo spettro di assorbimento relativo al provino di pietra di Comiso posto su piano orizzontale e coperto dal dilavamento prelevato alla fine del secondo anno di monitoraggio a Palermo (quello che ha mostrato, dall'analisi in cromatografia ionica, la maggiore concentrazione di ioni solfato).

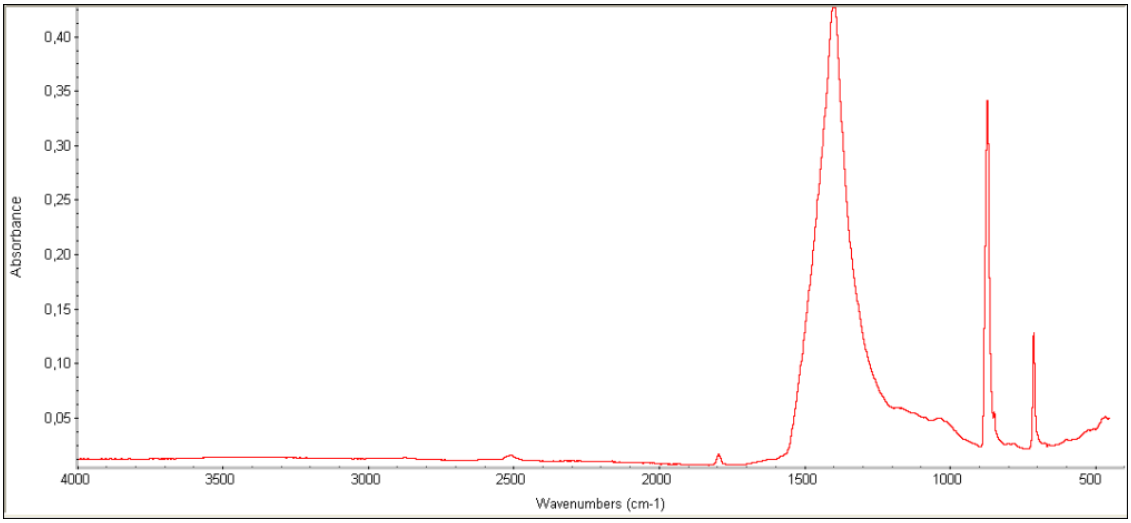

Fig. 106. Spettro di assorbimento FT-IR/ATR ottenuto mediante analisi della polvere prelevata dalla superficie del provino di pietra di Comiso esposto a Palermo su piano orizzontale e coperto dal dilavamento.

In nessuno dei provini fino ad oggi analizzati è stata, dunque, individuata la presenza del gesso (dato dall'interazione tra il substrato carbonatico e la SO_2 presente in atmosfera), considerato la forma principale di degrado delle sulle superfici lapidee di natura carbonatica. Tuttavia, è necessario ricordare che la tecnica FTIR, per quanto sensibile, non è in grado di rilevare specie presenti in bassissima percentuale, stimata attorno al 3%. Per tale motivo, non è da escludere totalmente la presenza di questa fase (gesso) all'interno delle polveri, né tantomeno quella di altri sali, quali i solfati di sodio e i solfati di magnesio provenienti dall'aerosol marino.

CAPITOLO V
DISCUSSIONE DEI RISULTATI E CONSIDERAZIONI FINALI

5.1 Prima linea di ricerca

Le croste nere analizzate nel presente lavoro di ricerca sono state campionate da otto monumenti ubicati in differenti città italiane ed europee. I siti scelti per il campionamento sono caratterizzati da alti livelli d'inquinamento atmosferico dato da sorgenti diversificate, quali: traffico veicolare, attività industriale e riscaldamento domestico, ognuno dei quali contribuisce in modo diverso alla formazione delle croste nere.

Riassumendo, in Italia sono stati prelevati i seguenti campioni:

- 3 campioni di croste nere (CV), prelevati a differenti altezze, dalla facciata principale (che fronteggia il Canal Grande) di Palazzo Corner (XVI secolo). Questo edificio è stato scelto per la sua peculiare posizione in un sito urbano caratterizzato da inquinamento locale dovuto principalmente alle emissioni da imbarcazioni oltre a quelle legate alle attività industriali delle vicine Mestre, Porto Marghera e isola di Murano.
- 4 campioni di croste nere (DF) dal Duomo di Firenze (XIII - XIX secolo), prelevati a circa 60 m di altezza, lungo la facciata sud-est esterna, in un'area interdetta al traffico veicolare.
- 2 campioni di crosta (DM) dal Duomo di Milano (XIV – XIX secolo), prelevati lungo la facciata sud esterna, a circa 40 m di altezza, in zona pedonale ma prossima alla principale area industriale e commerciale d'Italia che si sviluppa lungo la valle del Po.
- 1 campione (VR) dal monumento Vittoriano (1885-1935) a Roma, prelevato a circa 20m di altezza dal piano di calpestio, in una zona urbana soggetta ad elevato traffico veicolare.

Per quando riguarda i monumenti europei, sono stati prelevati:

- 1 campione di crosta nera (EP) dalla chiesa di S. Eustache (XIV – XV secolo) a Parigi, in Francia, ubicata in una zona chiusa al traffico veicolare da più di 25 anni;
- 1 campione di crosta nera (CM) dalla cattedrale di S. Rombouts (XIII – XV secolo) a Michelen, in Belgio, sito in una zona ad elevato traffico veicolare e prossima ad aree fortemente industrializzate intorno a Bruxelles e Anversa.
- 3 campioni di crosta (SIV e CS-BG) dalla Cattedrale di Siviglia (XV secolo), in Spagna, prelevati a due differenti altezze (2 e 20 m), rispettivamente dal lato sud-sud

ovest, in una zona ad elevato traffico veicolare, e dal lato sud-sud est, in una zona a traffico limitato già dalla metà degli anni novanta.

- 8 campioni di crosta (T), con differente morfologia (croste nere dentritiche e croste grigio-brunastre), prelevati dalla Torre di Londra (IX – XI secolo), nel Regno Unito, lungo le due cinte murarie che circondano il complesso monumentale, esposte sul lato sud lungo il fiume Tamigi, in una zona ad elevato traffico da imbarcazioni, e sul lato settentrionale, in un'area ad elevato traffico veicolare.

La caratterizzazione delle croste nere è stata eseguita utilizzando diverse metodologie che comprendono microscopia ottica ed elettronica, spettroscopia infrarossa e ablazione laser associata a spettrometria di massa. I risultati ottenuti dalle osservazioni petrografiche e dall'analisi micromorfologica mediante SEM, condotte su sezioni sottili tagliate trasversalmente alla superficie esposta, hanno permesso di definire, per ciascun monumento, sia i caratteri composizionali e microtessiturali delle croste sia lo stato di conservazione dei substrati lapidei e l'interazione di questi ultimi con le croste. Per la maggior parte dei monumenti analizzati (Duomo di Milano, Chiesa di S. Eustache, Cattedrale di S. Rombouts, Torre di Londra e alcuni campioni della Cattedrale di Siviglia) i substrati si presentano altamente degradati, con numerose microfratture al cui interno sono stati identificati cristalli di gesso. Diversamente, solo alcuni campioni (Duomo di Firenze, Palazzo Corner, Vittoriano e alcuni campioni della Cattedrale di Siviglia) mostrano un substrato poco degradato. In generale, l'interfaccia substrato-crosta osservata per ogni campione mostra che le croste sono ben compenetrate all'interno dei substrati. Le croste, composte da gesso a struttura microcristallina e ad abito aciculare-lamellare, si presentano con morfologia diversa e spessori variabili (da pochi μm ad alcuni cm). In particolare, le croste nere più antiche (ossia quelle che rappresentano un più lungo tempo di esposizione e deposizione di inquinanti) (Palazzo Corner, Duomo di Milano, Duomo di Firenze, Chiesa di S. Eustache e alcuni campioni della Torre di Londra e della Cattedrale di Siviglia) presentano una morfologia eterogenea, dendritica, spesso stratificata, con la presenza di numerose particelle, derivanti da processi di combustione, di diverse dimensioni (da 5 a 150 μm), forma variabile (da sferica a sub-sferica a irregolare) e differente morfologia superficiale (liscia o porosa). Al contrario, le croste più recenti (Vittoriano, Chiesa di S. Rombouts e alcuni campioni della Torre di Londra e della Cattedrale di Siviglia) si presentano morfologicamente più omogenee, con spessori ridotti e minore abbondanza di particelle. Le osservazioni a nicols paralleli e ad alti ingrandimenti hanno permesso di individuare, oltre alle particelle da combustione di

forma sferica e sub-sferica di diverse dimensioni, anche ossidi e idrossidi di ferro con morfologia irregolare e colorazione bruno-rossastra. La composizione chimica delle croste, in termini di elementi maggiori, è stata determinata mediante analisi SEM-EDS. I risultati indicano che le croste dei diversi monumenti sono composte principalmente da SO_3 e CaO e subordinatamente da SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 e minori quantità di Na_2O e MgO. Ciò indica che il gesso è il componente principale delle croste, mentre alluminio, silicio, ferro, sodio e magnesio possono essere attribuiti alla deposizione di particolato atmosferico, *soil dust* incluso. L'analisi in spettroscopia FT-IR/ATR ha evidenziato che tutte le croste nere mostrano i picchi di assorbimento caratteristici del gesso e della calcite. In aggiunta, in alcuni casi, è stato possibile riconoscere anche la presenza di ossalati, questi ultimi riconducibili o all'attività metabolica di colonie di microorganismi o a precedenti interventi di restauro effettuati sulle superfici dei monumenti (Belfiore et al., 2010, Del Monte et al., 1983, Barone et al., 2008; Bonazza et al., 2007a; Gulotta et al., 2013, Lluveras et al., 2008, Rampazzi et al., 2005; Sabbioni e Zappia 1991). Quest'ultima ipotesi per alcuni monumenti analizzati (Palazzo Corner e Torre di Londra) è stata confermata dalle informazioni relative a precedenti restauri effettuati in passato sulle superfici lapidee oggetto di studio. La caratterizzazione geochimica delle croste nere, in termini di elementi in tracce, è stata condotta utilizzando uno spettrometro di massa al plasma associato ad ablazione laser (LA-ICP-MS). I dati ottenuti hanno evidenziato che tutti i campioni di crosta presentano un generale arricchimento in metalli pesanti rispetto al substrato. Le differenti concentrazioni di tali elementi che caratterizzano i campioni esaminati possono essere imputabili a diversi fattori quali: la differente altezza di campionamento, la diversa tipologia di substrato, la diversa morfologia delle superfici di deposito del particolato (superfici verticali o orizzontali), la differente esposizione, il *wash-out* e la deposizione di aerosol atmosferico con diversa concentrazione di elementi metallici. Infatti, laddove è stato possibile campionare nello stesso monumento croste a diverse altezze e da differenti superfici di deposito (Palazzo Corner e Cattedrale di Siviglia), si è osservato che le massime concentrazioni di metalli pesanti si riscontrano nei campioni prelevati da superfici orizzontali a basse altezze. Diversamente, i campioni prelevati ad elevate altezze e da superfici verticali mostrano concentrazioni inferiori degli stessi metalli. Questo perché ad altezze inferiori i campioni di crosta nera (Palazzo Corner, Cattedrale di S. Romboust e Torre di Londra) risultano principalmente influenzati dalle sorgenti di inquinamento mobili (traffico veicolare o da imbarcazioni), mentre i campioni prelevati ad altezze superiori (Vittoriano, Duomo di Firenze, Duomo

di Milano, Chiesa di S. Eustache e alcuni campioni di Palazzo Corner) tendono a risentire maggiormente delle sorgenti di combustione fisse. Inoltre, si è osservato che, a parità di altezza di campionamento e di tempo di accumulo degli inquinanti su una superficie lapidea (Torre di Londra T3 e T14), l'esposizione ai venti dominanti e al dilavamento incide sul differente arricchimento dei metalli pesanti all'interno delle croste.

L'identificazione dei metalli pesanti all'interno delle croste può contribuire, inoltre, al riconoscimento delle principali sorgenti di combustione responsabili del deterioramento delle superfici nel tempo. Infatti, attraverso il confronto con dati di letteratura è possibile utilizzare alcuni metalli pesanti come traccianti, anche temporali, delle fonti di inquinamento. Alcuni esempi possono essere i seguenti: a) Pb, Zn e Fe possono essere considerati quali traccianti della combustione delle benzine a base di piombo (Rodriguez-Navarro e Sebastian 1996); Cu, Sb e Zn sono associati generalmente all'usura di parti meccaniche dei veicoli (Harmens et al., 2007; AA.VV(1) 2008; Winther and Slentø 2010); As è il tracciante principale della combustione del carbone, combustibile particolarmente utilizzato nel periodo della rivoluzione industriale in molte città Europee (Department for Environment, 2006; Keith e P. Neil, 2006; AA.VV(1) 2008); V, Cr e Ni possono essere associati al riscaldamento domestico, essendo prodotti della combustione di olii-combustibili, e al diesel (Contini et al., 2011; Geller et al., 2006; Rodriguez-Navarro e Sebastian 1996).

In generale, la variabilità dei dati ottenuti dalle analisi condotte su ciascun campione di crosta può essere giustificata dal processo stesso che porta alla formazione delle croste nere, un fenomeno complesso e dinamico che può essere influenzato anche dalla variazione nel tempo delle diverse fonti di inquinamento (fisse o mobili). Per tutti i monumenti e, principalmente per alcuni campioni, è stato possibile riconoscere il ruolo fondamentale dell'inquinamento nella formazione di queste forme di degrado. Infatti, tra i diversi campioni analizzati, la possibilità di esaminare una crosta multistratificata (Palazzo Corner, CV12) ha permesso di valutare il diverso arricchimento di metalli pesanti e le influenze delle sorgenti di combustione nel tempo. La crosta analizzata, infatti, presentava alte concentrazioni di Pb, Fe e Zn negli strati più interni, imputabili all'uso di benzine a base di piombo impiegate fino agli inizi degli anni '90, mentre, le elevate quantità di Cu, Ni, Cr e V, riscontrate negli strati più esterni della crosta, sono state associate all'uso di combustibili alternativi alle benzine a base di piombo (olii combustibili e gasoli), impiegate a partire dagli anni '90.

In aggiunta, la possibilità di analizzare puntualmente, mediante questa metodologia, le zone a contatto con le superfici lapidee ha permesso di ottenere importanti informazioni in merito ai processi si solfatazione che possono accelerare lo sviluppo e la crescita di nuova crosta anche su superfici restaurate. Come dimostrato da McAlister et al., (2005, 2006, 2008), cationi quali Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} e Ni^{2+} hanno una maggiore mobilità rispetto ad altri contaminanti metallici, nonché un'elevata affinità con la calcite, tendendo quindi ad aumentare nel tempo la loro concentrazione sul substrato carbonatico e agendo da catalizzatori per l'ossidazione di S (IV) per la formazione di nuova crosta. Ciò potrebbe giustificare le elevate concentrazioni di Pb, Zn, Cu e Ni, rilevate nella porzione di substrato alterato di alcuni campioni (Cattedrale di Siviglia, Torre di Londra). Di conseguenza, nel caso della Torre di Londra si può ipotizzare che i precedenti interventi di restauro non hanno tenuto conto, durante le fasi di pulitura, della reale contaminazione del substrato in metalli pesanti, contaminazione avvenuta da parte delle croste e che, probabilmente, hanno accelerato il processo di solfatazione di queste aree restaurate.

I risultati ottenuti da questo primo filone di ricerca hanno dimostrato come i processi di formazione delle croste siano molto complessi e variabili. Inoltre, la possibilità di poter analizzare la composizione geochimica delle croste nere e dei substrati alterati può fornire risposte utili sia per comprendere l'influenza degli inquinanti nell'arricchimento e nella genesi di queste forme di degrado, sia per valutare idonei interventi di pulitura mirati alla salvaguardia del patrimonio architettonico.

5.2 Seconda linea di ricerca

Lo studio sperimentale finalizzato al monitoraggio del processo di degrado a cui sono sottoposti nel tempo i materiali lapidei di natura carbonatica posti in opera, ha previsto l'esposizione di campioni di marmo di Carrara e di due tipologie di calcareniti (Pietra di Noto s.l. e Pietra di Comiso s.l.) in due diversi ambienti outdoor, ubicati in due importanti città siciliane, Catania e Palermo.

Per uno studio approfondito, che tenga conto di parametri diversi in grado di influenzare la tipologia di degrado subita dai materiali in questione, i provini sono stati posti sia su piano orizzontale sia su piano inclinato a 45°, sia protetti che soggetti a dilavamento. Lo studio sperimentale ha previsto, inoltre, l'esposizione di ulteriori provini trattati con un materiale nano-strutturato (Fosbuild FBLE 200) a diverse grammature, al fine di verificarne il potere autopulente del prodotto.

Il tempo di permanenza dei provini in ambiente outdoor e di relativo monitoraggio è stato di due anni. Alla fine del primo e del secondo anno di esposizione in entrambi i siti sono stati prelevati alcuni campioni (sia tal quali che trattati) sottoposti, poi, a diverse indagini (stereomicroscopio, colorimetria, cromatografia ionica e spettroscopia infrarossa) al fine di valutare e confrontare le eventuali modificazioni fisiche, chimiche e mineralogiche subite dopo esposizione prolungata.

L'analisi preliminare mediante stereomicroscopio dei provini tal quali prelevati nei due siti ha evidenziato che, tra il primo e il secondo anno di esposizione, le superfici dei campioni hanno mostrato un aumento della quantità di particolato depositato, che risulta essere maggiore nei provini protetti dal dilavamento e posti su piano orizzontale. La deposizione più importante ha riguardato i provini di pietra di Noto. Ciò, probabilmente, è dovuto alla maggiore rugosità intrinseca del materiale che consente di catturare e trattenere con più facilità il particolato depositato. Le polveri depositate sono caratterizzate da particelle eterogenee aventi forme irregolari, diverse dimensioni e colori variabili dal nero al grigio e al bruno – arancio. In particolare, nei provini esposti a Catania, l'osservazione ad alti ingrandimenti ha evidenziato una maggiore abbondanza di particelle di colore nero, verosimilmente attribuibili all'attività esplosiva dell'Etna e, quindi, alla deposizione di ceneri vulcaniche. Diversamente, il sito di Palermo mostra una maggiore deposizione di particelle di colore bruno – arancio. Tali osservazioni evidenziano che i due siti presi in considerazione sono caratterizzati da deposizione di particolato con caratteristiche differenti. L'analisi condotta mediante spettrofotometria colorimetrica ha permesso di valutare l'alterazione cromatica (in termini di variazione delle coordinate L^* a^* b^*) delle superfici lapidee dei provini tal quali in seguito alla loro esposizione prolungata. In generale, sia nel primo che nel secondo anno di esposizione, si è osservato che tutti i campioni mostrano una diminuzione del parametro L^* (indice di una perdita di luminosità e, quindi, di un maggiore annerimento superficiale) e un aumento di b* (che indica un ingiallimento superficiale). I provini prelevati a Catania, soprattutto quelli esposti su piano orizzontale e protetti dal dilavamento, hanno mostrato una variazione maggiore in termini di perdita di luminosità. Ciò è dovuto in parte al fatto che la deposizione è facilitata e meno compromessa dal ridotto dilavamento ma principalmente al fatto che i campioni risultano maggiormente soggetti alla deposizione di particolato contenente ceneri vulcaniche, come osservato sopra. La tipologia lapidea che ha mostrato un maggiore

annerimento superficiale è stata quella di Noto, che tende a trattenere con più facilità il particolato depositato a causa della maggiore rugosità che lo caratterizza.

I risultati ottenuti dalle analisi in cromatografia ionica eseguite sulle polveri prelevate dalle superfici dei provini tal quali hanno evidenziato un aumento, tra il primo e il secondo anno espositivo, delle concentrazioni di tutte le specie ioniche analizzate. In particolare, le concentrazioni di solfati, nitrati e cloruri (espresse in ppm/cm^2), rilevate al termine del primo anno sia a Catania che a Palermo, risultano essere relativamente basse ed aumentano considerevolmente nel corso del secondo anno di esposizione. Questo è vero principalmente per i solfati il cui aumento può essere attribuito all'intenso traffico veicolare che caratterizza entrambi i siti espositivi anche se, in misura maggiore, la città di Palermo (dove sono stati osservati i maggiori aumenti). L'analisi mediante spettroscopia infrarossa, eseguita al fine di identificare le fasi costituenti delle polveri prelevate dalle superfici esaminate, ha evidenziato che nei campioni tal quali di entrambi i siti al termine sia del primo che del secondo anno espositivo sono presenti solo i picchi della calcite, mentre risultano totalmente assenti fasi cristalline di neoformazione (quali ad es. gesso). Tuttavia, la presenza di solfati, nitrati e cloruri, in concentrazioni talvolta significative, suggerisce comunque una probabile attivazione dei processi di degrado. Inoltre, è plausibile sostenere che i materiali esposti nella città di Palermo risentano di un maggiore impatto dell'attività antropogenica; tale ipotesi, tuttavia, rimane da validare con il proseguimento dei test in campo.

Per quando riguarda i provini trattati con TiO_2 ad alta e bassa grammatura (marmo di Carrara 0.250-0.125, rispettivamente; pietra di Noto 2-1, rispettivamente; pietra di Comiso 1-0.5, rispettivamente), l'analisi colorimetrica ha evidenziato un lieve annerimento e un discreto ingiallimento delle superfici nel corso dei due anni di esposizione. Generalmente, i provini che hanno mostrato una buona capacità di potere autopulente (conferita dal formulato applicato) sono quelli prelevati al termine del primo anno espositivo e trattati ad alte grammature. I risultati ottenuti dall'analisi cromatografica dei medesimi campioni mostrano che solo per i provini di marmo di Carrara il formulato sembra mostrare un'ottima efficacia, nel corso del primo anno espositivo, in entrambi i siti. Infatti, le concentrazioni delle tre specie ioniche considerate, risultano basse quando poste a confronto con i dati ottenuti dai provini tal quali esposti alle stesse condizioni. Diversamente, per quanto riguarda le due tipologie di calcareniti, il formulato sembra non agire bene già dal primo anno di esposizione, probabilmente a causa della scelta non ottimale delle grammature. Riassumendo, quindi,

le prove sperimentali condotte sui provini trattati con Fosbuild (FBLE 200) ci permettono di dedurre che il trattamento mostra la sua efficacia, in termini di potere autopulente, solo nel primo anno di esposizione su campioni di marmo di Carrara. Ne consegue che ulteriori test sono necessari al fine di ottimizzare la scelta della grammatura del prodotto e verificare la sua efficacia nel tempo sui medesimi litotipi ed, eventualmente, anche su litotipi diversi. Questa sperimentazione evidenzia, infine, che l'efficacia di formulati nano-strutturati su materiali lapidei posti in opera deve essere testata prima dell'applicazione sulle superfici dei monumenti d'interesse storico-artistico, allo scopo di evitare interventi di restauro errati e/o privi di efficacia.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Il presente lavoro di tesi ha fornito importanti indicazioni sullo studio dei prodotti di degrado che si sviluppano su materiali lapidei di natura carbonatica a causa di diversi fattori ambientali. Il lavoro è stato sviluppato su due distinti filoni di ricerca: a) un primo filone incentrato sulla caratterizzazione di croste nere prelevate dalle superfici di monumenti; b) un secondo filone riguardante, invece, lo studio sperimentale di alcuni provini esposti in ambiente *outdoor*.

La **prima linea di ricerca** ha riguardato la caratterizzazione di 23 campioni di crosta nera prelevati da 8 rilevanti monumenti Europei, mediante l'utilizzo di un approccio multianalitico utile a valutare l'interazione tra il substrato e l'ambiente. Tale approccio ha riguardato lo studio dei caratteri composizionali e microtessiturali delle croste e lo stato di conservazione dei substrati lapidei, nonché l'interazione di questi ultimi con le soprastanti croste. In generale, i risultati acquisiti da questo primo filone di ricerca hanno dimostrato come la variabilità osservata dai dati ottenuti su ciascun campione di crosta possa essere giustificata dal processo stesso che porta alla formazione delle croste nere, un fenomeno complesso e dinamico che è certamente influenzato dal cambiamento delle sorgenti prevalenti d'inquinamento (mobili e fisse) nel tempo, oltre che da numerosi fattori quali: altezza di campionamento, tipologia di substrato, geometria di esposizione delle superfici architettoniche agli agenti ambientali, prossimità alle sorgenti di inquinamento, condizioni di inquinamento locale. Inoltre, la possibilità di poter analizzare la composizione geochimica, in termini di elementi in tracce, delle croste nere e dei substrati alterati, può fornire risposte utili per comprendere l'influenza degli inquinanti nell'arricchimento e nella genesi di queste forme di degrado.

La **seconda linea di ricerca** ha riguardato uno studio sperimentale finalizzato al monitoraggio del processo di degrado cui sono sottoposti nel tempo i materiali lapidei di natura carbonatica posti in opera. La sperimentazione condotta ha previsto l'esposizione di provini di marmo di Carrara, pietra di Noto e pietra di Comiso (sia tal quali che trattati con un materiale nano-strutturato) in due diversi ambienti outdoor, ubicati in due importanti città siciliane, Catania e Palermo. Il tempo di permanenza dei provini in ambiente outdoor e di relativo monitoraggio è stato di due anni. Sia nella fase pre-espositiva che in quella post-espositiva, la caratterizzazione è avvenuta mediante

l'utilizzo di diverse metodologie analitiche, al fine di ottenere informazioni circa le eventuali modificazioni fisiche, chimiche e mineralogiche subite dai provini dopo esposizione prolungata. I dati ottenuti hanno permesso di identificare le principali cause di annerimento e "soiling" di materiali a composizione carbonatica nei due centri di Catania e Palermo. Inoltre, le prove condotte sui provini trattati con biossido di titanio hanno evidenziato che l'applicazione dei formulati deve essere testata prima del suo utilizzo sulle superfici dei monumenti d'interesse storico-artistico, allo scopo di evitare interventi di restauro errati e/o privi di efficacia. Il lavoro sviluppato in questi due anni di monitoraggio contribuisce indubbiamente alla messa a punto di una metodologia finalizzata alla valutazione della durabilità di diversi litotipi nei confronti dell'inquinamento (sorgenti di combustione mobili e fisse) e dell'efficacia del prodotto autopulente preso in considerazione. Su queste prime basi la ricerca futura prevederà l'esposizione ed il monitoraggio prolungato (per tempi superiori a due anni), di ulteriori provini di differenti facies, sia della stessa unità formazionale che di altre unità, al fine di ottenere informazioni utili riguardanti l'eventuale formazione di prodotti di degrado e le cause scatenanti sui materiali lapidei posti in opera. Inoltre, saranno testate grammature differenti dello stesso formulato e di nuovi prodotti al fine di verificarne l'efficacia e la durabilità, per poter essere impiegati in futuro in interventi di restauro del patrimonio lapideo.

APPENDICI

APPENDICE I

DATI ACQUISITI MEDIANTE SEM-EDS

PALAZZO CORNER (ITALIA)

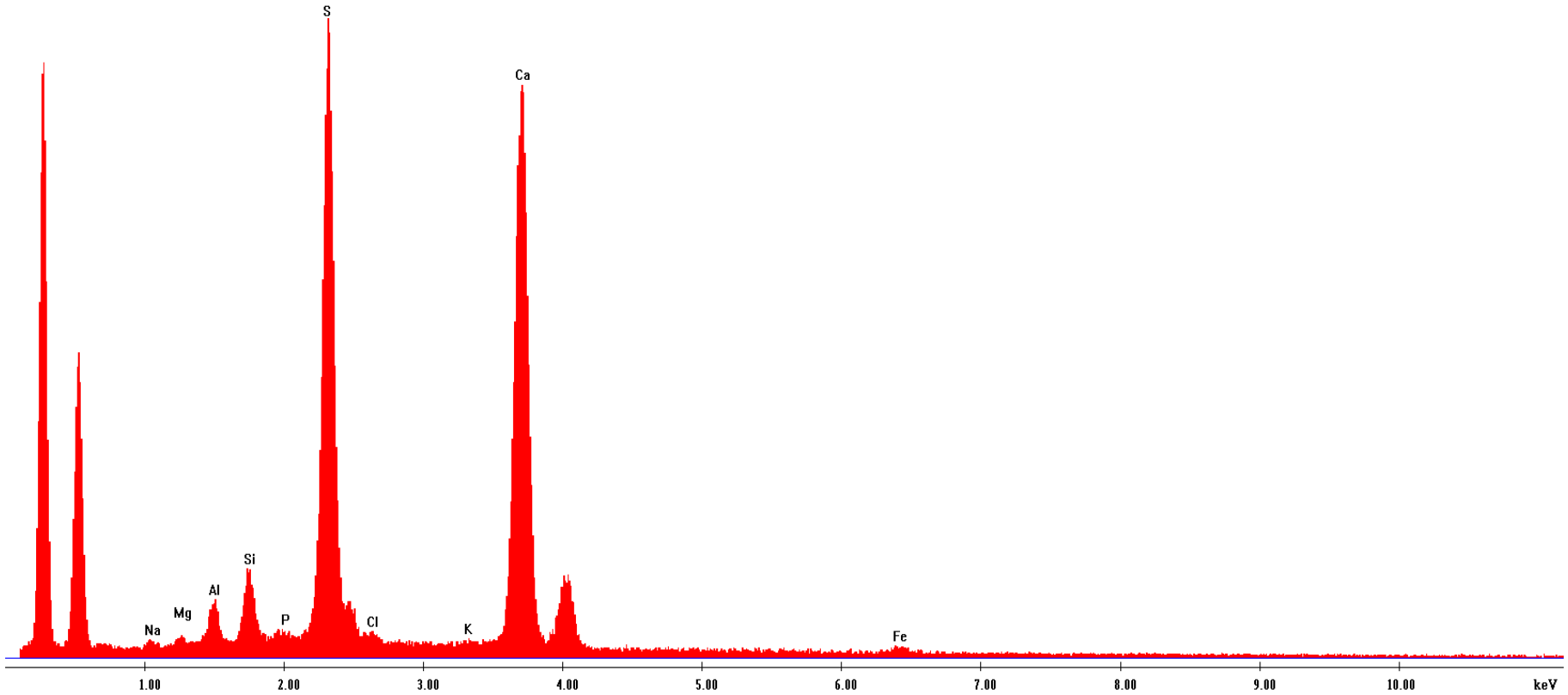

Fig. 107. Spettro EDS rappresentativo, acquisito per i campioni di crosta prelevati da Palazzo Corner (Venezia-Italia).

Tabella 12. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta nera CV5, prelevata da Palazzo Corner (Venezia-Italia); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

Crosta nera CV5							
N° Analisi	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	1.37	3.12	1.00	1.67	1.18	1.67	0.85
CaO	38.3	35.0	38.0	39.2	39.5	38.0	1.79
Cl_2O	0.14	0.28	0.41	1.02	0.57	0.48	0.34
K_2O	0.24	0.49	0.71	1.12	0.53	0.62	0.33
MgO	0.72	3.31	1.01	0.21	0.83	1.22	1.21
Na_2O	0.53	0.83	1.27	2.6	1.23	1.29	0.79
P_2O_5	-	-	0.58	0.53	0.50	0.32	0.30
SiO_2	4.79	9.65	4.29	3.38	2.63	4.95	2.76
SO_3	53.9	47.3	52.7	50.3	53.0	51.4	2.67
TOTALE	100	100	100	100	100	100	

Tabella 13. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta nera CV8, prelevata da Palazzo Corner (Venezia-Italia); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

Crosta nera CV8							
N° Analisi	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	1.55	1.69	1.44	1.75	1.56	1.60	0.12
CaO	39.5	40.1	39.1	38.7	39.9	39.5	0.58
Cl_2O	0.44	0.2	0.56	0.99	1.5	0.74	0.51
K_2O	0.38	-	0.47	1.6	1.87	0.86	0.82
MgO	0.49	1.27	1.22	0.76	1.67	1.08	0.46
Na_2O	0.33	-	0.99	1.67	1.3	0.86	0.69
P_2O_5	-	-	1.70	1.53	1.89	1.02	0.94
SiO_2	3.32	1.75	2.03	2.03	2.75	2.38	0.64
SO_3	54.0	55	52.5	50.9	47.5	51.9	2.96
TOTALE	100	100	100	100	100	100	

Tabella 14. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta nera CV12, prelevata da Palazzo Corner (Venezia-Italia); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster sui quattro strati di crosta (1, 2, 3 e 4).

	Crosta nera CV12 1							Crosta nera CV12 2						
N° Analisi	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**Media**	**Dev. St**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	1.70	4.11	2.10	2.57	3.78	2.85	1.05	1.82	1.55	3.32	2.55	3.09	2.47	0.77
CaO	38.5	36.4	38.1	40.1	38.76	38.3	1.34	37.8	36.45	38.1	39.4	38.4	38.0	1.09
Cl_2O	0.61	0.60	0.41	0.42	0.24	0.46	0.15	1.08	2.01	2.11	1.01	1.89	1.62	0.53
K_2O	-	0.40	0.25	0.39	0.66	0.34	0.24	0.29	1.09	0.24	1.11	0.66	0.68	0.42
MgO	0.65	0.79	0.95	1.08	1.49	0.99	0.32	0.97	2.76	1.28	1.78	1.49	1.66	0.68
Na_2O	0.72	0.72	0.79	1.00	0.66	0.78	0.13	0.66	2.8	1.53	1.80	0.99	1.56	0.83
P_2O_5	0.96	-	1.31	1.03	0.64	0.79	0.50	0.74	0.3	0.62	0.99	7.12	0.79	0.38
SiO_2	3.33	3.78	2.98	2.73	3.46	3.26	0.41	3.20	2.73	3.33	2.00	3.16	2.88	0.54
SO_3	53.5	53.2	53.1	50.7	50.31	52.2	1.54	53.4	50.3	49.5	49.3	48.9	50.3	1.82
TOTALE	100	100	100	100	100	100		100	100	100	100	100	100	

Tabella 14. Continuo.

	Crosta nera CV12 3							Crosta nera CV12 3						
N° Analisi	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**Media**	**Dev. St**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	2.9	2.18	1.96	1.78	3	2.36	0.55	2.21	1.97	4.57	3.82	1.92	2.90	1.22
CaO	36.82	40.75	42.77	38.53	38.16	39.41	2.35	37.7	39.2	40.9	42.2	42.9	40.6	2.14
Cl_2O	1.97	0.64	0.8	0.32	0.25	0.80	0.69	0.78	2.26	0.72	2.69	0.46	1.38	1.02
K_2O	0.88	0.53	0.44	0.45	0.65	0.59	0.18	0.85	1.21	2.01	1.21	1.36	1.33	0.42
MgO	1.64	0.79	0.93	0.59	1.19	1.03	0.41	1.29	2.51	1.08	1.34	1.4	1.52	0.56
Na_2O	1.9	0.65	0.81	0.93	1.28	1.11	0.50	1.47	3.22	1.13	2.42	2.73	2.19	0.87
P_2O_5	2.01	0.78	0.8	1.8	1.55	1.39	0.57	1.21	1.73	2.40	1.29	1.75	1.68	0.47
SiO_2	3.93	3.78	3.25	4.18	2.93	3.61	0.51	3.44	2.36	2.33	1.50	2.45	2.42	0.69
SO_3	47.95	49.9	48.24	51.42	50.99	49.70	1.57	51.0	45.5	44.8	43.4	45.0	45.9	2.92
TOTALE	100	100	100	100	100	100		100	100	100	100	100	100	

DUOMO DI FIRENZE (ITALIA)

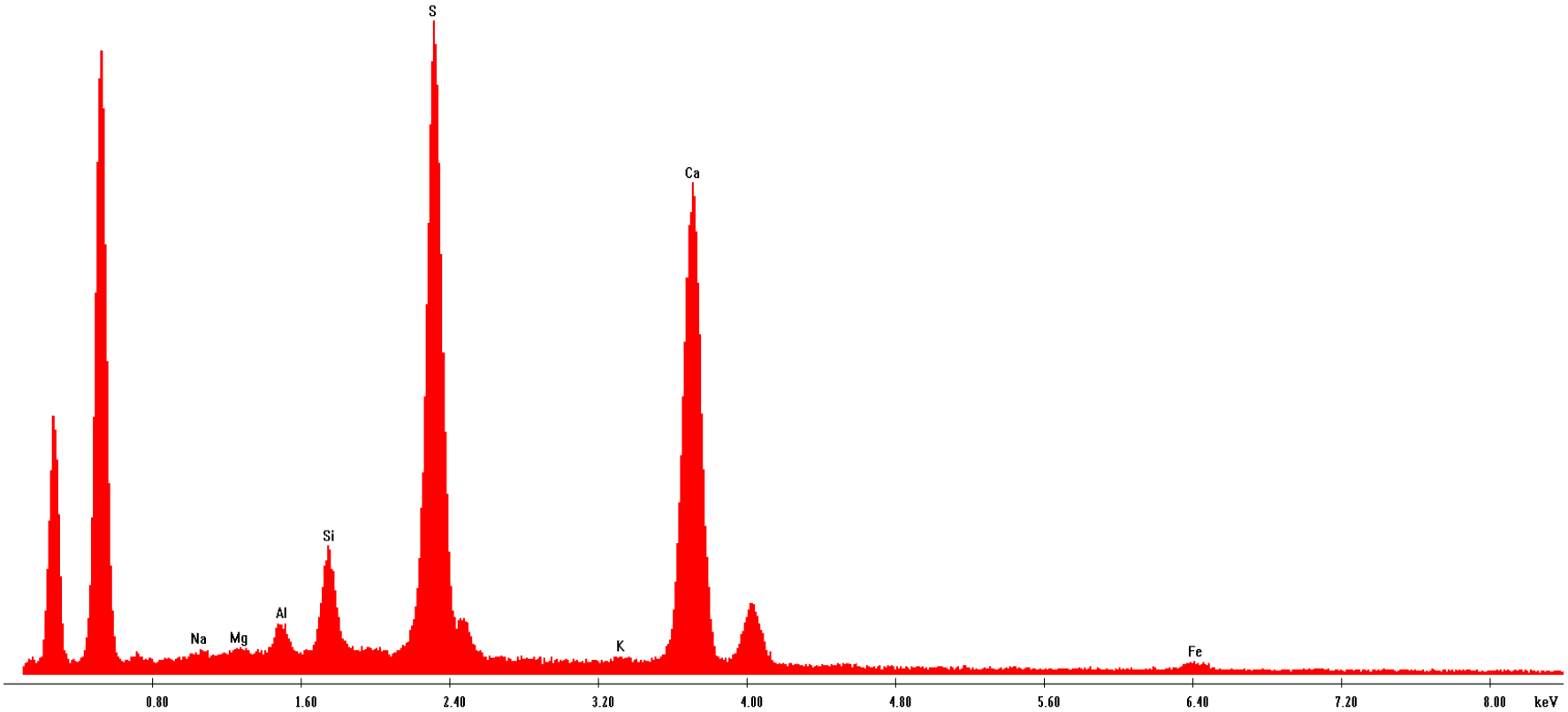

Fig. 108. Spettro EDS rappresentativo, acquisito per i campioni di crosta nera prelevati dal Duomo di Firenze (Italia).

Tabella 15. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta nera DF3, prelevata dal Duomo di Firenze (Italia); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

Crosta nera DF3												
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	2.08	3.49	1.6	1.58	1.02	3.09	2.59	2.67	2.99	1.79	2.29	0.80
CaO	40.8	38.1	39.9	38.9	40.6	38.8	38.1	40.8	37.9	40.1	39.4	1.18
Fe_2O_3	1.12	1.44	1.78	1.45	1.99	1.78	1.77	1.56	1.8	1.93	1.66	0.27
K_2O	0.97	1.03	0.89	0.99	0.9	1.11	0.89	0.94	1.09	0.78	0.96	0.10
MgO	0.42	0.28	1.91	2.34	2.43	1.98	0.97	0.49	0.98	1.34	1.31	0.81
Na_2O	0.36	0.95	0.48	1.29	0.68	0.48	1.95	0.39	1.28	1.56	0.94	0.56
SiO_2	4.64	3.62	4.46	4.22	4.06	4.96	3.64	4.93	3.96	3.22	4.17	0.58
SO_3	49.6	51.1	49.0	49.2	48.	47.7	50.1	48.2	50.0	49.2	49.3	1.02
TOTALE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

Tabella 16. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta nera DF4, prelevata dal Duomo di Firenze (Italia); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

Crosta nera DF4												
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	3.67	2.09	3.59	2.67	2.11	2.99	1.58	1.89	2.58	3.11	2.63	0.71
CaO	40.8	39.8	38.1	40.6	38.8	40.9	41.9	38.9	39.9	41.8	40.1	1.29
Fe_2O_3	1.67	1.79	1.99	1.93	1.87	2.01	1.45	1.95	2.45	1.89	1.90	0.26
K_2O	1.22	0.99	0.8	1.12	0.86	0.76	0.99	0.67	0.52	0.77	0.87	0.21
MgO	0.89	0.59	0.82	0.96	0.78	0.67	2.34	0.8	0.34	0.99	0.92	0.53
Na_2O	0.92	0.48	0.43	0.69	0.28	0.29	1.29	0.48	1.79	0.45	0.71	0.49
SiO_2	4.61	4.51	4.64	3.96	4.93	3.66	3.22	4.61	3.43	3.62	4.12	0.61
SO_3	46.2	49.7	49.7	48.1	50.3	48.8	47.2	50.7	49.0	47.3	48.7	1.47
TOTALE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

Tabella 17. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta nera DF8, prelevata dal Duomo di Firenze (Italia); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

Crosta nera DF8												
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	2.67	2.79	1.59	1.89	2.09	1.11	2.58	2.31	1.79	1.54	2.04	0.55
CaO	41.8	38.8	41.8	39.9	40.8	39.7	38.9	40.2	40.2	38.1	40.0	1.23
Fe_2O_3	1.99	1.89	1.95	2.01	1.69	2.87	1.45	1.99	2.63	1.93	2.04	0.42
K_2O	0.99	1.09	0.99	0.87	0.69	0.86	0.89	0.78	0.67	0.72	0.86	0.14
MgO	0.49	0.78	2.34	0.88	0.89	0.48	1.84	0.34	0.78	1.34	1.02	0.64
Na_2O	0.89	1.28	1.24	0.49	1.48	1.38	0.49	0.89	0.56	1.56	1.03	0.42
SiO_2	3.94	3.31	3.99	4.26	3.51	4.23	3.99	3.22	4.10	3.53	3.81	0.38
SO_3	47.2	50.0	46.0	49.7	48.8	49.3	49.9	50.2	49.2	51.2	49.2	1.52
TOTALE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

Tabella 18. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta nera DF10, prelevata dal Duomo di Firenze (Italia); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

Crosta nera DF10												
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	1.09	1.48	1.31	1.67	1.59	1.66	2.49	2.11	1.11	2.67	1.72	0.54
CaO	39.6	39.8	41.1	39.6	39.0	40.6	39.1	40.8	41.9	39.9	40.2	0.92
Fe_2O_3	1.69	1.49	2.09	2.93	1.99	2.91	1.84	1.87	2.09	2.98	2.19	0.55
K_2O	0.56	0.79	0.68	0.12	0.59	0.99	1.03	0.86	1.07	0.95	0.76	0.29
MgO	0.95	1.94	0.78	0.96	0.57	0.86	0.88	0.78	0.99	0.99	0.97	0.36
Na_2O	0.48	0.59	0.59	0.99	0.89	0.99	0.95	0.28	0.95	0.99	0.77	0.26
SiO_2	4.51	3.89	3.22	3.66	2.64	3.92	3.62	3.93	2.62	2.94	3.50	0.62
SO_3	51.1	49.9	50.2	50.1	52.7	48.1	50.1	49.3	49.3	48.6	49.9	1.30
TOTALE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

VITTORIANO. ROMA (ITALIA)

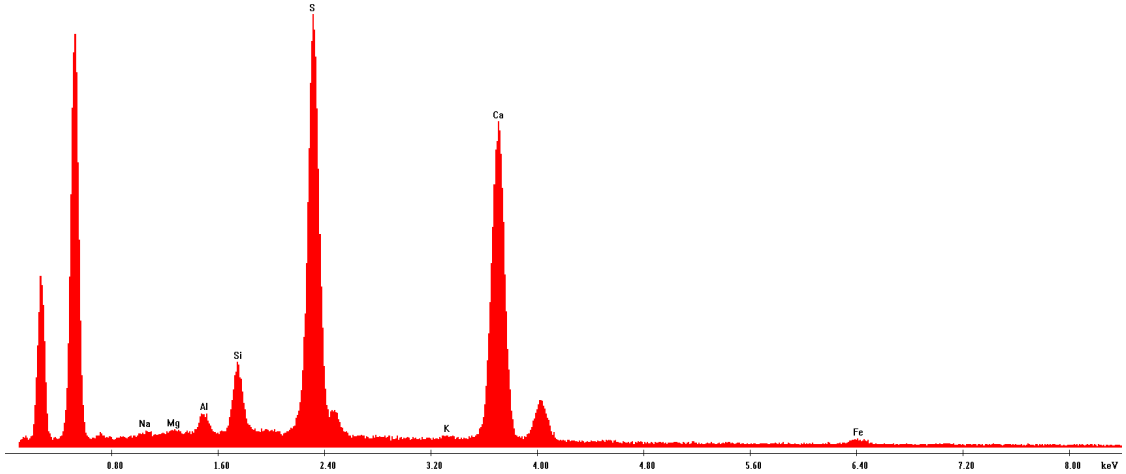

Fig. 109. Spettro EDS rappresentativo, acquisito per il campione di crosta nera prelevato dal Vittoriano (Roma-Italia).

Tabella 19. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta nera, prelevata dal Vittoriano (Roma-Italia); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

Crosta nera VR2												
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	2.11	1.59	2.49	1.58	3.67	1.89	2.59	2.89	2.66	2.11	2.36	0.64
CaO	39.8	43.9	41.1	40.1	40.8	39.9	40.9	40.9	39.6	41.8	40.9	1.26
Fe_2O_3	1.87	1.95	1.84	1.45	1.06	2.01	1.95	2.01	2.91	2.09	1.91	0.47
K_2O	0.86	0.99	1.03	0.99	1.22	0.87	0.99	0.87	0.99	1.07	0.99	0.11
MgO	0.78	1.34	0.88	2.34	0.89	0.88	2.34	0.88	0.86	0.99	1.22	0.61
Na_2O	0.28	1.24	0.95	1.29	0.92	0.49	1.24	0.49	0.99	0.95	0.88	0.35
SiO_2	2.93	2.99	2.62	1.99	2.22	2.26	3.00	2.26	3.92	2.62	2.68	0.56
SO_3	51.3	46.0	49.1	50.2	49.2	51.7	47.0	49.7	48.1	48.3	49.1	1.80
TOTALE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

DUOMO DI MILANO (ITALIA)

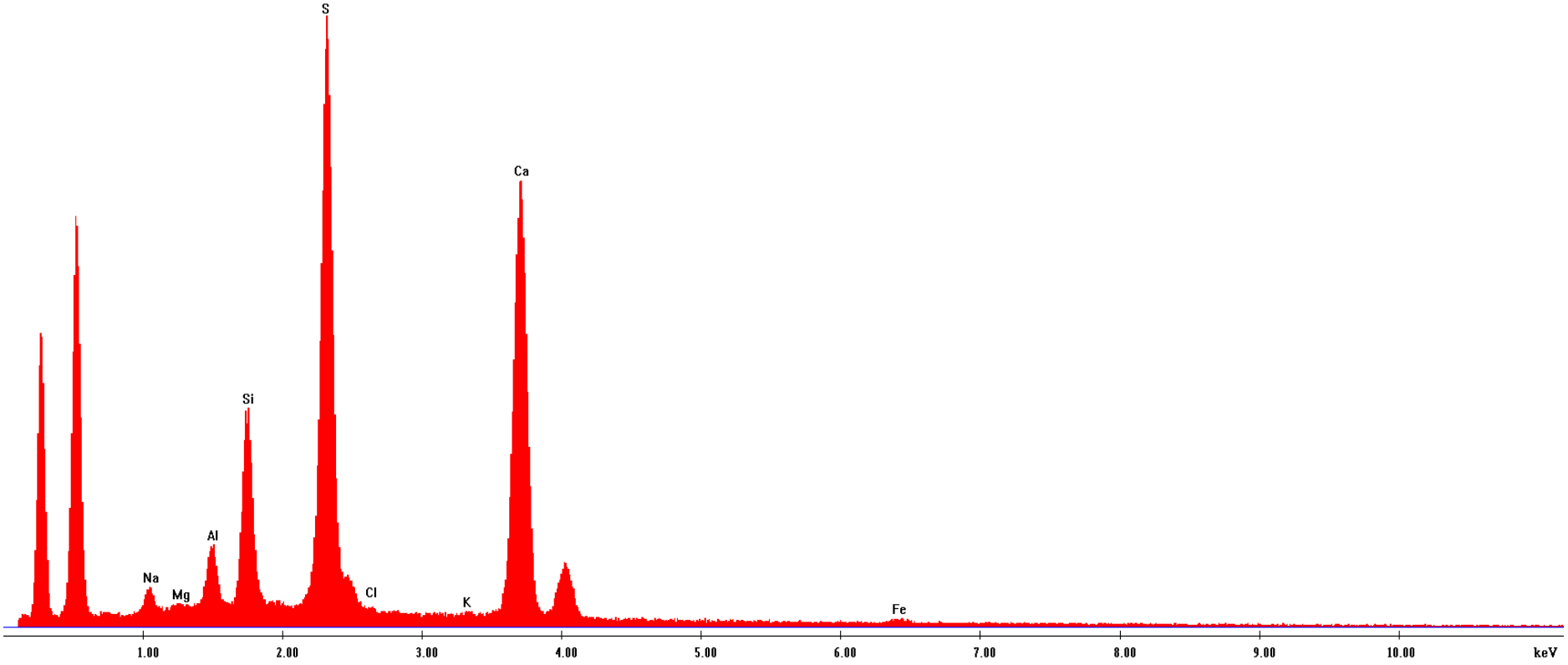

Fig. 110. Spettro EDS rappresentativo, acquisito per i campioni di crosta nera prelevati dal Duomo di Milano (Italia).

Tabella 20. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta nera DM7, prelevata dal Duomo di Milano (Italia); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

Crosta nera DM8												
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	2.71	0.62	1.38	1.77	2.08	1.49	2.08	1.46	2.32	1.21	1.71	0.61
CaO	34.8	37.5	36.8	35.9	36.7	36.7	35.1	39.1	36.1	36.2	36.5	1.23
Cl_2O	-	-	0.23	1.56	1.83	0.64	-	1.10	0.11	0.78	0.63	0.68
Fe_2O_3	0.95	0.59	0.77	0.50	0.48	0.57	0.92	0.64	0.41	0.42	0.63	0.20
K_2O	0.58	0.32	0.33	0.37	0.51	0.37	0.49	0.64	0.65	0.31	0.46	0.13
MgO	1.63	0.27	0.53	1.52	1.57	0.83	1.50	1.00	1.79	0.70	1.13	0.53
Na_2O	0.85	-	0.21	0.87	0.69	0.50	0.87	0.62	0.82	0.37	0.58	0.30
SiO_2	7.96	3.04	4.12	4.80	5.63	7.22	5.48	4.73	5.85	2.62	5.15	1.67
SO_3	50.5	57.7	55.6	52.7	50.5	51.7	53.6	50.7	51.9	57.3	53.2	2.76
TOTALE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

Tabella 21. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta nera DM10, prelevata dal Duomo di Milano (Italia); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

Crosta nera DM10												
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	4.26	1.16	1.76	1.87	1.3	1.57	1.49	2.57	1.54	1.62	1.91	0.91
CaO	30.5	36.1	35.6	37.7	37.2	36.3	36.6	37.6	36.8	33.3	35.8	2.25
Cl_2O	0.34	0.26	-	0.29	-	-	0.30	-	0.28	0.36	0.18	0.16
Fe_2O_3	0.80	0.90	0.75	0.81	0.53	1.23	0.50	1.62	2.45	1.86	1.15	0.64
K_2O	0.21	0.56	0.36	-	0.21	0.26	0.32	-	0.91	0.85	0.37	0.32
MgO	0.78	0.3	0.54	0.36	-	0.39	0.56	0.47	2.02	2	0.74	0.70
Na_2O	2.07	0.33	-	0.17	0.23	0.25	0.35	0.43	1.38	1.16	0.64	0.67
SiO_2	13.1	3.29	5.3	4.92	2.75	7.83	4.62	5.86	18.9	15.7	8.24	5.65
SO_3	47.9	57.1	55.7	53.9	57.7	52.2	55.3	51.5	35.7	43.1	51.0	6.99
TOTALE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

TORRE DI LONDRA (REGNO UNIRO)

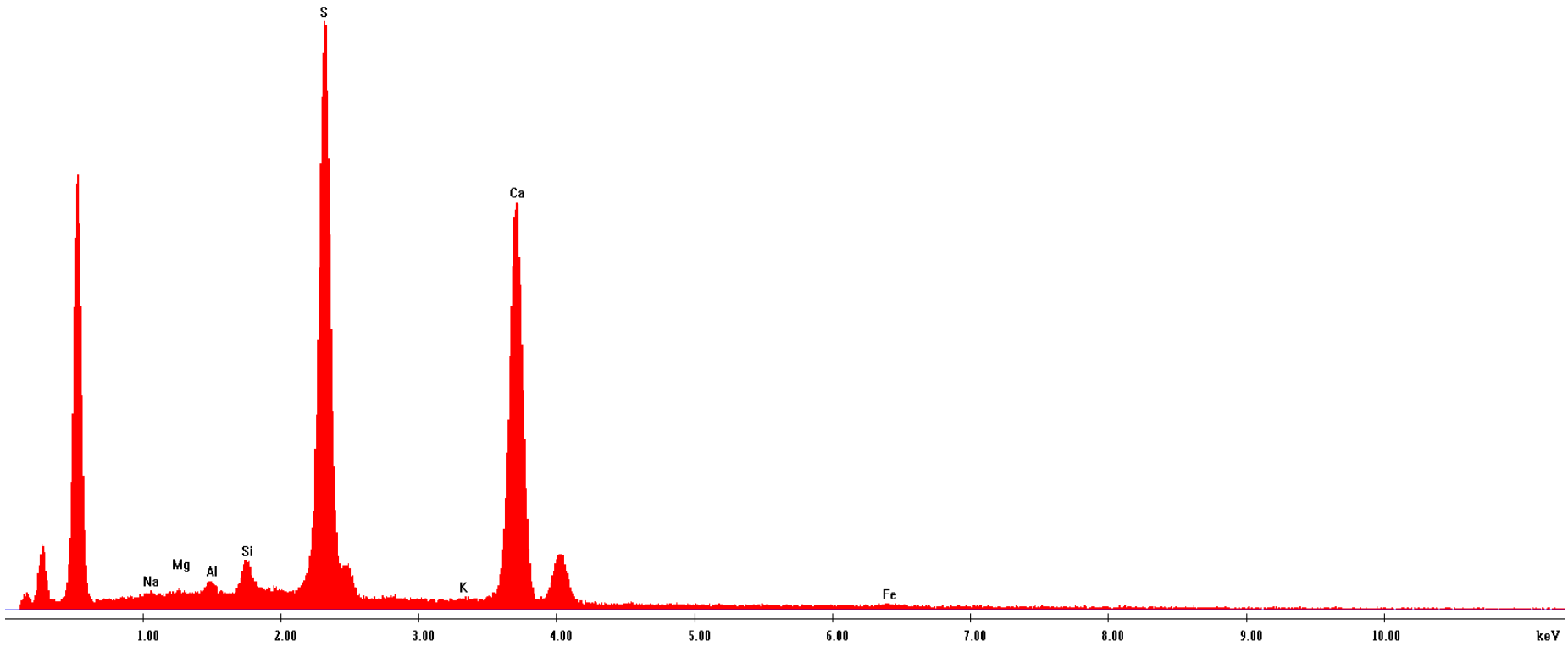

Fig. 111. Spettro EDS rappresentativo, acquisito per i campioni di crosta prelevati dalla Torre di Londra (Regno Unito).

Tabella 22. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta nera T3, prelevata dalla Torre di Londra (Regno Unito); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

Crosta nera dendriticaT3												
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	1.22	1.33	1.77	2.12	1.08	1.73	1.87	1.40	1.02	1.50	1.50	0.36
CaO	38.1	39.1	36.0	36.5	36.9	38.7	37.0	36.2	38.8	38.1	37.6	1.15
Fe_2O_3	1.07	1.01	1.34	2.36	1.11	2.26	1.55	1.61	1.00	1.61	1.49	0.49
K_2O	-	0.32	0.24	0.44	-	0.31	0.37	0.30	0.23	0.21	0.30	0.08
MgO	0.34	-	0.46	0.40	-	0.30	0.47	0.48	0.25	0.24	0.37	0.10
Na_2O	-	-	0.32	0.41	-	-	0.35	0.33	0.50	1.10	0.50	0.30
SiO_2	3.54	3.21	5.44	6.52	2.80	7.14	5.05	4.79	2.43	4.50	4.54	1.57
SO_3	55.7	55.0	54.4	51.3	58.1	49.5	53.3	54.9	55.7	52.8	54.1	2.45
TOTALE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

Tabella 23. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta grigio-bruno T8, prelevata dalla Torre di Londra (Regno Unito); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

Crosta grigio-bruno T8												
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	2.36	4.28	1.47	0.95	1.13	2.86	3.34	4.85	1.56	1.38	2.42	1.37
CaO	35.2	37.1	35.8	40.8	39.3	42.1	33.1	32.5	36.6	38.5	37.1	3.12
Fe_2O_3	1.56	4.21	1.70	0.83	0.95	2.69	2.77	1.48	1.86	1.39	1.94	1.02
K_2O	0.59	1.87	0.37	-	0.43	0.71	0.66	1.13	0.54	0.33	0.66	0.52
MgO	0.91	1.40	0.65	-	0.49	0.79	2.56	0.85	-	0.73	0.84	0.73
Na_2O	0.43	1.20	0.48	0.16	-	-	0.19	0.42	0.25	0.48	0.36	0.35
SiO_2	7.84	7.62	6.63	3.82	6.45	3.45	9.80	6.46	6.68	4.32	6.31	1.97
SO_3	51.1	42.4	52.9	53.5	51.3	47.4	47.6	52.3	52.5	52.9	50.4	3.54
TOTALE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

Tabella 24. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta grigio-bruno T9, prelevata dalla Torre di Londra (Regno Unito); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

Crosta grigio-bruno T9										
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	3.11	3.89	5.61	0.74	1.87	1.99	0.73	1.30	2.41	1.70
CaO	38.3	40.2	36.9	43.7	43.7	42.3	43.9	41.2	41.3	2.64
Fe_2O_3	1.81	2.27	1.81	1.12	0.95	1.80	0.75	1.41	1.49	0.52
K_2O	0.45	0.60	0.68	-	0.34	0.40	0.30	0.29	0.38	0.21
MgO	0.96	0.64	0.76	0.28	0.47	0.48	0.13	0.72	0.56	0.27
Na_2O	0.41	0.78	0.11	0.88	0.37	0.33	0.36	0.51	0.47	0.25
SiO_2	9.43	11.1	9.52	2.31	5.75	5.77	3.66	10.1	7.21	3.27
SO_3	45.5	40.5	44.6	50.9	46.5	47.0	50.2	44.4	46.2	3.34
TOTALE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

Tabella 25. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta grigio-bruno T12, prelevata dalla Torre di Londra (Regno Unito); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

Crosta grigio-bruno T12												
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	1.14	1.88	1.66	0.97	1.36	1.34	0.87	1.90	1.67	2.66	1.55	0.53
CaO	38.3	34.9	33.9	38.7	38.0	39.4	39.5	36.9	37.1	41.3	37.8	2.22
Fe_2O_3	0.88	1.24	1.56	0.80	0.72	0.82	1.52	0.56	0.81	1.38	1.03	0.36
K_2O	0.26	0.41	0.30	-	0.20	0.10	0.27	0.39	0.41	0.39	0.27	0.14
MgO	0.30	0.47	0.44	-	-	0.40	-	0.34	0.63	0.52	0.31	0.23
Na_2O	0.12	0.20	0.26	0.43	0.31	0.13	0.15	0.36	0.52	0.36	0.28	0.14
SiO_2	3.88	8.35	10.2	3.21	3.77	6.32	3.06	7.36	6.92	6.11	5.92	2.40
SO_3	55.2	52.6	51.7	55.9	55.6	51.5	54.6	52.2	51.9	47.3	52.9	2.60
TOTALE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

Tabella 26. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta nera T14, prelevata dalla Torre di Londra (Regno Unito); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

Crosta nera dendritica T14												
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	1.06	1.11	1.05	0.76	1.68	1.16	1.09	1.82	1.23	11.6	2.26	3.31
CaO	37.7	37.00	37.4	37.8	38.0	37.0	37.1	36.4	35.3	32.4	36.6	1.67
Fe_2O_3	1.00	0.64	0.75	0.71	1.10	0.84	0.77	1.25	0.71	2.32	1.01	0.50
K_2O	0.30	1.68	0.28	0.24	0.24	0.23	0.22	0.24	0.20	0.37	0.40	0.45
MgO	0.35	0.66	0.29	-	0.44	0.31	0.42	0.41	0.34	0.57	0.38	0.18
Na_2O	0.35	0.53	0.23	-	0.28	0.52	0.29	0.14	0.11	1.19	0.36	0.34
SiO_2	2.92	3.60	3.36	2.90	4.13	3.40	3.39	5.17	6.41	6.41	4.17	1.35
SO_3	56.3	54.8	56.7	57.6	54.1	56.6	56.8	54.5	55.7	45.1	54.8	3.58
TOTALE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

CHIESA DI S. EUSTACHE. PARIGI (FRANCIA)

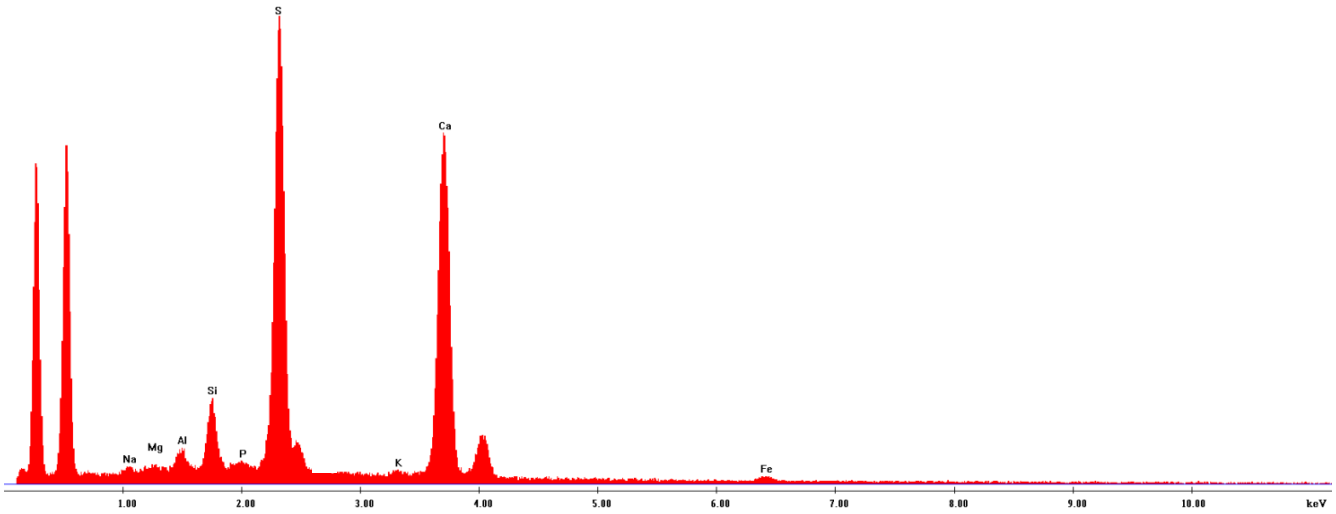

Fig. 112. Spettro EDS rappresentativo, acquisito per il campione di crosta nera prelevato della chiesa di S. Eustache (Parigi-Francia).

Tabella 27. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta nera EP, prelevata della chiesa di S. Eustache (Parigi-Francia).; ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

	Crosta nera EP											
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	2.08	0.91	1.00	1.17	1.57	1.41	1.37	2.78	1.66	2.05	1.60	0.57
CaO	40.9	36.9	37.6	38.7	36.8	37.5	38.1	39.9	37.9	39.9	38.4	1.39
Fe_2O_3	1.43	1.08	1.30	0.13	0.14	0.22	0.08	0.82	1.03	0.12	0.64	0.55
K_2O	0.59	0.26	0.31	0.32	0.28	0.30	0.35	0.32	0.89	0.11	0.37	0.22
MgO	0.51	0.60	0.26	0.24	0.33	0.37	0.29	0.32	0.28	0.53	0.37	0.13
Na_2O	0.51	0.49	0.31	0.30	0.33	0.32	0.19	0.17	0.20	0.61	0.34	0.15
P_2O_5	1.34	1.16	0.41	0.60	1.75	1.69	0.96	0.73	1.47	0.83	1.09	0.46
SiO_2	5.02	3.20	2.98	3.56	4.04	3.60	3.65	4.20	4.22	5.47	3.99	0.78
SO_3	47.6	55.4	55.8	55.0	54.7	54.5	55.0	50.7	52.3	50.3	53.1	2.77
TOTALE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

CATTEDRALE DI S. ROMBOUTS. MICHELEN (BELGIO)

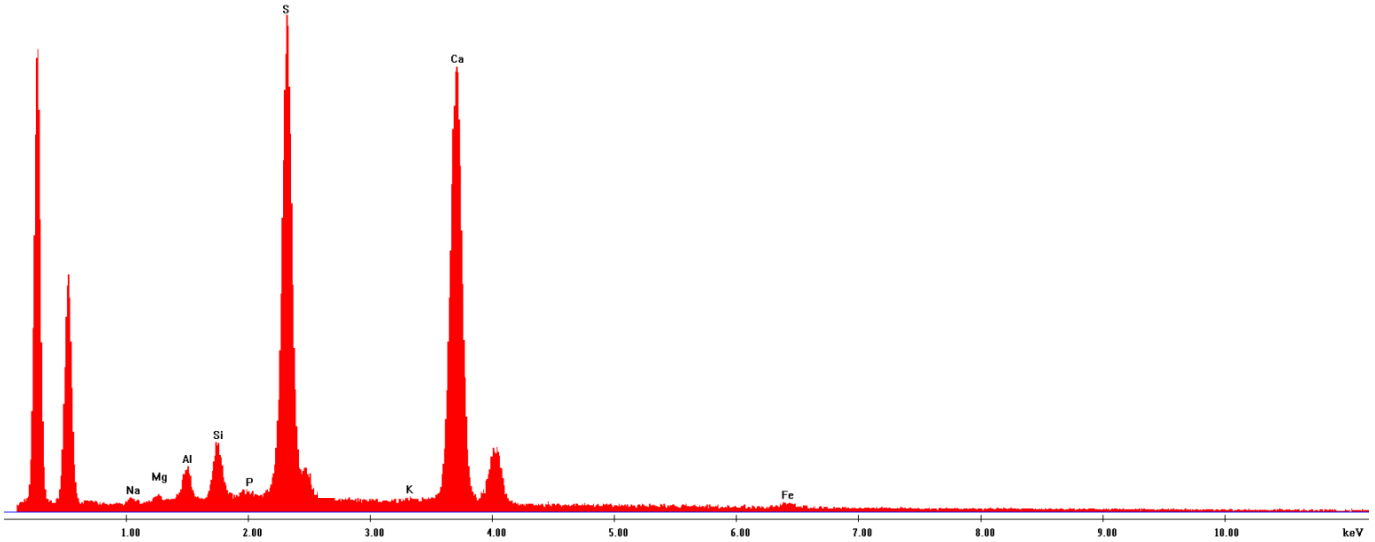

Fig. 113. Spettro EDS rappresentativo, acquisito per il campione di crosta nera, prelevato della cattedrale di S. Rombouts, (Mechelen-Belgio).

Tabella 29. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta nera CM, prelevata dalla cattedrale S. Rombouts, (Mechelen-Belgio); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

	Crosta nera CM											
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	0.71	0.64	0.60	1.76	0.62	0.48	0.61	1.22	1.32	1.68	0.96	0.49
CaO	40.8	42.6	42.0	42.0	43.3	45.52	41.6	43.6	41.4	43.1	42.6	1.35
Fe_2O_3	0.68	0.54	0.50	0.54	0.41	0.20	0.50	0.40	0.94	0.18	0.49	0.22
K_2O	0.99	0.68	0.99	0.10	-	-	1.00	-	0.32	0.35	0.44	0.43
MgO	0.47	0.53	1.67	2.00	0.42	0.09	0.77	2.23	1.39	0.59	1.02	0.75
Na_2O	0.48	0.59	0.45	1.79	0.46	0.21	0.44	0.94	0.59	1.19	0.71	0.47
P_2O_5	2.05	2.91	1.98	1.66	2.46	1.11	1.50	-	1.82	1.14	1.66	0.81
SiO_2	1.09	0.94	0.72	1.71	1.14	1.24	0.87	1.20	1.60	1.63	1.21	0.34
SO_3	52.6	50.5	51.0	48.4	51.2	51.1	52.67	50.4	50.6	50.1	50.8	1.23
TOTALE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

CATTEDRALE DI SIVIGLIA (SPAGNA)

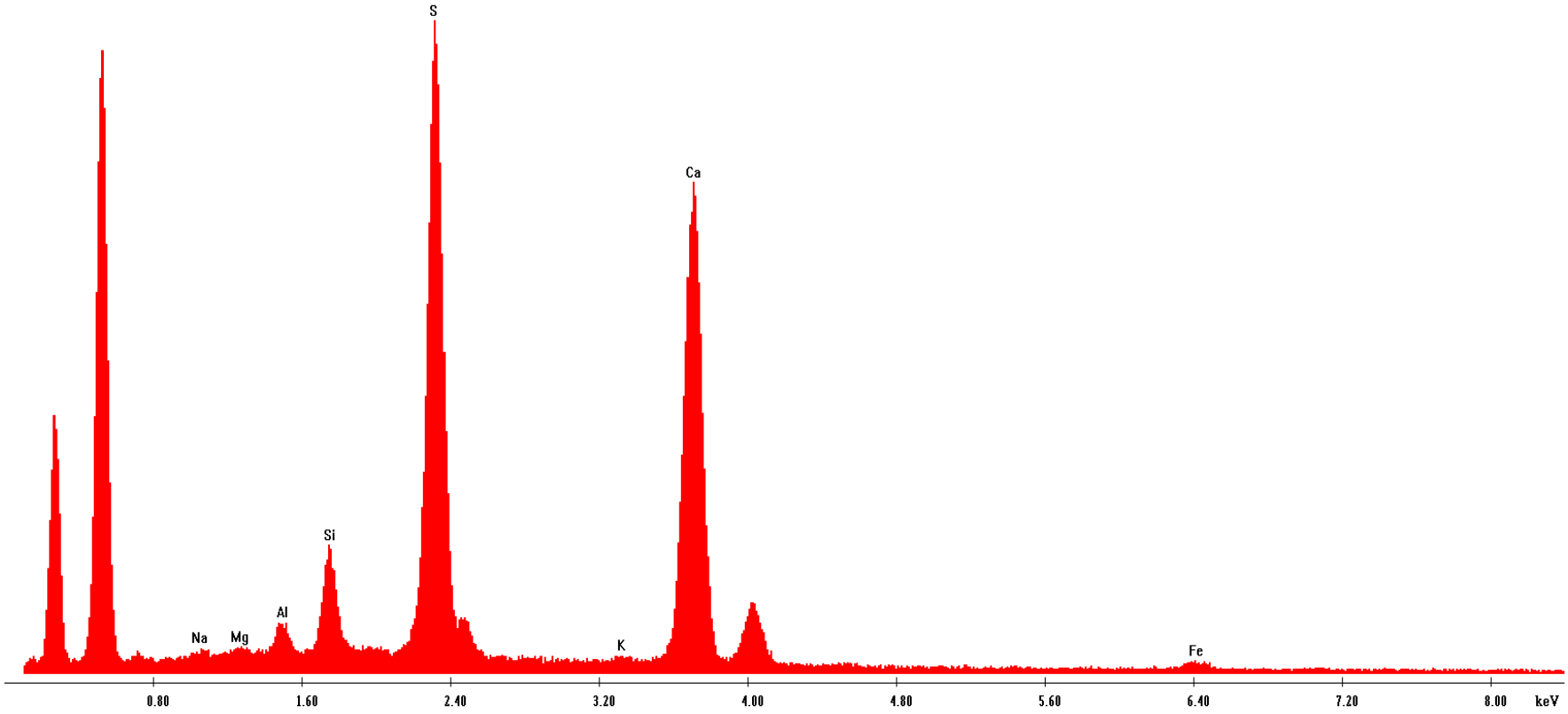

Fig. 114. Spettro EDS rappresentativo, acquisito per i campioni di crosta nera, prelevati dalla cattedrale di Siviglia (Spagna).

Tabella 30. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) della crosta nera CS-BG, prelevata dalla cattedrale di Siviglia (Spagna); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

	Crosta nera CS-BG											
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	3.67	1.58	2.99	1.11	2.58	2.99	1.66	1.59	1.79	2.11	2.21	0.81
CaO	39.8	38.9	37.9	39.7	39.9	37.9	40.6	39.1	38.2	37.8	38.9	1.01
Fe_2O_3	1.67	1.45	1.80	2.87	2.45	1.80	2.91	1.99	2.63	1.87	2.14	0.53
K_2O	1.22	0.99	1.09	0.86	0.52	1.09	0.99	0.59	0.67	0.86	0.89	0.23
MgO	0.89	2.34	0.98	0.48	0.34	0.98	0.86	0.57	0.78	0.78	0.90	0.55
Na_2O	0.92	1.29	1.28	1.38	1.79	1.28	0.99	0.89	0.56	0.28	1.07	0.43
SiO_2	5.61	6.22	4.96	4.23	4.43	4.96	5.92	4.64	6.10	5.93	5.30	0.74
SO_3	46.2	47.2	49.0	49.3	48.0	49.0	46.1	50.7	49.3	50.3	48.5	1.59
TOTALE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

Tabella 31. Composizione chimica riferita agli elementi maggiori (wt%) delle croste nere SID e ASP, prelevate dalla cattedrale di Siviglia (Spagna); ottenuta mediante analisi SEM-EDS eseguita in modalità raster.

	Crosta nera SID							Crosta nera ASP						
N° Analisi	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**Media**	**Dev. St**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**Media**	**Dev. St**
Al_2O_3	1.11	2.49	2.67	2.99	1.02	2.06	0.92	2.79	1.59	2.08	1.66	1.49	1.92	0.53
CaO	38.8	38.1	39.8	36.9	37.6	38.2	1.14	38.4	39.9	38.8	38.6	39.1	38.9	0.57
Cl_2O	1.87	1.84	1.56	1.80	1.99	1.81	0.16	1.80	1.95	1.12	2.91	1.84	1.92	0.64
K_2O	0.86	1.03	0.94	1.09	0.90	0.96	0.09	1.09	0.99	0.91	0.99	1.03	1.00	0.07
MgO	0.78	0.88	0.49	0.98	2.43	1.11	0.76	0.78	2.34	0.40	0.86	0.88	1.05	0.75
Na_2O	0.28	0.95	0.39	1.28	0.68	0.72	0.41	1.28	1.24	0.36	0.99	0.95	0.96	0.37
SiO_2	5.93	5.62	6.93	5.96	6.06	6.10	0.49	5.31	5.99	6.64	5.92	5.62	5.90	0.50
SO_3	50.3	49.1	47.2	49.0	49.3	49.0	1.13	48.5	46.0	49.7	48.1	49.1	48.3	1.40
TOTALE	100	100	100	100	100	100		100	100	100	100	100	100	

APPENDICE II

DATI ACQUISITI MEDIANTE LA-ICP-MS

PALAZZO CORNER VENEZIA

Tabella 32. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nelle croste nere CV6, CV8, prelevate da palazzo Corner (Venezia-Itaia); ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta nera CV5							Crosta nera CV8			
	Bc-1	Bc-2	Bc-3	Bc-4	Bc-5	Average	St. Dev.	Bc-1	Bc-2	Average	St. Dev.
As	70.0	73.0	66.0	82.0	66.0	71.4	6.62	364	83.0	223	199
Ba	137	60.0	129	263	126	143	73.8	2443	40.6	1241	1698
Cd	2.10	2.00	2.30	n.d	0.40	1.60	1.07	3.30	0.60	1.95	1.91
Ce	6.00	4.30	10.6	4.10	29	10.8	10.5	18.3	6.50	12.4	8.34
Co	2.80	3.80	16.9	7.80	2.80	6.82	6.00	4.50	1.70	3.10	1.98
Cr	55.0	19.5	100	27.0	18.5	44.0	34.6	22.2	13.3	17.7	6.29
Cu	52.8	78.2	50.0	48.3	74.0	60.7	14.3	61.0	31.1	46.0	21.1
Dy	0.60	0.30	1.00	1.00	4.20	1.42	1.58	2.40	0.70	1.55	1.20
Er	0.40	0.10	1.00	0.40	1.40	0.66	0.53	1.40	0.40	0.90	0.71
Eu	0.30	0.10	0.10	0.10	0.90	0.30	0.35	0.40	0.20	0.30	0.14
Fe	8618	2322	6804	6492	2085	5264	2910	6058	1607	3832	3147
Gd	0.70	0.30	0.40	0.70	4.90	1.40	1.96	2.30	n.d	2.30	-
Hf	n.d.	1.00	0.60	n.d	0.20	0.60	0.40	0.50	0.20	0.35	0.21
Ho	0.10	0.10	0.20	0.20	0.50	0.22	0.16	0.60	n.d.	0.60	-
La	3.50	2.60	6.20	2.20	10.5	5.00	3.45	8.10	3.10	5.60	3.54
Lu	n.d	n.d	0.10	0.10	0.10	0.10	0.00	0.20	n.d.	0.20	-
Mn	70.0	51.2	66.0	28.6	33.2	49.8	18.6	78.00	49.9	63.9	19.9
Mo	4.30	2.20	5.30	5.10	1.90	3.76	1.61	5.80	1.30	3.55	3.18

Tabella 32. Continuo.

	Crosta nera CV5							Crosta nera CV8			
	Bc-1	Bc-2	Bc-3	Bc-4	Bc-5	Average	St. Dev.	Bc-1	Bc-2	Average	St. Dev.
Nb	2.40	4.90	3.60	1.30	0.80	2.60	1.68	2.40	0.80	1.60	1.13
Nd	3.40	2.20	5.60	2.50	18.0	6.34	6.65	8.40	2.80	5.60	3.96
Ni	13.7	20.8	106	55.0	14.1	41.9	39.7	23.6	14.1	18.8	6.72
Pb	29.4	92.0	51.0	56.0	58.0	57.3	22.5	128	141	134	9.19
Pr	0.90	0.50	1.50	0.60	3.60	1.42	1.28	2.10	1.00	1.55	0.78
Rb	15.6	12.0	22.5	8.00	19.7	15.6	5.81	20.3	22.1	21.2	1.27
Sb	8.20	16.8	8.80	9.10	16.5	11.9	4.37	9.60	1.30	5.45	5.87
Sc	1.90	1.00	3.70	1.80	2.70	2.22	1.02	3.50	1.30	2.40	1.55
Sm	0.30	0.40	n.d.	0.70	4.40	1.45	1.97	2.00	0.90	1.45	0.78
Sn	12.50	4.40	17.0	3.40	3.60	8.18	6.22	32.2	1.00	16.6	22.1
Sr	465	468	449	554	626	512	75.6	951	220	585	517
Ta	0.10	0.10	0.30	0.10	n.d.	0.12	0.11	0.20	0.30	0.25	0.07
Tb	0.10	0.10	0.10	0.20	0.70	0.24	0.26	0.30	n.d	0.30	-
Th	0.90	0.90	2.40	1.50	5.50	2.24	1.92	3.40	1.20	2.30	1.55
Ti	807	292	920	408	238	533	310	830	278	554	390
Tm	n.d.	n.d.	0.10	0.10	0.10	0.10	0.00	0.30	n.d	0.30	-
U	2.60	0.70	2.20	0.90	1.10	1.50	0.84	2.60	1.30	1.95	0.92
V	79.0	24.7	112	44.0	20.0	55.9	39.0	113.00	29.0	71.0	59.4
Y	4.00	2.80	9.30	5.30	21.6	8.6	7.65	15.00	2.70	8.85	8.70
Yb	n.d.	n.d.	0.90	0.10	1.10	0.70	0.53	0.90	0.40	0.65	0.35
Zn	51.6	219	110	25.1	44.2	90.0	78.8	80.0	131	105	36.1
Zr	9.70	5.40	15.0	7.30	7.70	9.02	3.67	23.3	9.60	16.4	9.69

Tabella 33. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta nera CV12 (strato 1 e 2), prelevata da palazzo Corner (Venezia-Itaia); ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

Crosta nera CV12												
	Strato 1								Strato 2			
	Bc-1	Bc-2	Bc-3	Bc-4	Bc-5	Bc-6	Average	St. Dev.	Bc-1	Bc-2	Average	St. Dev.
As	40.5	35.5	31.0	73.0	49.0	89.0	53.0	23.1	20.2	26.4	23.3	4.38
Ba	86.0	85.0	149	1102	242	120	297	398	1100	1392	1246	206
Cd	13.1	3.00	3.10	13.8	3.10	1.60	6.28	5.58	1.00	n.d.	1.00	-
Ce	5.80	15.8	5.40	11.2	38.2	6.50	13.8	12.6	9.60	9.30	9.45	0.21
Co	25.3	5.90	2.80	4.60	3.20	3.40	7.53	8.78	2.50	3.90	3.20	0.99
Cr	n.d.	68.0	41.6	409	66.0	33.8	124	160	23.0	34.9	28.9	8.41
Cu	77.0	51.0	35.1	51.0	55.0	56.0	54.2	13.5	166	173	169	4.95
Dy	n.d.	n.d.	0.60	1.00	14.8	1.00	4.35	6.97	0.70	0.40	0.55	0.21
Er	n.d.	0.50	0.40	0.30	10.4	0.50	2.42	4.46	0.30	0.50	0.40	0.14
Eu	0.60	0.10	n.d.	n.d.	0.90	0.20	0.45	0.37	0.20	0.30	0.25	0.07
Fe	4943	7251	6250	16011	6714	4406	7596	4260	7241	8660	7950	1003
Gd	n.d.	0.20	0.20	1.80	3.90	0.40	1.30	1.60	1.00	0.90	0.95	0.07
Hf	n.d.	0.30	n.d.	1.10	137	0.10	34.6	68.1	0.10	0.40	0.25	0.21
Ho	n.d.	0.10	0.10	n.d.	3.10	0.10	0.85	1.24	0.10	0.10	0.10	0.00
La	4.80	10.6	3.10	7.20	30.2	4.80	10.1	10.2	5.70	4.80	5.25	0.64
Lu	0.10	n.d.	n.d.	0.20	2.40	0.10	0.90	1.13	n.d.	n.d.	-	-
Mn	41.0	43.6	42.6	198	55.4	50.0	71.8	62.1	25.8	30.5	28.1	3.32
Mo	5.60	4.20	2.40	5.70	2.40	2.80	3.85	1.54	1.70	1.90	1.80	0.14

Tabella 33. Continuo.

Crosta nera CV12												
	Strato 1								Strato 2			
	Bc-1	Bc-2	Bc-3	Bc-4	Bc-5	Bc-6	Average	St. Dev.	Bc-1	Bc-2	Average	St. Dev.
Nb	1.30	3.10	1.90	1.50	3.70	1.10	2.10	1.06	6.10	4.20	5.15	1.34
Nd	3.90	8.10	2.90	6.30	13.8	3.90	6.48	4.06	4.60	4.00	4.30	0.42
Ni	248	183	34.6	58.0	49.4	10.2	97.2	95.3	10.9	18.7	14.8	5.51
Pb	96.0	83.0	84.0	150	182	146	123	41.4	73.0	80.0	76.5	4.95
Pr	0.70	1.20	0.60	1.10	4.20	1.00	1.47	1.36	1.20	1.40	1.30	0.14
Rb	14.0	12.6	13.6	14.2	15.4	13.2	13.8	0.96	9.30	11.1	10.2	1.27
Sb	16.3	7.90	8.30	25.6	8.30	10.4	12.8	7.02	8.00	10.6	9.30	1.84
Sc	3.20	2.80	3.40	5.60	39.5	2.50	9.50	14.7	1.70	2.10	1.90	0.28
Sm	n.d.	2.30	0.40	1.60	2.00	n.d.	1.58	0.96	0.80	1.00	0.90	0.14
Sn	21.8	9.20	10.6	161	7.60	11.9	37.0	61.0	3.20	5.00	4.10	1.27
Sr	266	218	211	269	301	400	277	68.9	68.0	148	108	56.6
Ta	n.d.	0.20	0.10	n.d.	0.40	0.10	0.16	0.14	0.30	0.30	0.30	0.00
Tb	n.d.	0.10	0.10	0.20	1.80	n.d.	0.55	0.83	0.10	0.10	0.10	0.00
Th	1.10	3.20	1.10	2.70	7.60	1.30	2.83	2.50	1.00	0.90	0.95	0.07
Ti	315	722	649	763	780	296	587	223	1910	1456	1683	321
Tm	0.20	n.d.	n.d.	n.d.	2.70	n.d.	1.45	1.77	0.10	n.d.	0.10	-
U	2.70	2.70	1.50	13.2	17.7	1.00	6.47	7.13	1.10	1.60	1.35	0.35
V	581	208	79.0	174	148	26.9	203	196	77.0	71.0	74.0	4.24
Y	3.50	6.20	3.70	8.70	86.0	3.80	18.6	33.0	3.50	3.40	3.45	0.07
Yb	0.00	0.00	0.00	0.90	14.10	0.60	5.20	5.65	0.40	n.d.	0.40	-
Zn	92.0	85.0	113	315	172	178	159	86.0	72.0	102	87.0	21.2
Zr	7.10	26.1	14.1	25.3	4891	7.50	828	1990	20.2	19.3	19.7	0.64

Tabella 34. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta nera CV12 (strato 3 e 4), prelevata da palazzo Corner (Venezia-Itaia); ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta nera CV12													
	Strato 3							Strato 4						
	Bc-9	Bc-10	Bc-11	Bc-12	Bc-13	Average	St. Dev.	Bc-14	Bc-15	Bc-16	Bc-17	Bc-18	Average	St. Dev.
As	258	158	169	299	216	220	59.5	71.1	128	303	258	109	174	101
Ba	381	2275	358	343	908	853	830	91.0	174	467	520	123	275	203
Cd	5.00	4.40	1.40	2.50	3.20	3.30	1.44	4.70	3.30	13.3	13.6	5.50	8.08	4.97
Ce	14.0	15.2	9.50	22.8	12.8	14.9	4.92	8.00	10.2	28.9	24.3	6.00	15.5	10.4
Co	11.1	9.60	9.50	13.8	3.60	9.52	3.74	3.00	5.50	8.50	6.00	1.70	4.94	2.66
Cr	48.5	39.6	27.6	62.0	51.0	45.7	12.9	19.8	31.6	74.0	59.0	9.30	38.7	27.1
Cu	95.0	113	111	104	111	107	7.43	116	146	321	208	76.0	173	95.5
Dy	2.20	4.60	2.50	4.50	0.50	2.86	1.72	0.70	1.20	3.50	2.40	1.00	1.76	1.17
Er	1.20	3.40	0.90	3.90	0.50	1.98	1.55	0.30	1.00	1.00	1.40	0.50	0.84	0.44
Eu	0.50	0.40	0.40	0.60	0.10	0.40	0.19	0.10	0.20	0.50	0.70	0.20	0.34	0.25
Fe	8893	18457	7698	10987	8457	10898	4398	10984	8652	24269	15654	3442	12600	7867
Gd	1.90	3.40	1.60	1.60	1.40	1.98	0.81	0.50	1.00	2.10	2.10	0.10	1.16	0.91
Hf	0.40	0.40	0.40	11.00	0.10	2.46	4.77	0.50	0.80	2.50	2.30	0.20	1.26	1.06
Ho	0.40	0.80	0.20	0.90	0.10	0.48	0.36	0.20	0.30	0.60	0.60	0.10	0.36	0.23
La	7.20	9.50	5.20	19.1	6.60	9.52	5.57	5.20	5.80	19.4	13.3	3.80	9.50	6.65
Lu	0.20	0.30	n.d.	0.60	0.10	0.30	0.22	0.10	n.d.	0.10	0.30	0.10	0.15	0.10
Mn	63.0	89.0	65.0	76.0	49.0	68.4	15.0	330	634	2570	2552	905	1398	1081
Mo	4.00	4.50	3.20	5.50	7.30	4.90	1.58	2.40	2.60	6.00	6.70	1.60	3.86	2.32

Tabella 34. Continuo.

	Crosta nera CV12													
	Strato 3							Strato 4						
	Bc-9	Bc-10	Bc-11	Bc-12	Bc-13	Average	St. Dev.	Bc-14	Bc-15	Bc-16	Bc-17	Bc-18	Average	St. Dev.
Nb	4.90	2.00	2.00	2.90	1.70	2.70	1.31	2.30	1.20	4.30	3.70	0.70	2.44	1.55
Nd	10.2	10.1	4.20	11.3	3.70	7.90	3.64	4.50	4.70	14.1	12.3	3.80	7.88	4.91
Ni	32.3	87.0	27.7	103	54.0	60.8	33.2	11.90	14.5	27.4	14.7	4.90	14.7	8.14
Pb	375	248	228	399	625	375	159	4042	7138	21591	18522	10712	12401	7456
Pr	1.80	2.10	1.30	2.50	1.10	1.76	0.57	1.00	1.50	3.40	3.00	0.70	1.92	1.21
Rb	25.0	18.9	18.3	21.5	12.4	19.2	4.64	34.6	31.7	82.0	106	10.3	52.9	39.6
Sb	34.1	16.6	20.8	21.0	25.2	23.5	6.64	58.0	79.0	258	274	91.0	152	105
Sc	5.60	5.10	2.70	8.50	2.00	4.78	2.58	2.10	2.20	9.60	10.9	1.50	5.26	4.59
Sm	1.90	2.10	1.30	2.00	0.50	1.56	0.67	1.30	0.90	4.00	2.80	0.50	1.90	1.46
Sn	27.6	24.2	16.9	18.0	12.9	19.9	5.90	36.5	48.8	146	111	31.7	74.8	50.9
Sr	259	680	421	412	386	432	153	237	426	1138	1019	344	633	414
Ta	0.40	0.20	0.30	0.10	n.d.	0.25	0.13	0.10	0.10	0.30	n.d.	n.d.	0.17	0.11
Tb	0.30	0.70	0.30	0.60	0.20	0.42	0.22	0.10	0.10	0.40	0.50	0.10	0.24	0.19
Th	3.30	2.00	2.20	7.80	0.90	3.24	2.69	1.70	1.60	3.90	3.60	0.50	2.26	1.44
Ti	723	525	548	611	431	568	108	613	509	1295	954	291	732	395
Tm	0.20	0.50	0.10	0.50	0.10	0.28	0.20	n.d.	0.10	0.20	0.20	0.10	0.15	0.08
U	2.20	4.60	1.70	5.60	3.50	3.52	1.62	1.10	2.00	6.10	5.50	2.20	3.38	2.26
V	48.9	132	45.9	159	291	135	100	25.2	24.3	66.0	64.0	19.0	39.7.	23.2
Y	11..6	45.5	13.5	28.1	7.60	21.3	15.6	6.20	6.80	18.4	14.1	4.40	9.98	5.99
Yb	1.30	1.80	n.d.	4.40	0.50	2.00	0.65	0.30	0.80	1.20	1.40	0.40	0.82	0.48
Zn	325	328	232	279	351	303	47.5	903	1483	5189	4890	2042	2901	1996
Zr	16.8	29.9	16.2	382	10.8	91.1	163	10.5	9.20	38.3	46.7	7.90	22.5	18.5

Tabella 35. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nel substrato inalterato CV di palazzo Corner (Venezia-Itaia); ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Substrato inalterato CV									
	US-1	US-2	US-3	US-4	US-5	US-6	US-7	US-7	Average	St. Dev.
As	4.70	8.60	6.90	6.40	14.5	15.0	7.60	8.60	9.04	3.74
Ba	5.80	9.00	8.00	18.3	12.5	34.2	4.10	45.2	17.1	14.9
Cd	n.d.	n.d.	0.60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.65	0.07
Ce	4.70	4.50	4.00	4.10	5.50	6.10	6.50	5.10	5.06	0.35
Co	0.30	0.80	1.30	1.00	0.80	1.30	n.d.	1.10	0.94	0.35
Cr	5.60	n.d.	n.d.	14.3	n.d.	24.1	n.d.	6.40	12.6	8.61
Cu	20.4	14.3	17.6	18.9	24.9	26.4	12.7	13.1	18.5	5.19
Dy	0.90	0.30	0.20	0.60	0.70	1.30	0.50	n.d.	0.64	0.37
Er	0.70	0.50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.60	0.14
Eu	0.20	0.10	0.20	0.10	n.d.	n.d.	0.40	0.30	0.22	0.12
Fe	1034	764	1171	1370	1145	1826	837	1118	1158	331
Gd	1.30	0.30	0.20	0.30	1.30	0.70	n.d.	0.90	0.71	0.47
Hf	n.d.	n.d.	n.d.	0.30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.30	-
Ho	0.10	n.d.	0.10	0.10	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	0.10	0.00
La	2.60	4.20	1.90	2.50	2.50	2.70	3.10	2.20	2.71	0.69
Lu	n.d.	0.10	0.10	0.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	0.00
Mn	43.7	40.4	44.0	43.9	36.7	37.8	30.2	41.9	39.8	4.78
Mo	0.70	1.10	2.10	2.20	n.d.	n.d.	n.d.	1.50	1.52	0.64

Tabella 35. Continuo.

	Substrato inalterato CV									
	US-1	**US-2**	**US-3**	**US-4**	**US-5**	**US-6**	**US-7**	**US-7**	**Average**	**St. Dev.**
Nb	0.60	0.40	0.30	0.50	0.10	0.60	0..40	0.50	0.43	0.17
Nd	2.20	1.50	1.60	1.30	4.30	1.90	3.10	1.40	2.16	1.04
Ni	2.90	2.50	5.30	4.80	5.90	10.3	2.00	4.70	4.80	2.63
Pb	125	81.0	82.0	67.0	256	225	159	43.1	130	77.4
Pr	0.30	0.60	0.50	0.60	0.50	0.80	0.60	0.50	0.55	0.14
Rb	6.60	4.10	6.10	8.00	7.90	13.8	5.70	9.00	7.65	2.92
Sb	9.50	3.00	2.70	2.20	5.10	4.40	2.60	0.70	3.78	2.67
Sc	n.d.	1.20	1.00	0.80	n.d.	n.d.	n.d.	1.50	1.13	0.30
Sm	2.50	0.70	0.60	0.30	1.00	n.d.	1.30	0.60	0.88	0.77
Sn	1.40	n.d.	0.40	0.40	1.00	3.90	0.80	n.d.	1.32	1.32
Sr	204	172	179	206	262	176	254	222	209	34.6
Ta	n.d.	n.d.	0.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	-
Tb	0.20	n.d.	0.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.20	0.17	0.06
Th	0.90	0.40	0.60	0.60	1.10	0.90	1.00	0.90	0.80	0.24
Ti	166	124	134	153	110	184	94.0	197	145.2	36.1
Tm	n.d.	n.d.	0.10	0.10	n.d.	n.d.	0.10	n.d.	0.10	0.00
U	2.80	1.00	0.80	1.00	1.40	1.00	0.90	1.40	1.29	0.65
V	5.80	5.80	7.90	8.60	14.8	17.9	10.6	17.6	11.1	5.00
Y	3.90	1.50	1.40	1.40	1.60	1.80	2.80	1.80	2.03	0.88
Yb	n.d.	n.d.	0.30	n.d.	0.70	n.d.	n.d.	n.d.	0.50	0.2
Zn	255	280	289	281	294	406	265	53.0	265	97.7
Zr	26.7	2.90	3.30	4.00	3.40	5.40	2.70	5.80	6.78	8.13

DUOMO DI FIRENZE (ITALIA)

Tabella 36. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nelle croste nere DF3, DF4, prelevate dal Duomo di Firenze (Italia), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta near DF3							Crosta near DF4						
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	***Average***	***St. Dev.***	**Bc-1**	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	***Average***	***St. Dev.***
As	33.8	7.17	16.1	13.6	8.50	15.8	10.7	68.7	31.8	33.8	55.8	21.9	37.2	21.5
Cd	1.07	n.d	n.d	0.50	n.d	0.79	0.40	0.25	1.24	0.34	1.01	0.43	0.71	0.42
Ce	8.04	4.75	8.52	5.38	1.01	5.54	3.01	8.28	16.4	8.03	10.2	11.8	11.8	3.72
Co	1.97	1.53	2.56	2.84	2.19	2.22	0.51	4.60	5.64	3.55	2.62	3.69	3.57	1.51
Cr	34.4	14.4	22.0	21.9	11.2	20.8	8.97	28.5	22.0	23.4	43.0	19.6	25.6	9.42
Cu	37.4	45.8	178	181	176	123	74.7	77.8	133	78.7	97.2	154	99.2	37.3
Dy	0.87	0.34	0.62	0.31	n.d	0.53	0.26	0.85	1.24	0.83	1.49	1.14	1.27	0.46
Er	0.37	0.21	0.72	0.15	n.d	0.36	0.25	0.75	0.93	0.20	0.36	0.37	0.68	0.47
Eu	0.24	0.14	0.33	0.04	0.02	0.16	0.13	0.15	0.21	0.29	0.41	0.25	0.29	0.11
Gd	1.31	0.28	n.d	1.20	n.d	0.93	0.57	0.45	1.43	0.79	1.16	0.72	1.04	0.48
Hf	0.13	0.06		0.93	0.08	0.30	0.42	0.46	n.d	n.d	n.d	0.21	0.30	0.14
Ho	0.14	0.03	n.d	0.06	n.d	0.07	0.05	0.13	0.37	0.21	0.12	0.25	0.23	0.10
La	6.14	2.25	4.46	4.12	0.67	3.53	2.11	6.55	9.89	4.48	5.66	6.91	7.03	1.98
Lu	0.04	0.04	0.06	0.10	n.d	0.06	0.03	0.01	0.07	0.15	0.04	0.04	0.07	0.05
Mn	50.8	48.9	144.9	110	128	96.5	44.3	93.7	336	188	128	283	189	101
Mo	5.03	1.47	2.05	2.37	0.26	2.24	1.76	5.82	1.25	1.14	1.59	0.65	1.80	2.02

Tabella 36. Continuo.

	Crosta nera DF3							Crosta nera DF4						
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	***Average***	***St. Dev.***	**Bc-1**	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	***Average***	***St. Dev.***
Nb	1.32	0.95	0.72	2.66	0.28	1.19	0.91	3.49	1.67	4.55	1.64	2.03	2.33	1.43
Nd	5.25	2.03	3.58	3.73	0.29	2.98	1.89	4.95	6.55	4.22	5.76	6.53	6.27	1.87
Ni	12.6	6.77	10.6	11.5	3.54	9.01	3.77	17.4	17.2	12.9	13.8	10.7	13.3	3.73
Pb	292	84.3	171	196	58.8	160	93.1	111	217	141	203	546	253	158
Pr	1.18	0.51	0.89	0.77	0.21	0.72	0.37	1.06	1.65	1.33	1.27	1.40	1.51	0.45
Rb	14.8	11.9	10.0	15.0	17.0	13.7	2.77	21.7	33.4	28.6	25.9	21.1	23.4	8.05
Sb	6.51	4.53	10.5	10.6	12.2	8.87	3.21	6.97	8.10	4.34	5.94	9.39	6.29	2.37
Sc	2.22	1.19	1.36	2.99	0.52	1.66	0.96	2.17	2.66	3.33	3.39	2.30	2.50	0.84
Sm	0.83	0.60	0.40	0.75	n.d	0.65	0.19	0.76	1.83	0.65	1.19	0.87	1.23	0.59
Sn	4.92	2.49	5.36	5.36	2.29	4.08	1.56	4.95	11.9	13.2	16.0	10.5	10.8	3.92
Sr	4314	2129	2680	2627	1425	2635	1065	992	1516	1318	1365	807	1082	388
Ta	0.03	0.11	0.02	0.33		0.12	0.15	0.16	0.04	0.32	0.01	0.11	0.12	0.11
Tb	0.20	0.07	0.07	0.04	n.d	0.09	0.07	0.02	0.15	0.10	0.20	0.13	0.15	0.10
Th	1.21	0.79	1.40	1.15	0.05	0.92	0.54	2.05	1.42	2.77	1.80	1.77	1.81	0.59
Ti	396	257	205	955	69.2	377	344	755	489	1530	504	530	670	454.
Tm	n.d	0.04	0.09	0.02	0.01	0.04	0.03	n.d	0.16	0.05	0.14	n.d	0.12	0.05
U	0.40	0.44	0.80	0.81	1.24	0.74	0.34	0.51	0.71	0.58	0.41	0.78	0.61	0.14
V	30.5	18.4	27.8	36.1	13.0	25.2	9.33	63.1	45.9	31.7	41.6	68.3	43.5	21.2
Y	4.36	2.43	2.81	3.68	1.03	2.86	1.27	3.49	7.19	4.53	7.59	3.45	6.23	3.00
Yb	0.18	n.d	n.d	0.63	0.30	0.37	0.23	n.d	n.d	0.24	0.15	0.20	0.38	0.37
Zn	20.4	36.6	132	119	201	102	74.1	48.9	212	140	62.4	213	118	83.0

Tabella 37. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta nera DF8, prelevata dal Duomo di Firenze (Italia), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta nera DF8												
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-9**	**Bc-10**	**Bc-11**	**Bc-11**	***Average***	***St. Dev.***
As	10.9	11.6	14.6	15.1	31.2	17.9	118	113	85.9	66.4	80.9	55.5	42.4
Cd	1.00	1.38	1.31	1.39	0.68	0.80	0.95	0.93	1.26	1.71	1.57	1.20	0.34
Ce	16.1	9.14	18.8	7.47	12.9	6.12	8.51	10.0	11.4	68.2	9.34	16.2	18.6
Co	1.29	0.85	2.12	2.47	2.32	1.38	4.03	2.65	5.06	2.42	2.63	2.59	1.20
Cr	16.9	6.69	24.8	35.0	20.4	14.7	31.5	35.4	33.6	56.7	42.6	30.1	14.3
Cu	54.9	34.8	78.6	83.3	83.5	42.1	83.1	86.4	86.4	64.8	82.7	72.6	19.1
Dy	2.05	1.36	1.51	0.64	0.98	0.30	0.67	0.77	1.06	4.29	0.90	1.25	1.13
Er	1.46	0.48	0.84	0.34	0.55	n.d	0.42	0.27	0.33	1.25	0.63	0.57	0.31
Eu	0.41	0.32	0.51	0.20	0.28	0.16	0.26	0.23	0.17	0.17	0.27	0.26	0.10
Gd	1.71	1.67	1.79	0.69	0.70	0.44	0.70	0.75	0.55	3.70	1.14	1.21	0.99
Hf	0.23	0.29	0.53	0.26	0.34	n.d	0.54	0.33	0.38	1.32	0.53	0.50	0.33
Ho	0.31	0.16	0.13	0.20	0.13	0.04	0.19	0.14	0.12	0.64	0.15	0.19	0.16
La	8.71	6.05	11.4	4.86	6.35	3.24	5.81	7.82	5.88	34.4	4.06	8.99	9.22
Lu	0.12	0.09	0.13	0.09	0.12	n.d	0.01	0.05	0.10	0.21	n.d	0.10	0.06
Mn	101	148	163	83.1	123	58.6	70.2	79.9	159	77.5	84.1	105	39.7
Mo	0.34	0.62	0.53	0.83	2.51	0.36	1.81	2.72	1.83	1.39	1.33	1.39	0.82

Tabella 37. Continuo.

	Crosta nera DF8												
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-9**	**Bc-10**	**Bc-11**	**Bc-11**	***Average***	***St. Dev.***
Nb	0.62	0.26	1.94	1.84	1.94	0.75	1.69	2.44	2.87	2.19	9.74	2.57	2.63
Nd	9.61	5.63	11.35	5.08	6.36	3.25	4.54	4.97	7.27	28.90	4.82	8.22	7.59
Ni	7.80	5.16	11.5	13.7	13.5	10.2	21.6	14.0	13.0	18.3	13.5	13.4	4.39
Pb	300	814	840	265	298	291	249	294	243	230	262	379	237
Pr	2.34	1.32	2.75	1.04	1.59	0.84	1.15	1.18	1.35	8.00	1.25	2.05	2.16
Rb	9.92	3.72	18.4	19.4	14.0	9.35	25.2	19.9	18.0	18.7	15.7	16.2	6.03
Sb	3.01	3.76	4.33	11.3	6.49	2.36	10.2	11.0	11.1	8.58	9.14	7.84	3.37
Sc	1.14	0.97	1.83	2.73	2.44	0.97	3.66	3.83	2.72	3.46	4.43	2.70	1.18
Sm	2.06	1.56	2.20	0.70	1.14	0.67	0.64	0.51	1.24	4.91	1.40	1.50	1.31
Sn	7.98	9.18	10.9	14.5	11.15	6.52	10.0	8.77	9.51	9.61	11.2	10.1	2.08
Sr	496	492	478	331	277	272	341	279	252	233	290	324	90.5
Ta	0.07	n.d	0.20	0.10	0.18	0.01	0.07	0.21	0.35	0.14	0.88	0.24	0.26
Tb	0.31	0.19	0.20	0.20	0.13	0.07	0.10	0.13	0.19	0.48	0.20	0.19	0.11
Th	1.04	1.11	2.62	2.02	1.76	1.35	1.67	2.21	3.29	2.03	2.36	2.04	0.63
Ti	214	99.7	511	757	408	350	652	840	1417	825	4282	1014	1202
Tm	0.15	0.06	0.09	0.02	0.09	n.d	0.04	0.05	n.d	0.17	0.05	0.07	0.05
U	0.66	0.51	0.93	0.81	0.56	0.50	0.58	0.87	0.91	0.95	0.75	0.74	0.18
V	10.4	5.94	17.1	36.6	27.7	14.5	29.7	37.9	36.2	31.8	37.9	27.5	11.2
Y	11.1	7.21	7.39	4.72	5.06	1.88	3.72	3.31	4.49	16.5	4.59	5.89	4.09
Yb	0.94	0.22	0.14	0.28	0.50	0.05	0.29	0.39	0.31	0.75	0.40	0.33	0.20
Zn	28.1	19.6	45.5	52.2	90.4	26.1	77.3	83.0	76.1	65.6	63.4	59.9	23.8

Tabella 38. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta nera DF10, prelevata dal Duomo di Firenze (Italia), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta neraDF10									
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-8**	***Average***	***St. Dev.***
As	28.3	29.9	26.4	7.17	23.3	28.8	42.3	55.7	30.2	14.1
Cd	1.27	n.d	2.15	0.22	0.33	0.49	0.39	0.79	0.81	0.69
Ce	7.30	12.2	4.06	2.04	5.07	3.93	8.82	3.99	5.93	3.32
Co	4.54	4.62	1.66	1.24	1.39	1.62	11.4	0.84	3.41	3.54
Cr	24.6	19.3	15.2	6.31	19.0	14.0	56.5	11.8	20.8	15.4
Cu	103	86.1	82.3	33.3	67.0	64.1	203	69.9	88.7	50.6
Dy	1.28	0.78	0.60	0.17	0.85	0.47	1.04	0.39	0.70	0.36
Er	0.80	0.25	0.47	0.09	0.37	0.23	0.40	0.25	0.36	0.21
Eu	0.20	0.18	0.08	0.04	0.23	0.08	0.27	n.d	0.15	0.09
Gd	1.02	1.00	0.23	0.42	0.72	0.67	1.24	0.44	0.72	0.35
Hf	0.38	n.d	0.17	n.d	n.d	n.d	0.18	0.11	0.21	0.12
Ho	0.17	0.18	0.11	0.05	0.14	0.12	0.15	0.06	0.12	0.05
La	3.48	5.81	2.47	1.27	3.17	2.40	4.82	2.15	3.20	1.49
Lu	0.03	0.06	0.10	0.02	0.06	0.02	n.d	0.03	0.05	0.03
Mn	126	63.8	51.4	19.0	52.3	56.4	66.9	25.4	57.7	32.6
Mo	1.43	2.07	1.77	0.62	1.00	2.78	2.21	1.54	1.68	0.69

Tabella 38. Continuo.

	Crosta neraDF10									
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-8**	***Average***	***St. Dev.***
Nb	2.39	0.95	0.48	0.25	0.79	0.81	1.16	0.37	0.90	0.68
Nd	3.88	6.58	1.71	1.40	2.44	1.62	5.85	2.31	3.22	2.01
Ni	15.2	15.0	6.59	5.50	8.49	7.87	26.8	7.36	11.6	7.16
Pb	434	202	157	30.2	74.1	89.8	115	55.9	145	129
Pr	1.14	1.63	0.50	0.22	0.83	0.45	1.61	0.50	0.86	0.54
Rb	14.7	9.14	6.58	2.23	5.12	6.74	14.9	4.77	8.02	4.61
Sb	8.96	7.16	12.2	4.61	6.50	7.10	9.62	6.76	7.87	2.33
Sc	1.64	2.43	1.12	0.56	2.53	0.79	1.68	1.54	1.54	0.71
Sm	1.12	1.10	0.48	0.44	0.63	0.53	1.22	0.28	0.73	0.36
Sn	10.9	12.8	20.4	2.55	4.38	10.3	7.11	5.89	9.29	5.68
Sr	521	891	620	513	534	666	881	775	675	157
Ta	0.21	0.08	0.07	n.d	0.06	0.05	0.14	n.d	0.10	0.06
Tb	0.18	0.14	0.05	n.d	0.12	0.11	0.17	0.04	0.11	0.06
Th	1.30	1.42	0.64	0.24	1.04	0.81	1.03	0.38	0.86	0.42
Ti	775	385	182	81.4	233	271	424	154	313	219
Tm	0.07	0.05	0.03	0.04	0.08	0.10	0.06	0.05	0.06	0.02
U	1.04	1.11	2.08	0.64	1.07	1.07	2.11	1.08	1.27	0.53
V	31.5	36.5	20.6	5.49	25.5	16.4	22.4	13.3	21.4	9.94
Y	5.38	4.62	2.94	1.30	4.71	2.62	5.92	2.17	3.71	1.67
Yb	0.35	0.42	n.d	0.23	0.53	0.21	0.60	0.15	0.36	0.17
Zn	159	53.9	54.2	11.9	43.3	25.5	49.9	13.7	51.5	46.9

Tabella 39. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nel substrato inalterato DF, Duomo di Firenze (Italia), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Substrato inalterato DF														
	Us-1	**Us-2**	**Us-3**	**Us-4**	**Us-5**	**Us-6**	**Us-7**	**Us-8**	**Us-9**	**Us-10**	**Us-11**	**Us-12**	**US-13**	***Average***	***St. Dev.***
As	3.37	2.61	n.d	1.16	3.27	2.98	1.13	n.d	n.d	1.65	1.62	n.d	n.d	2.22	0.94
Cd	0.32	0.95	0.81	0.52	0.86	0.56	0.54	0.89	n.d	n.d	n.d	n.d	1.21	0.74	0.27
Ce	1.98	1.76	2.56	1.97	1.13	0.90	0.27	0.50	0.72	1.19	1.74	1.43	1.19	1.33	0.66
Co	1.69	0.25	n.d	0.79	0.56	n.d	n.d	n.d	n.d	0.55	0.22	n.d	n.d	0.68	0.54
Cr	7.25	n.d	n.d	3.96	n.d	n.d	3.28	2.96	3.58	7.68	n.d	n.d	n.d	4.79	2.11
Cu	36.0	4.69	11.6	25.5	3.56	14.8	1.31	1.76	n.d	25.1	1.28	n.d	1.06	11.5	12.3
Dy	0.21	0.54	n.d	n.d	n.d	0.04	n.d	0.19	0.30	0.31	0.64	0.70	0.26	0.35	0.22
Er	0.08	0.23	0.29	n.d	0.27	0.53	n.d	0.34	0.18	0.43	0.33	0.51	n.d	0.32	0.14
Eu	0.06	0.04	n.d	n.d	0.04	0.14	0.08	n.d	n.d	n.d	0.12	0.09	0.24	0.10	0.07
Gd	n.d	n.d	0.28	0.56	n.d	n.d	n.d	0.37	n.d	n.d	0.70	n.d	0.39	0.46	0.17
Hf	n.d	1.13	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.21	n.d	0.09	n.d	n.d	0.48	0.57
Ho	n.d	0.13	0.10	0.03	n.d	0.05	n.d	n.d	n.d	0.08	0.13	0.08	n.d	0.08	0.04
La	1.38	2.27	1.73	1.22	0.74	0.79	0.54	0.59	0.45	1.39	1.64	0.98	1.06	1.14	0.54
Lu	0.14	0.03	n.d	n.d	n.d	n.d	0.01	n.d	0.08	0.07	0.08	n.d	n.d	0.07	0.05
Mn	115.7	54.6	72.8	111	38.0	199	61.0	81.8	60.5	54.7	17.6	6.10	21.4	68.8	51.2
Mo	0.53	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.16	0.23	n.d	n.d	n.d	0.24	n.d	0.29	0.16

Tabella 39. Continuo.

	Substrato inalterato DF														
	Us-1	**Us-2**	**Us-3**	**Us-4**	**Us-5**	**Us-6**	**Us-7**	**Us-8**	**Us-9**	**Us-10**	**Us-11**	**Us-12**	**Us-13**	***Average***	***St. Dev.***
Nb	0.09	n.d	n.d	0.26	0.20	0.01	n.d	n.d	n.d	0.15	n.d	n.d	n.d	0.14	0.10
Nd	1.22	0.14	0.59	0.60	0.97	n.d	0.45	0.51	0.55	0.74	1.02	0.48	0.57	0.65	0.29
Ni	1.89	n.d	n.d	n.d	2.20	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.91	1.67	0.67
Pb	102	5.80	44.5	20.5	10.0	47.2	1.37	56.0	0.84	67.9	9.20	13.4	10.1	29.9	31.2
Pr	0.20	0.31	0.35	0.22	0.15	0.17	0.04	n.d	0.13	0.21	0.22	0.11	0.23	0.20	0.08
Rb	2.42	n.d	0.48	0.74	0.64	n.d	n.d	n.d	n.d	0.55	0.48	0.38	0.16	0.73	0.70
Sb	1.46	1.61	3.32	1.00	0.71	0.70	n.d	0.38	n.d	1.00	n.d	n.d	n.d	1.27	0.92
Sc	n.d	n.d	1.09	n.d	1.13	n.d	n.d	n.d	n.d	1.52	n.d	1.12	n.d	1.22	0.20
Sm	0.67	0.34	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.23	n.d	0.68	n.d	n.d	0.60	0.50	0.21
Sn	1.38	n.d	0.85	0.44	0.27	0.85	n.d	n.d	n.d	n.d	0.34	0.75	n.d	0.70	0.39
Sr	309	276	284	283	281	277	269	287	270	269	232	235	241	270	22.0
Ta	n.d	n.d	n.d	0.04	0.17	n.d	n.d	n.d	n.d	0.05	0.06	n.d	n.d	0.08	0.06
Tb	0.10	0.12	0.06	0.03	0.06	0.03	n.d	n.d	0.05	n.d	0.05	n.d	0.06	0.06	0.03
Th	n.d	0.48	0.16	0.04	0.15	0.03	n.d	n.d	0.07	0.05	0.10	n.d	n.d	0.13	0.15
Ti	23.0	n.d	n.d	3.60	n.d	n.d	3.89	n.d	4.22	6.16	10.9	n.d	n.d	8.63	7.56
Tm	0.08	0.08	0.10	0.03	0.07	n.d	0.01	n.d	0.03	n.d	0.08	n.d	n.d	0.06	0.03
U	0.24	n.d	0.77	0.11	n.d	0.12	0.01	n.d	n.d	0.12	n.d	0.08	n.d	0.21	0.26
V	5.21	3.35	2.12	2.29	1.98	1.12	1.09	0.47	0.86	4.00	2.77	1.48	0.80	2.12	1.40
Y	2.44	2.50	2.39	3.51	1.95	2.04	1.39	2.54	1.82	3.66	4.62	3.14	3.77	2.75	0.93
Yb	n.d	n.d	n.d	0.40	n.d	n.d	0.15	n.d	n.d	0.50	n.d	n.d	n.d	0.35	0.18
Zn	38.8	17.6	16.2	32.6	20.5	8.26	n.d	3.22	n.d	43.2	4.27	11.0	5.59	18.3	14.1

VITTOIANO, ROMA (ITALIA)

Tabella 40. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta nera e nel substrato inalterato del campione VR2, prelevato dal monumento Vittoriano (Roma-Italia), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	VR2 Black Crust						VR2 Substrate						
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	***Average***	***St. Dev.***	**Us-1**	**Us--2**	**Us--3**	**Us--4**	**Us--5**	***Average***	***St. Dev.***
As	33.0	63.9	71.0	51.3	54.8	16.6	3.25	0.80	1.48	n.d	n.d	1.84	1.26
Cd	6.87	2.36	0.86	2.19	3.07	2.62	n.d	1.17	0.49	0.85	1.41	0.98	0.40
Ce	46.0	66.5	85.4	78.4	69.0	17.2	1.41	1.11	1.15	0.80	2.25	1.34	0.55
Co	5.62	7.18	9.49	6.85	7.29	1.62	0.59	0.41	0.25	0.22	0.18	0.33	0.17
Cr	32.3	38.1	24.2	22.6	29.3	7.23	n.d	n.d	13.54	n.d	n.d	13.54	-
Cu	85.8	120	103	75.2	95.9	19.5	13.46	10.57	4.79	5.13	5.81	7.95	3.86
Dy	1.56	2.44	2.47	3.01	2.37	0.60	0.11	n.d	0.11	n.d	n.d	0.11	0.00
Er	0.88	1.36	1.39	1.52	1.29	0.28	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	-	-
Eu	0.63	1.01	1.22	1.24	1.02	0.28	n.d	n.d	0.20	n.d	0.05	0.13	0.10
Gd	2.37	4.53	5.55	4.79	4.31	1.36	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	-	-
Hf	1.80	2.20	3.31	2.72	2.51	0.65	n.d	n.d	n.d	0.08	n.d	0.08	-
Ho	0.36	0.42	0.59	0.49	0.47	0.10	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	-	-
La	24.7	38.0	43.6	40.8	36.8	8.37	0.81	0.55	0.86	0.49	0.86	0.71	0.18
Lu	0.13	0.10	0.20	0.17	0.15	0.04	n.d	n.d	0.02	n.d	n.d	0.02	-
Mn	178	252	345	254	257	68.2	43.3	28.9	28.7	27.8	33.5	32.4	6.45
Mo	1.00	2.64	4.57	0.42	2.16	1.86	0.11	n.d	0.25	n.d	n.d	0.18	0.10

Tabella 40. Continuo

	VR2 Black Crust						VR2 Substrate						
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	***Average***	***St. Dev.***	**Us-1**	**Us--2**	**Us--3**	**Us--4**	**Us--5**	***Average***	***St. Dev.***
Nb	5.66	7.63	10.34	6.41	7.51	2.05	0.11	0.30	0.37	0.36	0.21	0.27	0.11
Nd	18.37	29.42	37.85	34.63	30.07	8.54	7.21	0.50	0.20	0.06	0.83	1.76	3.06
Ni	10.12	26.38	31.92	18.75	21.79	9.47	1.72	0.77	1.18	0.24	0.44	0.87	0.59
Pb	309	569	509	341	432	127	210	58.9	39.4	45.1	69.7	84.6	71.1
Pr	5.11	8.13	9.54	8.37	7.79	1.89	0.41	0.25	0.30	0.20	0.07	0.24	0.13
Rb	49.7	62.4	92.2	83.3	71.9	19.4	2.16	2.74	1.72	n.d	1.65	2.07	0.50
Sb	6.82	10.45	8.48	5.65	7.85	2.09	n.d	0.34	0.32	n.d	n.d	0.33	0.01
Sc	2.53	4.39	5.76	3.92	4.15	1.33	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	-	-
Sm	3.91	5.71	5.53	5.80	5.24	0.89	n.d	0.34	n.d	0.34	n.d	0.34	0.00
Sn	103	17.2	13.7	18.1	38.0	43.2	0.42	0.71	0.26	n.d	0.29	0.42	0.20
Sr	448	844	590	448	583	187	242	225	225	198	197	217	19.4
Ta	0.29	0.35	0.59	0.44	0.42	0.13	0.02	0.07	n.d	0.04	n.d	0.04	0.02
Tb	0.36	0.41	0.62	0.50	0.47	0.11	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	-	-
Th	11.9	18.8	23.4	19.2	18.3	4.78	0.36	0.07	0.13	0.06	0.09	0.14	0.13
Ti	950	1714	2228	1890	1696	541	69.6	75.0	53.1	76.7	50.0	64.9	12.5
Tm	0.09	0.16	0.16	0.17	0.15	0.04	n.d	n.d	n.d	n.d	0.03	0.03	-
U	2.34	4.55	4.69	3.89	3.87	1.08	1.00	0.76	0.70	0.70	0.82	0.79	0.13
V	43.1	80.9	89.7	53.3	66.8	22.1	9.24	8.21	7.20	5.32	6.34	7.26	1.54
Y	9.26	13.9	15.8	13.2	13.0	2.74	1.65	1.35	1.38	1.33	1.53	1.45	0.14
Yb	0.55	1.41	0.99	0.84	0.95	0.36	n.d	0.17	n.d	0.34	n.d	0.26	0.12
Zn	107	138	150	117	128	19.6	95.8	44.6	35.3	50.4	48.0	54.8	23.6

DUOMO DI MILANO (ITALIA)

Tabella 41. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta nera DM8, prelevata dal Duomo di Milano (Italia), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta near DM8												
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-8**	**Bc-9**	**Bc-10**	**Bc-11**	***Average***	***Dev.st***
As	33.3	32.3	91.7	38.8	43.8	22.0	52.4	69.5	74.1	5.13	13.0	43.3	26.7
Cd	2.23	2.66	3.40	1.55	3.07	0.93	2.94	2.06	4.66	1.20	1.03	2.34	1.15
Ce	5.73	7.73	5.59	5.11	3.83	2.03	4.51	7.10	8.03	2.57	2.88	5.01	2.07
Co	2.34	2.44	4.54	3.25	3.48	1.39	1.91	3.63	3.69	4.12	1.39	2.93	1.09
Cr	22.2	24.6	23.8	14.2	10.2	5.52	24.0	22.9	29.0	2.40	3.75	16.6	9.66
Cu	146	124	116	109	75.1	119	89.4	108	168	213	148	129	38.6
Dy	0.28	0.40	0.62	0.24	0.26	0.02	1.28	0.85	0.53	0.22	0.07	0.43	0.37
Er	0.31	0.13	0.12	0.08	n.d	0.10	0.42	0.48	0.39	n.d	0.34	0.26	0.16
Eu	0.13	0.07	0.18	n.d	0.20	0.03	0.21	0.29	0.11	0.13	0.16	0.15	0.07
Gd	0.34	0.72	0.53	0.33	0.37	0.16	1.43	0.76	0.27	0.35	0.34	0.51	0.36
Hf	n.d	0.39	n.d	0.13	0.25	n.d	0.09	n.d	n.d	n.d	0.40	0.25	0.14
Ho	0.09	0.10	0.10	0.02	0.03	0.01	0.21	0.15	0.01	0.04	0.11	0.08	0.06
La	2.07	4.03	2.41	1.93	2.21	1.09	2.27	3.56	4.21	1.38	2.09	2.48	1.02
Lu	0.06	0.05	0.02	0.05	0.02	0.01	0.08	0.07	0.01	0.02	n.d	0.04	0.03
Mn	93.5	76.8	117	73.8	66.3	44.3	92.9	238	88.0	16.2	29.3	85.1	58.8
Mo	8.12	4.36	5.05	1.69	3.08	0.78	7.24	5.50	6.26	0.31	0.76	3.92	2.77

Tabella 41. Continuo

	Crosta nera DM8												
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-8**	**Bc-9**	**Bc-10**	**Bc-11**	***Average***	***Dev.st***
Nb	0.74	1.95	1.08	0.93	0.91	0.50	0.96	1.33	1.23	0.40	0.34	0.94	0.47
Nd	2.44	2.67	2.28	2.42	1.80	1.15	2.44	3.40	2.23	2.10	1.30	2.20	0.63
Ni	48.9	26.5	15.9	11.7	16.6	16.8	18.1	17.9	18.0	8.23	5.04	18.5	11.5
Pb	551	361	573	384	321	376	524	411	472	134	260	397	131
Pr	0.74	1.26	0.57	0.49	0.52	0.24	0.83	0.90	0.88	0.26	0.38	0.64	0.31
Rb	11.7	12.2	14.5	9.87	18.4	11.2	10.4	25.4	20.8	7.08	6.99	13.5	5.82
Sb	18.2	13.4	27.1	12.1	12.9	3.69	26.3	28.0	25.9	7.48	16.6	17.4	8.43
Sc	1.33	2.44	1.43	1.05	0.54	1.03	1.42	4.00	1.72	0.62	n.d	1.56	1.02
Sm	0.61	0.47	0.60	0.23	0.45	0.07	0.80	0.51	n.d	0.65	0.45	0.48	0.21
Sn	15.0	17.9	46.6	21.5	14.7	8.13	29.9	19.1	34.7	9.45	9.01	20.5	12.1
Sr	562	335	383	306	241	186	387	422	351	323	364	351	97.2
Ta	0.10	0.15	0.06	0.08	0.10	0.01	0.13	0.07	0.07	n.d	0.05	0.08	0.04
Tb	0.05	0.07	0.08	0.02	0.03	0.01	0.19	0.10	n.d	0.03	0.03	0.06	0.05
Th	0.39	0.55	0.55	0.50	0.50	0.57	0.71	1.70	0.81	0.45	0.65	0.67	0.36
Ti	315	717	370	169	195	182	260	323	254	107	228	284	163
Tm	0.02	0.03	0.02	0.02	n.d	n.d	0.06	0.07	0.03	n.d	0.02	0.03	0.02
U	2.05	1.19	1.42	0.69	0.84	0.52	0.92	0.91	0.89	0.50	0.85	0.98	0.44
V	124	63.6	54.3	21.9	32.7	6.28	99.0	35.8	64.0	3.81	4.99	46.4	39.3
Y	1.85	1.94	2.26	1.29	1.37	0.86	5.59	4.15	1.83	1.66	2.59	2.31	1.39
Yb	0.14	0.32	0.12	n.d	0.11	n.d	0.59	0.30	n.d	n.d	n.d	0.26	0.18
Zn	438	271	292	285	258	487	185	162	303	31.1	289	273	124

Tabella 42. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce nella crosta nera DM11, prelevata dal Duomo di Milano (Italia), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta nera DM11							
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	***Average***	***Dev.st***
As	6.82	25.7	14.2	13.9	18.2	37.0	19.3	9.73
Cd	2.19	4.72	3.36	1.34	1.42	1.18	2.37	1.57
Ce	0.99	3.63	1.87	1.55	24.5	18.0	8.41	10.6
Co	3.42	4.48	9.97	1.96	2.62	2.35	4.13	3.33
Cr	37.3	17.2	31.8	6.92	13.8	16.5	20.6	9.11
Cu	56.1	181	122	113	67.3	104	107	41.2
Dy	0.08	0.40	0.11	0.30	0.92	3.37	0.86	1.35
Er	n.d	0.17	n.d	n.d	0.70	1.39	0.75	0.61
Eu	n.d	0.10	n.d	0.10	0.28	0.74	0.30	0.30
Gd	n.d	0.52	0.20	0.30	3.08	3.61	1.54	1.66
Hf	0.10	n.d	0.05	n.d	n.d	0.07	0.07	0.01
Ho	n.d	0.07	n.d	0.05	0.16	0.64	0.23	0.28
La	0.69	2.25	1.76	1.17	14.40	10.62	5.15	6.07
Lu	n.d	0.06	n.d	0.03	0.05	0.21	0.09	0.08
Mn	46.5	77.3	675	44.4	37.1	62.4	157	278
Mo	3.68	3.55	14.7	2.74	0.40	2.72	4.63	5.65

Tabella 42. Continuo.

	Crosta nera DM11							
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	***Average***	***Dev.st***
Nb	0.20	1.34	0.59	2.84	0.74	1.31	1.17	0.89
Nd	0.38	1.81	1.15	0.23	12.1	12.3	4.65	6.11
Ni	79.0	24.1	34.0	10.9	5.86	14.3	28.0	11.2
Pb	1381	6351	15651	4542	6128	6811	6811	4418
Pr	n.d	0.39	0.39	0.24	3.03	2.72	1.36	1.39
Rb	3.90	12.0	5.78	15.4	15.6	14.8	11.2	4.12
Sb	3.71	14.3	16.6	10.0	4.22	13.5	10.4	4.82
Sc	0.48	1.26	1.57	2.16	2.46	2.71	1.77	0.61
Sm	n.d	0.10	n.d	0.43	0.81	2.88	1.05	1.25
Sn	7.75	17.5	6.73	6.01	4.87	7.99	8.48	5.10
Sr	224	354	222	564	283	379	338	129
Ta	n.d	0.20	0.06	0.27	0.13	0.31	0.19	0.10
Tb	0.01	0.07	0.05	0.04	0.15	0.55	0.14	0.21
Th	0.16	0.67	0.44	0.71	3.58	5.76	1.89	2.36
Ti	177	521	210	261	189	250	268	135
Tm	n.d	0.01	n.d	0.01	0.06	0.13	0.05	0.06
U	0.24	1.56	0.39	1.07	0.84	5.02	1.52	1.86
V	152	36.3	89.6	13.0	19.3	20.4	55.2	31.3
Y	0.57	2.09	1.14	1.57	4.25	19.54	4.86	7.82
Yb	n.d	0.10	0.11	0.09	0.07	1.02	0.28	0.42
Zn	653	2750	3256	1030	336	448	1413	1352

Tabella 43. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nel substrato lapideo inalterato DM, Duomo di Milano, ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Substrato inalterato DM										
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-8**	**Bc-9**	***Average***	***Dev.st***
As	1.47	1.10	1.32	n.d	1.25	1.51	1.35	2.17	n.d	1.45	0.34
Cd	n.d	0.68	0.94	n.d	0.58	2.05	1.39	n.d	3.20	1.47	1.00
Ce	3.41	0.54	1.74	2.49	1.07	5.52	1.17	1.11	1.53	2.06	1.56
Co	0.69	n.d	0.11	0.09	0.22	0.06	0.28	0.25	n.d	0.24	0.21
Cr	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	3.79	n.d	3.79	-
Cu	8.36	0.57	4.95	3.04	1.56	4.94	3.69	2.30	1.83	3.47	2.36
Dy	n.d	n.d	n.d	0.10	n.d	0.37	n.d	0.06	0.54	0.27	0.23
Er	0.21	n.d	n.d	n.d	n.d	0.44	n.d	n.d	0.33	0.33	0.12
Eu	n.d	0.14	0.04	0.18	n.d	n.d	0.17	n.d	n.d	0.13	0.06
Gd	n.d	1.03	n.d	0.08	0.34	0.14	0.36	n.d	n.d	0.39	0.38
Hf	0.14	n.d	0.14	n.d	0.78	0.26	n.d	0.09	n.d	0.28	0.29
Ho	0.05	0.06	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.03	0.03	0.04	0.01
La	1.97	0.13	0.98	1.66	1.00	2.24	0.74	1.46	0.92	1.23	0.66
Lu	n.d	0.03	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.03	-
Mn	833	878	822	850	863	884	861	190	191	708	294
Mo	0.10	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.10	-

Tabella 43. Continuo.

	Substrato inalterato DM										
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-8**	**Bc-9**	***Average***	***Dev.st***
Nb	0.08	0.05	0.03	0.11	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.07	0.04
Nd	0.61	0.14	0.66	1.56	0.66	1.59	0.34	1.06	0.19	0.76	0.54
Ni	n.d	n.d	n.d	0.45	0.81	0.36	0.73	1.26	1.76	0.90	0.53
Pb	28.4	6.00	17.2	19.4	15.6	21.3	20.0	25.8	61.8	23.9	15.6
Pr	0.61	0.11	0.17	0.33	0.30	0.62	0.13	0.12	0.20	0.29	0.20
Rb	2.36	0.30	n.d	0.14	n.d	1.36	0.25	0.28	0.19	0.70	0.85
Sb	0.19	n.d	0.19	n.d	0.11	0.27	0.17	0.06	n.d	0.16	0.07
Sc	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	-	-
Sm	0.15	n.d	n.d	0.51	n.d	0.18	n.d	n.d	n.d	0.28	0.20
Sn	n.d	n.d	n.d	1.00	0.34	0.56	0.33	n.d	n.d	0.56	0.31
Sr	377	406	386	462	443	500	479	279	291	403	78.4
Ta	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.04	n.d	n.d	n.d	0.04	-
Tb	n.d	0.05	n.d	0.08	n.d	n.d	n.d	0.03	0.03	0.05	0.03
Th	0.07	n.d	n.d	0.02	n.d	n.d	0.04	n.d	n.d	0.04	0.02
Ti	16.7	5.58	1.83	4.41	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	7.14	6.59
Tm	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	-	-
U	n.d	0.37	n.d	0.32	n.d	n.d	0.39	n.d	0.02	0.27	0.17
V	1.84	0.42	0.22	n.d	n.d	n.d	0.94	1.33	1.56	1.05	0.64
Y	0.66	1.45	0.67	0.86	0.20	1.47	0.27	1.07	1.46	0.90	0.50
Yb	n.d	0.18	n.d	0.11	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.15	0.05
Zn	18.4	1.29	28.5	21.4	13.3	63.0	27.0	31.9	60.4	29.5	20.4

TORRE DI LONDRA (REGNO UNITO)

Tabella 44. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta nera dendritica T3, prelevata dalla Torre di Londra (Regno Unito), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta nera dendritica T3															
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-8**	**Bc-9**	**Bc-10**	**Bc-11**	**Bc-12**	**Bc-13**	**Bc-14**	***Average***	***St. Dev.***
As	44.1	178	14.9	37.7	250	123	80.5	68.9	65.7	29.5	54.3	117	119	165	96.3	66.6
Ba	156	78.5	105	178	650	518	183	289	443	78.3	238	331	324	106	263	175
Cd	1.93	0.37	1.65	1.57	10.2	18.0	4.30	1.99	3.72	1.82	1.72	4.60	5.21	9.85	4.79	4.85
Ce	15.2	13.3	9.33	13.2	49.9	31.2	23.2	13.9	15.3	7.06	10.9	17.8	17.3	9.77	17.7	11.1
Co	9.14	4.61	6.74	7.03	114	13.6	59.2	11.8	9.81	10.2	5.56	11.3	9.23	6.59	19.9	30.4
Cr	28.3	119	7.72	22.8	109	50.6	21.9	37.4	31.0	18.2	19.0	39.3	23.4	16.0	38.8	33.7
Cu	60.9	62.5	320	112	170	112	64.9	231	111	44.9	81.9	144	131	78.2	123	75.6
Dy	1.03	0.83	0.45	1.50	4.43	1.06	0.93	1.37	1.68	0.78	1.08	2.09	1.65	1.00	1.42	0.97
Er	0.37	0.21	0.18	0.54	1.91	0.99	0.42	0.51	0.87	0.76	0.98	1.33	0.66	0.29	0.72	0.48
Eu	0.36	0.42	0.16	0.31	1.39	0.63	0.40	0.26	0.43	0.14	0.42	0.37	0.34	0.39	0.43	0.30
Gd	1.28	1.14	0.64	0.78	4.21	2.09	1.22	1.23	2.12	0.75	1.47	1.80	2.12	0.84	1.55	0.92
Hf	0.53	0.00	0.49	0.55	2.28	0.67	0.24	0.74	0.61	0.39	0.36	0.83	0.22	0.17	0.62	0.54
Ho	0.17	0.24	0.05	0.17	0.77	0.35	0.16	0.19	0.38	0.23	0.26	0.43	0.31	0.26	0.28	0.17
La	8.20	7.79	6.43	8.08	26.0	14.8	7.88	8.02	8.02	3.69	6.62	9.57	8.40	5.84	9.24	5.39
Lu	0.07	0.14	0.00	0.09	0.36	0.18	0.03	0.11	0.15	0.06	0.09	0.20	0.11	0.00	0.13	0.09
Mn	107	73.2	20.9	62.8	308	192	95.6	70.0	71.6	42.1	36.0	95.4	84.9	40.4	92.7	74.7
Mo	4.57	3.18	3.70	3.62	18.6	11.0	7.77	20.5	12.7	6.06	4.96	10.4	7.77	8.77	8.83	5.42

Tabella 44. Continuo.

	Crosta nera dendritica T3															
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-8**	**Bc-9**	**Bc-10**	**Bc-11**	**Bc-12**	**Bc-13**	**Bc-14**	***Average***	***St. Dev.***
Nb	2.01	1.56	0.66	1.54	17.2	4.30	1.21	2.88	2.84	1.13	1.80	3.38	1.80	1.82	3.15	4.17
Ni	18.4	18.1	13.7	24.3	525	39.8	27.3	46.2	32.8	21.5	25.7	56.5	31.1	29.9	65.0	133
Pb	485	386	137	325	963	858	534	204	394	161	289	509	485	581	451	240
Pr	2.34	2.02	1.17	2.81	6.48	3.39	2.10	1.65	2.04	1.02	1.62	2.64	2.55	1.62	2.39	1.34
Rb	12.6	12.2	5.82	11.5	73.6	28.9	13.0	9.67	16.5	5.65	7.41	17.1	10.0	10.2	16.7	17.4
Sb	19.1	8.24	7.65	12.6	46.1	153	23.1	16.3	21.1	11.9	16.7	26.5	18.7	23.7	28.9	37.0
Sc	5.42	3.14	1.50	8.34	11.5	6.74	3.70	4.67	9.34	2.67	4.64	5.03	3.76	3.25	5.27	2.81
Sm	1.84	0.75	0.86	1.25	5.25	2.65	1.36	1.79	1.96	0.87	1.48	2.67	2.12	0.93	1.84	1.17
Sn	15.9	7.92	14.6	24.4	100	153	23.8	14.9	44.3	19.0	21.8	46.4	65.2	115	47.6	44.8
Sr	439	568	455	364	233	233	532	508	300	182	271	230	245	185	339	136
Ta	0.17	0.08	0.09	0.02	1.28	0.30	0.06	0.12	0.16	0.08	0.12	0.17	0.13	0.10	0.21	0.32
Tb	0.39	0.22	0.11	0.16	0.86	0.29	0.14	0.16	0.33	0.15	0.19	0.28	0.22	0.18	0.26	0.19
Th	2.45	2.25	1.46	1.41	7.16	4.13	2.30	2.01	2.32	0.94	2.23	3.75	4.84	2.36	2.83	1.64
Ti	638	469	260	465	3410	1079	511	677	809	371	690	947	462	465	804	783
Tm	0.09	0.02	0.07	0.07	0.29	0.16	0.05	0.14	0.14	0.07	0.10	0.15	0.16	0.08	0.11	0.07
U	1.23	1.01	0.66	1.27	3.75	2.99	1.26	1.56	2.06	0.73	1.43	1.80	2.07	1.28	1.65	0.85
V	87.2	60.6	33.5	95.4	300	177	64.1	87.7	89.9	33.0	58.3	93.4	81.1	63.3	94.6	68.7
Y	5.26	5.46	2.27	5.39	20.4	10.0	4.42	5.35	8.70	6.31	6.43	10.6	7.11	4.61	7.31	4.38
Yb	0.09	0.59	0.18	0.42	1.19	0.81	0.25	0.19	0.86	0.49	0.56	1.47	0.95	0.61	0.62	0.40
Zn	245	190	55.4	133	746	453	308	332	209	87.7	89.4	230	161	149	242	180
Zr	18.9	16.1	13.1	15.4	62.6	32.0	24.4	24.1	29.2	8.78	14.3	25.0	18.7	12.0	22.5	13.4

Tabella 45. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta grigio-bruno e nella porzione del substrato alterato del campione T8, prelevato dalla Torre di Londra (Regno Unito), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta grigio-brunoT8						T8 Altered Substrate			
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Average**	**St. Dev.**	**As-1**	**As-2**	**Average**	**St. Dev.**
As	35.3	24.7	10.1	21.1	22.8	10.3	0.65	11.9	6.27	7.95
Ba	301	196	31.2	84.3	153	120	30.5	62.6	46.5	22.7
Cd	5.40	4.12	1.20	1.28	3.00	2.10	0.32	0.81	0.57	0.35
Ce	21.6	39.6	7.02	21.4	22.4	13.3	46.4	41.3	43.8	3.60
Co	31.6	67.8	35.1	32.3	41.7	17.5	3.15	33.2	18.2	21.2
Cr	59.7	54.6	14.7	22.4	37.9	22.6	7.17	46.2	26.7	27.6
Cu	202	330	95.0	113	185	108	17.8	137	77.5	84.4
Dy	1.41	2.49	0.24	1.39	1.38	0.92	1.70	1.75	1.73	0.04
Er	0.69	0.80	0.33	0.76	0.64	0.21	0.98	0.52	0.75	0.33
Eu	0.54	0.70	0.16	0.53	0.48	0.23	0.87	0.38	0.62	0.35
Gd	1.46	2.54	0.26	1.51	1.44	0.93	2.55	2.42	2.49	0.09
Hf	0.35	1.80	n.d	0.33	0.83	0.84	0.10	0.49	0.30	0.27
Ho	0.21	0.32	0.09	0.26	0.22	0.10	0.32	0.07	0.19	0.18
La	10.4	20.9	5.13	16.0	13.1	6.82	39.8	42.8	41.3	2.14
Lu	0.19	0.09	n.d	0.10	0.13	0.05	0.08	0.24	0.16	0.11
Mn	117	172	43.8	160	123	57.9	710	559	634	107
Mo	6.74	4.45	0.17	1.76	3.28	2.91	0.48	0.93	0.70	0.32

Tabella 45. Continuo.

	Crosta grigio-bruno T8						Substrato alterato T8			
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	***Average***	***St. Dev.***	**As-1**	**As-2**	***Average***	***St. Dev.***
Nb	11.4	5.75	0.92	1.88	5.00	4.78	1.27	3.32	2.30	1.45
Ni	57.2	45.1	20.3	31.5	38.5	16.0	8.18	90.7	49.4	58.3
Pb	1376	1316	207	631	882	563	97.2	143	120	32.3
Pr	3.35	5.20	1.53	5.07	3.79	1.73	11.5	8.41	9.96	2.18
Rb	39.0	47.2	13.9	29.6	32.4	14.2	15.3	49.3	32.3	24.0
Sb	23.7	11.4	2.27	5.09	10.5	9.32	0.77	4.97	2.87	2.97
Sc	5.60	7.51	n.d	3.91	5.67	1.80	2.17	5.61	3.89	2.43
Sm	1.65	3.40	0.27	3.57	2.22	1.56	5.55	4.89	5.22	0.47
Sn	40.6	20.7	7.13	8.30	19.2	15.6	0.18	12.1	6.15	8.44
Sr	551	784	428	437	550	166	452	322	387	91.7
Ta	0.24	0.40	0.03	0.05	0.18	0.17	0.11	0.00	0.11	0.00
Tb	0.25	0.37	0.06	0.21	0.22	0.13	0.36	0.33	0.34	0.03
Th	1.82	4.42	0.85	1.53	2.16	1.56	2.04	1.73	1.89	0.22
Ti	1674	2675	256	424	1257	1138	292	895	594	426
Tm	0.11	0.07	n.d	0.09	0.09	0.02	0.18	0.00	0.18	0.00
U	1.62	2.22	0.47	0.65	1.24	0.83	0.70	0.88	0.79	0.13
V	153	174	35.7	88.9	113	63.0	20.0	83.3	51.6	44.8
Y	5.49	11.2	2.44	6.54	6.42	3.64	7.23	6.88	7.06	0.25
Yb	0.53	1.02	n.d	0.55	0.70	0.28	0.47	0.24	0.35	0.16
Zn	569	490	149	381	397	183	130	413	272	200
Zr	32.6	42.3	6.57	14.6	24.0	16.4	6.70	30.7	18.7	17.0

Tabella 46. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta grigio-bruno e nella porzione del substrato alterato del campione T9, prelevato dalla Torre di Londra (Regno Unito), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta grigio-bruno T9									Substrato alteratoT9			
	Bc-1	Bc-2	Bc-3	Bc-4	Bc-5	Bc-6	Bc-7	*Average*	*St. Dev.*	As-1	As-2	*Average*	*St. Dev.*
As	38.9	13.3	19.9	19.0	30.9	53.5	13.1	26.9	15.0	2.90	5.59	4.25	1.90
Ba	251	244	108	146	166	279	64.4	180	80.4	43.3	34.1	38.7	6.48
Cd	6.52	1.00	3.32	2.44	2.67	5.64	1.60	3.31	2.05	1.15	0.48	0.82	0.47
Ce	44.7	140	149	41.7	21.2	89.4	60.7	78.1	49.9	56.4	57.6	57.0	0.84
Co	336	33.0	30.7	175	169	317	55.4	159	129	6.40	4.9	5.65	1.06
Cr	62.7	16.5	38.3	18.6	36.4	47.4	13.5	33.3	18.2	16.4	n.d	16.4	-
Cu	792	108	419	114	147	281	52.0	273	261	139	150	145	7.61
Dy	3.60	11.2	10.8	1.29	1.24	3.87	4.99	5.28	4.13	4.24	4.01	4.13	0.16
Er	1.90	4.80	4.88	0.83	0.64	3.07	1.76	2.55	1.75	2.24	3.99	3.12	1.24
Eu	1.16	4.24	4.67	0.54	0.67	1.41	2.27	2.14	1.69	1.82	1.73	1.78	0.06
Gd	5.28	15.6	16.9	2.15	2.12	6.62	7.40	8.01	6.00	8.07	8.89	8.48	0.58
Hf	0.48	n.d	0.52	0.49	0.39	1.94	0.23	0.68	0.63	0.13	n.d	0.13	-
Ho	0.97	1.99	2.07	0.31	0.33	0.88	0.89	1.06	0.71	0.78	1.02	0.90	0.17
La	39.1	154	154	18.7	12.8	48.2	63.7	70.0	59.7	63.2	74.4	68.8	7.93
Lu	0.11	0.48	0.52	0.13	0.11	0.32	0.26	0.27	0.17	0.15	0.2	0.18	0.04
Mn	299	537	749	351	531	801	2412	811	730	650	765	707	81.2
Mo	27.3	4.78	3.60	4.18	12.8	8.47	1.24	8.92	8.96	0.39	0.67	0.53	0.20

Tabella 46. Continuo.

	Crosta grigio-bruno T9									Substrato alterato T9			
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	***Average***	***St. Dev.***	**As-1**	**As-2**	***Average***	***St. Dev.***
Nb	3.71	1.31	6.23	1.79	3.95	5.45	0.79	3.32	2.10	1.86	2.31	2.09	0.32
Ni	88.7	20.0	52.7	32.8	53.8	63.7	14.7	46.6	26.5	22.1	25.3	23.7	2.29
Pb	880	512	775	492	735	1186	240	689	307	129	164	147	24.4
Pr	9.80	32.5	34.9	4.24	3.34	12.6	14.5	16.0	12.8	13.5	14.1	13.8	0.41
Rb	51.6	18.7	86.1	15.5	24.1	50.7	12.5	37.0	27.0	41.2	56.4	48.8	10.8
Sb	36.9	6.82	10.6	5.74	9.26	15.1	9.87	13.5	10.7	3.56	3.55	3.56	0.01
Sc	4.16	2.25	5.53	2.31	3.24	8.30	3.18	4.14	2.16	2.76	4.39	3.58	1.15
Sm	5.89	23.7	23.9	1.86	2.50	8.70	8.84	10.8	9.33	9.49	10.1	9.80	0.44
Sn	92.7	5.00	8.01	20.3	24.8	42.3	15.0	29.7	30.4	1.61	1.47	1.54	0.10
Sr	664	534	535	449	401	766	600	564	125	193	203	198	7.33
Ta	0.14	0.06	0.51	0.10	0.25	0.37	0.09	0.22	0.17	0.17	0.11	0.14	0.04
Tb	0.58	1.84	2.21	0.20	0.26	1.01	0.87	1.00	0.77	0.67	0.96	0.82	0.20
Th	2.49	0.88	2.81	2.60	2.12	4.66	4.76	2.90	1.38	0.90	0.9	0.90	0.00
Ti	1031	266	1667	663	659	1463	256	858	554	522	741	632	155
Tm	0.15	0.61	0.64	0.11	0.10	0.24	0.18	0.29	0.23	0.28	n.d	0.28	-
U	14.5	56.3	62.8	1.32	1.48	2.52	5.80	20.7	27.0	22.2	23.0	22.6	0.63
V	150	66.6	135	47.5	75.9	124	28.6	89.8	46.9	48.2	53.6	50.9	3.78
Y	20.2	61.9	70.1	6.35	7.11	27.1	23.6	30.9	25.3	28.2	35.6	31.9	5.22
Yb	2.58	3.00	2.90	0.76	0.71	2.67	1.76	2.05	0.99	0.95	2.02	1.49	0.76
Zn	981	220	742	279	347	624	220	488	298	254	219	237	24.7
Zr	25.4	9.12	26.7	18.4	17.2	43.5	6.96	21.0	12.4	8.62	10.8	9.73	1.56

Tabella 47. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta grigio-bruno T12, prelevata dalla Torre di Londra (Regno Unito), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta grigio-bruno T12											
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-8**	**Bc-9**	**Bc-10**	**Average**	**St. Dev.**
As	29.9	13.2	14.0	14.8	7.96	6.55	6.49	5.98	1.95	6.36	10.7	7.90
Ba	15.2	19.3	17.5	34.1	35.0	14.9	30.4	23.8	8.98	15.2	21.4	8.98
Cd	n.d.	0.32	0.58	1.43	0.90	0.73	0.94	n.d.	0.35	n.d.	0.75	0.39
Ce	9.12	8.27	9.82	15.9	9.07	21.9	8.86	10.8	9.10	85.9	18.9	23.9
Co	10.9	7.56	25.8	129	53.2	42.0	92.4	43.0	11.7	13.7	42.9	40.0
Cr	9.13	11.0	6.66	15.4	9.35	11.6	10.6	10.4	2.21	10.1	9.65	3.43
Cu	75.8	64.4	71.1	98.5	63.1	60.0	77.0	108	22.0	24.9	66.5	27.3
Dy	1.12	0.84	0.70	1.16	0.56	1.58	0.68	0.97	0.78	4.98	1.34	1.31
Er	0.51	0.10	0.24	0.56	0.17	0.53	0.28	0.36	0.43	2.15	0.53	0.59
Eu	0.27	0.07	0.24	0.31	0.06	0.48	0.21	0.23	0.13	1.74	0.37	0.50
Gd	1.10	1.07	0.98	2.49	0.61	1.65	0.59	0.81	0.72	7.73	1.77	2.17
Hf	0.26	n.d.	0.14	0.11	0.10	0.54	0.24	0.23	0.18	n.d.	0.22	0.14
Ho	0.22	0.14	0.16	0.21	0.10	0.21	0.11	0.18	0.20	1.04	0.26	0.28
La	5.17	5.60	7.64	12.34	7.34	20.4	7.18	10.1	10.6	75.3	16.2	21.3
Lu	0.05	0.02	0.04	0.07	0.03	0.05	0.04	0.03	0.06	0.25	0.06	0.07
Mn	11.1	11.7	23.3	81.1	199	489	116	256	171	1823	318	548
Mo	0.77	0.95	1.24	1.31	0.25	0.82	0.56	0.25	n.d.	0.09	0.69	0.44

Tabella 47. Continuo.

Crosta grigio-bruno T12												
	Bc-1	Bc-2	Bc-3	Bc-4	Bc-5	Bc-6	Bc-7	Bc-8	Bc-9	Bc-10	*Average*	*St. Dev.*
Nb	1.46	1.16	0.92	1.54	1.87	1.37	0.69	1.27	0.55	0.31	1.11	0.49
Ni	4.20	6.38	9.41	17.1	19.4	14.8	12.4	24.4	8.58	6.61	12.3	6.51
Pb	133	214	243	473	1239	210	236	182	34.0	103	307	347
Pr	1.42	1.21	1.72	2.53	1.44	4.41	1.61	1.98	1.48	19.5	3.73	5.61
Rb	8.21	9.31	7.73	14.9	16.8	8.10	9.12	12.9	2.58	1.76	9.14	4.80
Sb	2.49	2.85	3.05	3.62	1.74	1.87	2.50	1.99	0.37	0.66	2.11	1.02
Sc	1.08	1.52	0.61	1.95	1.75	2.58	1.08	1.45	0.60	2.94	1.56	0.78
Sm	1.09	0.83	1.14	2.25	1.23	2.69	1.21	1.36	0.77	11.7	2.43	3.32
Sn	3.95	2.00	3.63	12.9	5.90	3.55	6.11	7.09	1.32	2.24	4.87	3.40
Sr	272	344	450	484	328	433	439	390	326	539	400	82.8
Ta	0.04	0.09	0.06	0.16	0.09	0.04	0.04	0.09	n.d.	n.d.	0.07	0.04
Tb	0.17	0.11	0.10	0.18	0.14	0.21	0.12	0.10	0.11	0.98	0.22	0.27
Th	0.55	0.51	0.51	1.29	1.07	1.40	0.65	0.73	0.55	6.73	1.40	1.90
Ti	220	239	162	421	482	197	183	255	99.6	39.6	230	134
Tm	0.08	0.04	0.07	0.04	0.05	0.04	0.03	n.d.	0.04	0.24	0.07	0.07
U	0.33	0.48	0.74	0.73	0.76	1.19	0.88	0.85	0.47	4.08	1.05	1.09
V	31.4	26.5	19.2	31.5	20.2	19.4	15.2	18.9	6.57	12.0	20.1	7.99
Y	6.64	4.60	4.85	6.64	3.88	7.80	4.08	4.72	4.67	18.6	6.65	4.38
Yb	0.62	0.31	0.25	0.21	0.23	0.00	0.13	0.33	0.28	1.45	0.42	0.41
Zn	36.6	49.0	72.6	228	324	92.8	213	106	25.3	61.0	121	99.7
Zr	6.14	6.55	5.83	6.75	8.24	7.04	4.60	9.99	1.66	2.32	5.91	2.52

Tabella 48. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta nera dendritica T14, prelevata dalla Torre di Londra (Regno Unito), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	T14 Black Crust											
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-9**	**Bc-10**	**Bc-11**	***Average***	***St. Dev.***
As	35.4	47.1	22.1	37.2	88.0	38.9	219	18.6	28.8	140	81.5	77.0
Ba	154	56.0	486	123	395	130	566	60.8	87.4	312	371	478
Cd	2.74	6.09	19.9	1.39	4.87	10.7	13.7	1.36	5.16	6.05	8.43	6.94
Ce	25.4	10.1	44.7	15.1	46.4	13.9	63.4	11.9	9.57	44.1	36.1	31.3
Co	20.1	8.64	11.7	5.79	22.7	7.07	40.0	6.49	4.47	72.3	29.9	38.8
Cr	20.6	43.6	62.6	17.5	65.8	21.7	127	14.8	16.8	108	80.0	104
Cu	195	372	256	84.3	238	89.3	482	113	84.9	389	318	320
Dy	1.53	1.08	1.44	1.51	2.80	1.38	5.52	0.53	1.93	3.81	2.65	2.19
Er	1.09	0.22	1.04	0.62	1.35	0.59	2.47	0.39	0.92	0.75	1.24	1.14
Eu	0.51	0.18	0.57	0.45	0.80	0.27	1.21	0.33	0.52	0.81	0.79	0.81
Gd	2.49	0.93	2.87	1.38	3.56	1.32	5.34	0.84	2.04	4.04	3.29	3.04
Hf	n.d	0.20	1.47	0.41	0.92	0.75	2.73	0.03	0.48	n.d	1.82	2.96
Ho	0.39	0.26	0.39	0.23	0.52	0.27	0.75	0.10	0.34	0.74	0.49	0.37
La	14.7	5.92	26.4	10.4	28.0	8.69	35.1	7.89	6.24	22.7	20.9	17.3
Lu	0.06	0.06	0.13	0.09	0.16	0.10	0.36	0.06	0.14	0.16	0.17	0.15
Mn	46.2	171	57.8	85.7	532	56.3	297	19.8	26.4	250	181	180
Mo	3.03	4.07	2.44	2.83	7.81	5.39	24.5	2.04	10.3	19.5	9.24	8.19

Tabella 48. Continuo.

	T14 Black Crust											
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-9**	**Bc-10**	**Bc-11**	***Average***	***St. Dev.***
Nb	1.75	4.52	6.05	2.00	3.94	2.71	12.7	1.45	1.19	5.38	9.89	19.2
Ni	24.8	48.1	43.4	20.8	72.8	24.9	137	44.7	24.0	148	98.6	139
Pb	666	469	385	595	1668	872	3825	327	476	2700	1765	2190
Pr	3.35	1.31	5.59	2.62	6.46	2.26	8.97	1.66	1.46	6.79	5.30	4.89
Rb	13.0	4.25	66.5	10.6	26.1	10.5	62.8	6.88	7.76	45.9	37.8	46.9
Sb	21.7	11.3	26.7	9.47	32.7	16.7	49.5	32.0	17.0	47.9	33.1	25.8
Sc	3.70	3.73	6.37	2.55	6.12	2.58	18.0	2.53	2.38	14.6	8.98	10.4
Sm	2.93	0.92	4.43	2.08	4.45	1.73	6.10	0.97	1.90	4.80	4.25	4.39
Sn	29.8	11.3	214	12.7	51.6	107	123	15.4	5.59	59.7	68.7	66.3
Sr	2397	2038	1882	996	522	496	1208	1315	1386	1150	1294	607
Ta	0.19	0.13	0.51	0.11	0.32	0.28	0.43	0.09	0.15	0.60	0.59	1.04
Tb	0.35	0.21	0.27	0.24	0.45	0.20	0.82	0.15	0.42	0.34	0.44	0.38
Th	2.02	1.44	4.56	1.42	3.33	2.03	11.4	0.89	2.24	4.48	4.41	4.51
Ti	431	485	1918	775	1316	904	2400	381	361	2037	2215	3767
Tm	n.d.	0.06	0.09	0.11	0.17	0.07	0.38	0.04	0.22	0.24	0.21	0.25
U	0.96	1.22	3.38	0.77	1.59	1.07	3.63	0.55	1.62	3.15	2.32	2.05
V	63.8	77.7	88.7	56.6	139	90.6	674	73.4	159	519	251	280
Y	9.93	6.49	12.5	6.91	13.6	6.35	24.6	3.99	12.2	15.1	13.9	10.8
Yb	n.d.	0.58	1.23	0.65	1.26	0.52	2.49	0.14	0.44	1.59	1.48	1.70
Zn	294	350	432	235	1217	388	2292	67.4	103	1015	734	726
Zr	13.2	18.5	50.6	15.9	30.2	25.5	109	9.51	21.2	44.5	91	190

Tabella 49. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella porzione di substrato alterato del campione T14, prelevato dalla Torre di Londra (Regno Unito), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Substrato alterato T14						
	As-1	**As-2**	**As-3**	**As-4**	**As-5**	***Average***	***St. Dev.***
As	79.2	11.0	36.6	6.41	34.4	33.5	28.9
Ba	406	114	649	31.4	453	330	254
Cd	9.24	8.69	8.42	4.59	5.65	7.32	2.06
Ce	96.4	86.7	55.0	32.1	46.7	63.4	27.2
Co	490	91.0	22.1	4.77	23.2	126	206
Cr	65.7	48.8	44.1	7.28	32.1	39.6	21.7
Cu	515	536	973	99.2	675	560	316
Dy	6.79	8.45	3.58	2.81	2.92	4.91	2.56
Er	3.51	2.71	1.46	1.04	1.68	2.08	1.01
Eu	2.32	3.4	1.33	0.93	1.25	1.85	1.01
Gd	10.5	10.8	5.02	3.83	4.19	6.87	3.49
Hf	0.77	1.17	1.07	0.58	0.26	0.77	0.37
Ho	1.27	1.09	0.83	0.63	0.72	0.91	0.27
La	88.9	95.6	50.6	46.4	47.3	65.7	24.3
Lu	0.19	0.31	0.13	0.19	0.20	0.21	0.06
Mn	1018	1690	654	217	1176	951	554
Mo	3.14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.14	-

Tabella 49. Continuo.

	Substrato alterato T14						
	As-1	**As-2**	**As-3**	**As-4**	**As-5**	***Average***	***St. Dev.***
Nb	4.2	3.49	3.55	0.41	3.06	2.94	1.47
Ni	234	243	302	25.1	235	208	106
Pb	1686	519	1005	213	622	809	566
Pr	22.5	24.4	11.7	7.11	9.75	15.1	7.85
Rb	60.2	70.8	88.9	11.0	62.7	58.7	28.9
Sb	29.2	7.22	17.4	0.92	7.00	12.3	11.1
Sc	9.41	12.45	9.99	2.39	8.55	8.56	3.74
Sm	13.1	16.1	6.17	4.56	6.76	9.34	4.98
Sn	71.8	5.21	4.11	0.67	2.48	16.9	30.8
Sr	956	1109	763	1258	539	925	283
Ta	0.39	0.08	0.31	0.17	0.10	0.21	0.13
Tb	1.29	1.57	0.49	0.49	0.57	0.88	0.51
Th	9.84	10.1	3.33	1.28	2.56	5.42	4.22
Ti	1558	754	1050	98.8	985	889	530
Tm	0.42	0.23	0.49	0.11	0.19	0.29	0.16
U	2.18	1.92	1.33	0.76	0.75	1.39	0.66
V	148	90.1	76.5	9.52	55.0	75.8	50.5
Y	37.2	31.9	25.5	20.2	19.1	26.8	7.72
Yb	3.62	2.5	1.23	0.93	1.58	1.97	1.09
Zn	4431	11752	7822	817	6099	6184	4049
Zr	31.3	32.4	26.1	24.2	17.6	26.3	5.95

Tabella 50. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nel substrato lapideo inalterato T, Torre di Londra (Regno Unito), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Substrato inalterato T																
	Us-1	**Us-2**	**Us-3**	**Us-4**	**Us-5**	**Us-6**	**Us-7**	**Us-8**	**Us-9**	**Us-10**	**Us-11**	**Us-12**	**Us-13**	**Us-14**	**Us-15**	***Average***	***St. Dev.***
As	4.12	3.96	n.d.	1.96	n.d.	0.51	n.d.	1.57	n.d.	3.4	0.36	1.06	1.98	n.d.	1.05	2.00	1.38
Ba	20.4	15.6	64.0	4.08	17.4	19.1	88.0	56.5	20.7	34.0	4.43	12.5	13.3	10.8	14.3	26.3	24.2
Cd	0.79	0.84	1.11	0	0.37	0.43	0.38	0.56	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.18	0.08	0.53	0.33
Ce	19.4	20.9	16.9	4.04	13.9	4.66	61.2	73.6	57.4	11.1	19.1	33.0	48.9	31.6	52.3	31.2	22.2
Co	2.09	7.22	15.9	0.51	1.38	0.98	4.6	1.92	2.01	2.67	1.74	0.79	11.1	1.00	2.25	3.75	4.41
Cr	9.60	21.5	25.5	4.1	12.5	8.42	30.4	5.42	4.14	4.37	2.94	n.d.	3.6	1.46	4.2	9.87	9.27
Cu	14.3	21.0	25.9	3.37	8.95	5.38	38.3	17.9	11.8	11.0	9.77	2.4	16.1	3.37	10.6	13.3	9.63
Dy	0.77	1.89	0.98	0.25	0.74	0.46	1.85	2.91	2.52	0.73	1.51	2.27	4.31	2.59	4.7	1.90	1.35
Er	0.25	0.95	0.46	0.14	n.d.	0.42	0.94	0.73	0.65	0.236	0.62	0.77	1.73	1.35	2.01	0.80	0.56
Eu	0.42	0.66	0.44	n.d.	0.46	0.07	1.03	1.37	1.35	0.36	0.71	1	1.69	1.18	1.98	0.91	0.56
Gd	0.6	2.21	1.36	0.87	1.87	0.32	3.19	5.27	3.96	1.21	2.64	4.88	6.17	3.51	7.41	3.03	2.15
Hf	0.20	0.25	0.39	n.d.	n.d.	0.12	0.82	0.38	n.d.	n.d.	0.09	n.d.	0.18	n.d.	0.08	0.28	0.23
Ho	0.14	0.29	0.14	0.06	0.15	0.02	0.35	0.59	0.39	0.17	0.27	0.36	0.76	0.57	0.73	0.33	0.23
La	14.2	20.8	20.0	6.66	15.1	6.78	67.6	73.7	45.1	13.2	22.5	35.8	49.4	35.6	54.2	32.0	21.7
Lu	0.02	0.09	0.08	0.06	0.09	0.03	0.23	0.13	0.13	0.01	0.05	0.11	0.16	0.11	0.23	0.10	0.07
Mn	1105	1373	1330	835	1086	978	395	522	877	1415	150	3821	1066	1733	2561	1283	907
Mo	0.65	n.d.	n.d.	0.20	n.d.	n.d.	n.d.	0.38	7.35	0.61	0.23	0.07	0.14	0.14	1.06	1.08	2.22

Tabella 50. Continuo.

	Substrato inalterato T																
	Us-1	**Us-2**	**Us-3**	**Us-4**	**Us-5**	**Us-6**	**Us-7**	**Us-8**	**Us-9**	**Us-10**	**Us-11**	**Us-12**	**Us-13**	**Us-14**	**Us-15**	***Average***	***St. Dev.***
Nb	1.45	1.48	2.05	0.19	0.62	0.36	3.32	1.19	1.27	0.10	0.14	0.10	0.49	0.16	0.31	0.88	0.92
Ni	6.20	23.0	17.6	2.45	5.38	3.92	22.9	10.0	6.50	4.94	4.05	2.54	3.49	1.54	4.76	7.96	7.22
Pb	54.4	59.0	76.2	14.3	27.3	19.9	18.8	39.2	13.6	131	30.6	8.11	64.8	30.6	129	47.8	39.0
Pr	3.23	4.69	3.7	1.05	3.23	1.36	14.3	16.4	14.7	2.65	4.75	8.45	12.2	8.43	12.4	7.44	5.31
Rb	5.85	24.8	22.1	1.84	7.78	5.53	50.1	10.8	11.5	4.34	4.49	1.34	7.65	1.04	6.26	11.0	12.8
Sb	1.97	1.92	1.05	0.08	0.27	0.47	0.59	0.62	0.28	0.63	0.15	0.08	0.56	0.15	0.8	0.64	0.60
Sc	1.44	3.08	3.6	n.d.	1.46	1.18	5.6	1.67	3.24	0.43	0.40	0.41	1.06	0.9	1.69	1.87	1.50
Sm	1.77	3.98	1.88	0.57	2.21	0.27	6.21	8.19	5.64	1.32	3.88	5.12	8.52	6.41	9.5	4.36	3.00
Sn	1.38	0.51	0.75	0.51	0.18	n.d.	1.08	0.22	n.d.	0.501	n.d.	n.d.	0.30	0.16	0.16	0.52	0.40
Sr	326	343	244	274	369	440	902	1070	668	364	84.6	386	211	357	434	431	260
Ta	0.06	0.10	0.18	n.d.	0.05	0.04	0.26	0.14	0.04	n.d.	n.d.	0.01	0.05	n.d.	0.01	0.09	0.08
Tb	0.12	0.31	0.21	0.05	0.2	0.05	0.30	0.47	0.43	0.17	0.31	0.37	0.71	0.59	0.75	0.34	0.22
Th	1.42	2.95	1.12	0.07	1.07	0.37	2.28	1.95	1.23	0.62	0.17	0.72	1.55	2.57	3.65	1.45	1.05
Ti	399	363	406	28.9	135	56.1	877	249	311	42.2	45.4	19.3	138	20.0	98.8	213	233
Tm	n.d.	0.15	0.07	n.d.	0.07	n.d.	0.06	0.23	0.11	0.05	0.07	0.17	0.18	0.20	0.31	0.14	0.08
U	0.97	0.67	1.07	0.87	0.56	0.67	0.78	0.85	0.53	2.73	7.91	11.7	12.5	5.59	8.48	3.73	4.34
V	18.9	67.2	61.4	5.59	21.6	12.4	62.5	19.2	15.8	8.88	7.95	2.94	11.6	2.4	8.63	21.8	22.4
Y	3.92	6.53	5.46	2.18	4.25	2.48	10.3	11.4	8.7	4.37	9.1	13.4	20.7	14.5	20.4	9.18	5.97
Yb	0.06	0.9	0.15	0.14	0.69	0.14	1.12	1.11	1.67	0.11	0.55	0.49	1.18	1.05	2.01	0.76	0.60
Zn	149	331	235	17.0	39.5	25.7	316	109	117	44.9	28.6	20.0	70.3	18.7	69.4	106	107
Zr	4.88	12.7	19.3	1.32	4.31	4.03	25.36	6.13	5.03	2.28	2.03	0.58	2.23	0.49	1.79	6.16	7.31

CHIESA DI S. EUSTACHE, PARIGI (FRANCIA)

Tabella 51. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta nera e nel substrato inalterato del campione EP, prelevato dalla chiesa di S. Eustache (Parigi - Francia), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta nera EP													Substrato inalterato EP			
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-8**	**Bc-9**	**Bc-10**	**Bc-11**	**Average**	**St. Dev.**	**Us-1**	**Us-2**	**Average**	**St. Dev.**
As	18.7	29.0	174	28.7	63.0	49.6	49.4	107	106	96.0	113.0	75.8	47.5	9.61	n.d.	9.61	0.00
Ba	82.0	148	430	109	213	141	314	325	302	218	312	236	109	12.30	6.48	9.39	4.11
Cd	1.58	1.29	3.30	14.6	5.37	4.53	120	4.50	4.75	2.14	4.42	15.1	35.0	2.49	1.32	1.91	0.83
Ce	8.97	7.36	15..3	16.8	15.5	12.3	17.1	13.5	10.7	8.03	16.2	12.9	3.63	12.8	8.53	10.7	3.02
Co	2.69	1.88	12.1	4.93	9.72	9.71	28.5	151	89.4	7.26	20.6	30.7	47.0	2.66	0.98	1.82	1.19
Cr	11.8	14.4	31.3	13.8	46.7	43.5	84.0	42.6	57.0	25.3	18.9	35.4	22.2	81.0	37.0	59.0	31.1
Cu	86.0	35.0	81.0	101	80.0	79.0	98.0	161	116	57.0	116	91.8	33.1	35.0	2.90	18.9	22.7
Dy	1.60	0.18	1.76	1.55	2.00	1.02	3.31	1.83	0.79	1.14	1.43	1.51	0.80	1.70	0.47	1.09	0.87
Er	0.20	1.14	0.59	0.86	0.93	0.84	1.18	1.02	0.13	1.38	0.93	0. 84	0.39	1.14	n.d.	0.57	0.81
Eu	0.16	0.06	0.43	0.36	0.38	0.12	0.60	0.39	0.30	0.37	0.23	0.31	0.16	0.19	n.d.	0.19	0.00
Fe	3848	2035	5080	7820	6443	14435	7939	12336	7225	6180	16529	8170	4476	1749	420	1084	940
Gd	n.d.	n.d.	1.98	1.62	0.61	n.d.	2.21	0.39	1.74	1.38	1.15	1.39	0.64	0.66	1.35	1.01	0.49
Hf	n.d.	n.d.	0.15	0.00	1.38	0.00	0.36	0.63	n.d.	0.34	0.46	0.55	0.43	n.d.	n.d.	-	-
Ho	0.11	0.08	0.23	0.49	0.20	0.34	0.23	0.39	0.33	0.18	0.13	0.25	0.13	0.41	n.d.	0.41	0.00
La	6.19	3.65	7.94	9.45	8.60	6.24	10.1	8.40	8.38	5.62	9.27	7.62	1.95	9.50	4.72	7.11	3.38
Lu	n.d.	n.d.	0.22	0.05	0.14	0.07	0.27	0.07	n.d.	n.d.	0.07	0.13	0.09	0.11	n.d.	0.11	0.00
Mn	56.0	24.6	62.0	133	63.0	77.0	99.0	86.0	56.0	51.0	89.0	72.4	28.9	190	48.9	119	99.7
Mo	5.87	5.91	6.00	2.30	3.59	3.80	3.41	3.45	3.56	4.37	4.45	4.25	1.21	0.16	n.d.	0.16	0.00

Tabella 51. Continuo.

	Crosta nera EP													Substrato inalterato EP			
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-8**	**Bc-9**	**Bc-10**	**Bc-11**	**Average**	**St. Dev.**	**Us-1**	**Us-2**	**Average**	**St. Dev.**
Nb	0.56	1.15	1.86	1.19	2.65	1.62	2.44	3.08	3.27	1.31	1.06	1.84	0.90	0.37	n.d.	0.37	0.00
Nd	6.32	2.89	5.90	10.2	7.99	7.21	7.57	7.36	8.24	5.22	8.73	7.06	1.95	6.73	3.82	5.28	2.06
Ni	6.73	23.9	86.0	32.70	47.70	32.7	66.0	172	39.5	10.8	34.1	50.2	46.4	12.3	4.50	8.41	5.53
Pb	613	284	745	808	729	651	811	1444	1230	818	789	811	305	125	8.80	66.9	82.2
Pr	1.39	0.86	1.89	2.26	1.87	1.34	1.68	1.83	1.89	0.97	1.73	1.61	0.42	2.18	0.97	1.58	0.85
Rb	10.2	15.8	22.1	8.87	46.6	18.2	33.2	26.2	16.8	7.47	22.2	20.7	11.5	2.07	1.06	1..57	0.71
Sb	24.2	8.02	51.0	114	15.2	19.5	17.4	17.8	19.3	11.3	14.0	28.3	30.6	0.84	n.d.	0.42	0.59
Sc	1.64	2.92	3.68	8.91	6.88	5.44	13.0	5.45	7.16	4.01	3.52	5.69	3.21	n.d.	n.d.	-	-
Sm	0.72	0.15	1.11	2.81	2.18	1.98	1.54	0.61	n.d.	0.84	1.66	1.36	0.82	n.d.	2.18	2.18	0.00
Sn	21.6	19.1	51.0	192	55.0	35.0	1251	35.1	69.0	23.9	35.5	162	364	0.71	n.d.	0.71	0.00
Sr	369	317	408	371	332	336	344	274	164	201	260	307	74.9	746	607	676	98.3
Ta	0.21	0.09	n.d.	0.06	0.18	0.04	n.d.	0.19	0.19	0.16	0.09	0.13	0.06	n.d.	0.12	0.12	0.00
Tb	0.13	0.03	0.23	0.23	0.32	0.18	0.44	0.46	0.19	0.28	0.37	0.26	0.13	0.19	0.23	0.21	0.03
Th	1.03	0.81	2.13	1.97	3.02	2.50	3.57	2.15	3.07	1.13	2.55	2.18	0.90	1.19	0.83	1.01	0.25
Ti	591	235	548	879	960	370	931	892	786	264	408	624	277	51.0	65.0	58.0	9.90
Tm	n.d.	0.03	0.05	0.14	0.06	0.26	n.d.	0.06	0.11	n.d.	0.04	0.09	0.08	n.d.	n.d.	-	-
U	0.92	0.74	1.05	0.73	1.77	1.27	1.39	1.96	1.47	1.28	1.19	1.25	0.39	1.77	1.39	1.58	0.27
V	34.9	53.0	102	82.0	96.0	50.0	86.0	91.0	105	30.1	33.3	69.4	29.4	7.90	2.15	5.03	4.06
Y	7.93	4.61	7.98	10.3	10.9	6.97	16.9	11.3	10.1	11.9	10.8	9.97	3.18	9.98	6.75	8.37	2.28
Yb	0.23	0.23	0.23	0.23	0.36	0.22	1.35	0.23	0.77	1.08	1.08	0.81	0.44	0.23	n.d.	0.23	0.00
Zn	392	44.9	187	2322	322	116	336	282	432	127	299	442	635	204	62.3	133	100
Zr	7.62	3.12	11.6	8.31	30.0	11.7	31.7	28.2	14.0	4.97	10.1	14.7	10.3	1.35	0.98	1.17	0.26

CATTEDRALE DI S. ROMBOUTS, MICHELEN (BELGIO)

Tabella 52. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta nera e nel substrato inalterato del campione CM, prelevato dalla cattedrale di S. Romboust (Michelin Belgio), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta nera CM								Substrato inalterato CM									
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Average**	**St. Dev.**	**Us-7**	**Us-8**	**Us-9**	**Us-10**	**Us-11**	**Us-12**	**Us-13**	**Us-14**	**Average**	**St. Dev.**
As	127	40.3	10.6	83.0	n.d.	36.1	59.4	45.9	n.d.	n.d.	n.d.	3.30	3.80	4.67	2.69	4.00	3.69	1.99
Ba	572	1334	4.88	182	2.58	65.0	360	523	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.59	n.d.	5.90	n.d.	3.75	3.05
Cd	14.9	3.13	n.d.	6.34	3.44	1.42	5.85	5.36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.01	n.d.	n.d.	n.d.	2.01	0.00
Ce	53.0	10.2	5.37	24.3	2.21	7.68	17.1	19.2	0.14	1.18	1.96	1.64	1.52	1.06	0.96	0.96	1.18	0.55
Co	19.2	4.26	1.83	11.0	1.47	8.47	7.71	6.76	0.29	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.88	n.d.	0.59	0.42
Cr	293	43.9	n.d.	57.0	n.d.	n.d.	131	114	n.d.	15.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	45.8	n.d.	30.5	21.6
Cu	759	87.0	13.8	169	9.15	77.0	186	287	n.d.	1.06	n.d.	n.d.	3.83	n.d.	n.d.	2.26	2.38	1.39
Dy	10.8	1.66	2.07	7.01	2.19	3.46	4.53	3.64	0.30	4.10	n.d.	n.d.	1.72	1.87	n.d.	2.81	2.16	1.41
Er	2.44	1.26	n.d.	3.08	n.d.	2.15	2.23	0.75	1.01	1.03	1.36	0.51	0.75	n.d.	3.55	0.31	1.22	1.09
Eu	1.69	0.84	n.d.	0.73	0.94	0.56	0.95	0.43	n.d.	n.d.	0.16	n.d.	n.d.	0.14	0.40	n.d.	0.23	0.14
Fe	157271	22833	1978	42974	125	7880	38843	60192	n.d.	101	194	n.d.	2106	155	269	387	535	776
Gd	n.d.	0.44	n.d.	3.97	1.32	0.70	1.61	1.62	1.49	n.d.	n.d.	1.53	1.14	0.52	n.d.	n.d.	1.17	0.47
Hf	8.70	0.37	n.d.	n.d.	n.d.	2.02	3.70	4.41	n.d.	1.97	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.36	1.17	1.14
Ho	0.50	0.14	0.57	1.35	n.d.	0.54	0.62	0.47	n.d.	0.48	0.63	n.d.	n.d.	0.51	0.23	1.40	0.65	0.44
La	38.9	17.8	12.0	32.0	9.66	5.00	19.2	13.4	3.16	5.14	10.5	9.30	6.87	6.78	6.98	6.41	6.89	2.27
Lu	0.85	0.45	n.d.	0.48	n.d.	0.27	0.51	0.24	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	0.30	n.d.	0.54	0.33	0.32	0.18
Mn	443	62.0	27.0	137	36.5	55.0	127	160	5.31	13.0	24.0	16.5	17.4	23.8	18.9	11.3	16.3	6.33
Mo	23.2	3.81	n.d.	n.d.	n.d.	2.42	9.81	11.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.40	-

Tabella 52. Continuo.

	Crosta nera CM								Substrato inalterato CM									
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Average**	**St. Dev.**	**Us-7**	**Us-8**	**Us-9**	**Us-10**	**Us-11**	**Us-12**	**Us-13**	**Us-14**	**Average**	**St. Dev.**
Nb	9.47	0.45	n.d.	3.50	n.d.	1.05	2.89	3.92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.25	0.41	n.d.	n.d.	0.33	0.11
Nd	28.1	7.20	3.38	25.5	1.45	2.61	11.4	12.1	0.39	1.44	2.20	4.45	2.16	0.78	1.93	3.90	2.16	1.41
Ni	112	18.0	11.2	47.0	n.d.	12.2	40.1	42.8	1.44	n.d.	4.48	7.88	n.d.	n.d.	n.d.	5.44	4.81	2.66
Pb	5520	1131	284	2984	95.0	409	1737	2136	6.59	2.79	2.30	2.18	2.18	2.33	n.d.	2.28	2.95	1.62
Pr	9.09	2.30	1.03	5.38	1.24	0. 86	3.32	3.29	0.09	0.40	1.08	0.63	0.53	0.89	0.20	0.42	0.53	0.33
Rb	47.1	8.93	0.90	25.6	n.d.	9.22	18.3	18.4	n.d.	1.23	n.d.	1.04	0.69	n.d.	n.d.	n.d.	0.99	0.27
Sb	59.0	11.8	0.97	22.1	n.d.	5.74	19.9	23.2	n.d.	n.d.	n.d.	0.99	n.d.	n.d.	0.97	n.d.	0.98	0.01
Sc	n.d.	3.52	n.d.	5.99	n.d.	n.d.	4.76	1.75	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.39	4.39	0.00
Sm	9.05	1.18	0.72	8.36	n.d.	n.d.	4.83	4.49	n.d.	n.d.	n.d.	2.39	2.80	n.d.	1.04	n.d.	2.08	0.92
Sn	57.0	7.96	0.63	14.7	n.d.	8.74	17.8	22.5	1.75	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.75	-
Sr	1571	456	282	395	336	558	600	485	481	349	233	445	385	454	416	356	390	78.9
Ta	n.d.	n.d.	n.d.	0.57	n.d.	n.d.	0.57	0.00	0.20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.20	n.d.	n.d.	0.20	0.00
Tb	n.d.	0.06	0.05	1.16	0.10	0.57	0.39	0.48	n.d.	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	0.37	n.d.	0.33	0.26	0.20
Th	35.0	1.08	n.d.	2.60	n.d.	1.90	10.1	16.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.20	0.29	n.d.	0.08	0.19	0.10
Ti	6091	1745	8.02	940	n.d.	234	1804	2491	n.d.	n.d.	n.d.	10.9	19.5	n.d.	n.d.	13.9	14.8	4.36
Tm	n.d.	0.07	n.d.	1.28	n.d.	0.66	0.67	0.60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.27	n.d.	0.15	0.48	0.30	0.17
U	8.87	1.03	0.51	2.83	n.d.	1.32	2.91	3.44	n.d.	0.13	0.46	n.d.	0.23	0.08	0.82	n.d.	0.34	0.30
V	1471	216	6.47	171	n.d.	63.0	385	612	n.d.	n.d.	3.09	n.d.	3.55	n.d.	2.42	n.d.	3.02	0.57
Y	48.9	26.9	18.7	65.0	21.2	31.1	35.3	18.0	7.30	16.5	19.7	16.3	15.1	12.0	17.0	29.5	16.7	6.40
Yb	n.d.	1.80	n.d.	3.10	2.00	1.54	2.11	0.69	n.d.	1.38	n.d.	1.53	n.d.	n.d.	1.47	1.87	1.56	0.21
Zn	8109	2278	1914	6852	594	874	3437	3219	26.9	24.0	36.3	44.6	61.0	22.4	64.0	79.0	44.8	21.1
Zr	7.62	3.12	11.6	8.31	29.9	11.7	12.0	9.30	4.97	10.1	3.59	12.7	1.35	0.98	n.d.	n.d.	5.62	4.78

CATTEDRALE DI SIVIGLIA (SPAGNA)

Tabella 53. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta nera e nel substrato alterato del campione CS-BG, prelevato dalla cattedrale di Siviglia (Spagna), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta Nera CS-BG									Substrato alterato CS-BG									
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	***Average***	***St. Dev.***	**As-1**	**As-2**	**As-3**	**As-4**	**As-5**	**As-6**	**As-7**	**As-8**	***Average***	***St. Dev.***
As	59.24	52.8	229	130	103	15.1	21.1	87.1	74.9	13.3	12.4	15.9	7.76	11.3	21.9	32.1	32.5	18.4	9.49
Cd	2.42	2.26	7.99	1.87	2.13	1.78	1.61	2.87	2.28	2.19	1.77	1.14	0.5	1.54	6.79	1.79	0.97	2.09	1.97
Ce	9.31	12.8	13.0	11.8	7.11	5.78	41.1	14.4	12.1	4.81	5.63	6.85	3.14	6.48	10.1	11.3	7.4	6.96	2.68
Co	3.20	2.67	3.24	6.69	4.76	71.5	176	38.3	65.7	4.11	2.47	3.42	1.53	8.03	6.65	8.95	8.02	5.40	2.86
Cr	25.3	23.4	24.7	15.8	26.4	11.9	47.9	25.0	11.4	39.6	25.8	13.2	5.22	12.1	24.1	26.2	22.6	21.1	10.7
Cu	258	114	140	140	178	133	185	164	48.6	66.7	66.5	86.8	51.4	40.7	84.5	144	128	83.6	36.1
Dy	0.68	0.41	0.94	0.66	0.46	0.99	0.85	0.71	0.23	0.48	2.25	0.69	0.41	0.59	0.45	0.62	0.62	0.76	0.61
Er	0.48	0.73	0.55	0.58	n.d.	n.d.	0.3	0.53	0.16	0.24	2.54	n.d.	0.30	0.54	n.d.	0.36	n.d.	0.80	0.98
Eu	0.34	0.28	0.15	0.17	0.04	0.13	0.55	0.24	0.17	0.24	0.22	0.23	0.14	0.13	0.20	0.29	0.19	0.20	0.06
Gd	0.56	0.69	1.23	0.7	0.6	0.39	2.12	0.90	0.60	n.d.	1.18	0.96	0.12	0.69	1.31	1.03	1.24	0.93	0.41
Hf	0.39	0.11	0.47	0.44	0.52	0.32	0.27	0.36	0.14	0.5	n.d.	0.23	0.32	0.36	0.52	0.19	n.d.	0.35	0.14
Ho	0.11	0.16	0.14	0.18	0.13	0.01	0.122	0.13	0.03	0.12	0.36	0.06	0.11	0.09	0.21	0.24	0.157	0.17	0.10
La	4.73	8.01	4.59	4.87	4.01	3.63	21.1	7.28	6.26	2.86	3.55	4.2	1.8	3.83	5.09	5.79	3.5	3.83	1.24
Lu	0.04	0.15	0.08	0.05	0.08	n.d.	0.19	0.10	0.06	0.04	0.15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	n.d.	0.09	0.06
Mn	69.1	75.0	97.7	260	141	188	204	148	72.5	450	459	396	178	477	864	1769	1785	804	630
Mo	1.61	1.27	3.27	2.78	3.09	1.08	0.99	2.01	1.00	0.41	0.57	0.64	0.69	0.5	0.48	1.02	0.98	0.66	0.23

Tabella 53. Continuo.

	Crosta Nera CS-BG									Substrato alterato CS-BG									
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	***Average***	***St. Dev.***	**As-1**	**As-2**	**As-3**	**As-4**	**As-5**	**As-6**	**As-7**	**As-8**	***Average***	***St. Dev.***
Nb	2.11	1.52	1.52	2.06	2.15	1.95	2.3	1.94	0.31	1.34	1.04	0.84	0.44	0.97	5.55	1.35	0.99	1.57	1.64
Nd	5.58	4.7	4.78	4.6	3.01	3.04	16.3	6.01	4.65	2.25	3.26	3.57	1.07	3.32	4.6	4.66	4.26	3.37	1.23
Ni	9.81	13.1	11.6	15.1	13.7	6.57	14.4	12.0	2.99	7.99	4.51	5.63	3.67	4.82	8.2	8.93	10.3	6.76	2.41
Pb	395	468	477	413	478	271	538	434	85.8	630	793	982	547	578	217	246	183	522	289
Pr	1.14	1.26	1.36	1.24	0.82	0.82	4.11	1.54	1.16	0.63	0.78	0.97	0.28	1.11	1.43	1.5	1.01	0.96	0.40
Rb	16.6	13.9	14.7	16.2	16.3	12.4	18.7	15.5	2.06	3.9	3.54	2.73	4.95	5.02	7.16	6.87	7.48	5.21	1.79
Sb	22.1	7.5	18.4	10.4	7.4	6.26	7.13	11.3	6.35	2.36	2.68	3.58	3.46	1.75	3.11	4.01	3.52	3.06	0.75
Sc	2.19	2.18	2.87	3.33	2.38	1.62	2.11	2.38	0.56	1.29	0.74	0.74	0.45	2.43	3.54	2.44	1.54	2.00	1.01
Sm	0.73	0.83	0.99	1.23	0.92	0.59	2.34	1.09	0.59	1.5	0.47	0.063	0.41	1.5	1.11	0.68	1.02	0.84	0.52
Sn	7.31	6.52	98.7	11.2	13.5	5.55	14.9	22.5	33.8	0.42	1.05	0.8	0.454	0.84	0.58	1.13	1.3	0.82	0.32
Sr	465	337	463	381	327	567	567	444	101	900	637	617	394	387	239	201	278	457	242
Ta	0.17	0.12	0.13	0.10	0.30	0.15	0.24	0.17	0.07	0.08	0.04	0.13	0.03	0.11	0.41	0.06	0.07	0.12	0.12
Tb	0.08	0.09	0.08	0.11	0.14	0.07	0.20	0.11	0.04	0.08	0.29	0.11	0.04	0.08	0.21	0.07	0.09	0.12	0.09
Th	1.58	2.59	1.56	1.5	1.66	0.91	3.43	1.89	0.84	0.71	1.34	1.01	0.57	1.29	1.23	1.94	0.77	1.11	0.44
Tm	0.08	0.09	0.04	0.09	0.04	0.05	0.09	0.07	0.02	0.04	0.29	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	0.14	n.d.	0.12	0.12
U	1.31	1.5	0.96	0.91	0.76	1.97	3.93	1.62	1.10	0.60	0.34	0.40	0.32	0.35	0.76	0.68	0.42	0.49	0.17
V	39.3	60.7	31.0	27.6	27.0	19.0	32.5	34.0	13.3	12.0	16.1	23.0	13.6	23.4	28.3	34.5	31.5	22.8	8.37
Y	4.52	4.00	5.24	5.27	3.72	3.48	3.82	4.29	0.73	3.32	21.01	3.19	1.25	3.43	3.91	4.88	2.93	5.49	6.35
Yb	0.38	0.06	0.12	0.47	0.38	n.d.	0.29	0.28	0.16	0.58	1.26	0.07	n.d.	0.37	1.19	0.24	0.3	0.57	0.47
Zn	195	257	212	285	643	665	798	436	255	1936	1665	1582	501	1096	1619	1720	1861	1498	475
Zr	11.5	7.46	12.5	13.9	11.4	6.09	10.7	10.5	2.78	29.4	6.02	7.03	4.85	11.5	9.94	9.21	7.73	10.71	7.85

Tabella 54. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta nera SID, prelevata dalla cattedrale di Siviglia (Spagna), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta nera SID											
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-8**	**Bc-9**	**Bc-10**	***Average***	***St. Dev.***
As	68.6	66.7	97.7	70.9	217	162	186	279	171	96.4	141	72.8
Cd	22.4	20.7	27.4	29.8	23.1	25.6	76	26.5	61.5	39.8	35.3	18.7
Ce	6.5	9.17	14.9	53.8	40.3	25.5	21	24.6	14.6	15.6	22.6	14.6
Co	2.07	3.72	4.93	4.53	15	9.14	9.32	8.09	11.2	11	7.90	4.03
Cr	12.8	12.9	45.8	38.7	82.3	68.9	107	115	4435	59.4	498	1384
Cu	148	177	177	175	165	180	194	152	175	178	172	13.6
Dy	0.16	0.4	1.87	3.77	3.31	1.19	1.86	2.19	1.68	1.95	1.84	1.12
Er	0.49	0.23	0.15	1.24	1.65	0.58	0.24	5.19	0.45	1.36	1.16	1.51
Eu	0.13	0.17	0.3	1.34	0.88	0.35	0.79	0.55	0.33	0.39	0.52	0.38
Gd	0.6	1.21	1.4	6.29	4.48	4.03	3.44	1.67	2.58	2.29	2.80	1.76
Hf	n.d.	1.82	0.2	1.02	2.37	0.95	1.6	2.88	0.68	0.4	1.32	0.91
Ho	0.13	0.38	0.43	0.38	0.55	0.5	0.28	0.7	0.68	0.57	0.46	0.18
La	3.1	5.57	9.14	33	17.1	16.3	10.1	16.9	9	8.97	12.92	8.51
Lu	0.08	0.05	n.d.	n.d.	0.17	0.041	0.10	0.44	n.d.	0.047	0.13	0.14
Mn	84.6	158	203	224	544	301	844	574	546	414	389	237
Mo	0.95	0.86	1.52	0.73	127	1.68	5.71	4.34	2.67	1.18	14.7	39.5

Tabella 54. Continuo.

	Crosta nera SID											
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-8**	**Bc-9**	**Bc-10**	***Average***	***St. Dev.***
Nb	1.13	2.23	2.28	2.24	11.7	3.74	2.6	3.74	2.74	4.62	3.71	2.99
Nd	3.98	6.76	6.51	24.1	14.5	15.4	12.7	13.1	9.7	12.7	11.9	5.71
Ni	8.1	29.8	19.8	28.2	23.7	19.1	29.5	55.3	25.8	23.3	26.3	12.1
Pb	152	154	387	1824	724	852	435	590	464	481	606	481
Pr	0.7	1.14	1.92	6.72	3.98	4.26	3.08	2.79	2.12	2.4	2.91	1.75
Rb	15.1	23.7	37.1	43.8	72.9	51.9	54.3	62.3	32.5	48.7	44.2	17.6
Sb	3.92	15.7	9.08	24.9	13	11.4	13.4	16.6	8.69	12.2	12.9	5.59
Sc	0.55	2.57	5.4	6.73	14.1	6.13	6.25	11.9	4.98	6.82	6.54	3.97
Sm	0.74	1.13	1.16	5.87	4.04	1.72	1.67	2.35	1.92	0.54	2.11	1.65
Sn	966	2166	422	1466	1520	507	3352	7071	1964	823	2025	1979
Sr	81.9	156	229	247	399	407	330	409	266	339	286	111
Ta	n.d.	0.07	0.33	0.07	0.54	0.26	0.21	0.75	0.134	0.39	0.31	0.23
Tb	0.02	0.14	0.23	0.54	0.85	0.37	0.18	1.07	0.22	0.21	0.38	0.34
Th	1.29	1.63	2.09	3.8	7.64	5.44	5.44	6.99	2.75	3.23	4.03	2.24
Tm	n.d.	n.d.	n.d.	0.05	0.22	0.08	0.09	0.7	0.2	0.37	0.24	0.23
U	0.48	0.76	2.26	1.67	2.64	3.65	2.23	3.78	2.09	2.79	2.24	1.08
V	21.1	25.3	58.4	45.3	95.3	76.8	98.4	134	95.1	72.5	72.2	35.4
Y	3.03	28.8	8.52	13.9	14.9	13.2	7.34	13.8	10.6	10.8	12.5	6.78
Yb	n.d.	1.46	0.41	1.11	2.14	0.99	2	2.19	0.89	3.26	1.61	0.87
Zn	70.3	91.9	164	146	273	238	652	282	233	163	231	164
Zr	16.1	31.6	19.4	30.9	51.9	27.9	61.7	113	285	32.3	67.0	81.7

Tabella 55. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nella crosta nera ASP, prelevata dalla cattedrale di Siviglia (Spagna), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Crosta ners ASP									
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-8**	***Average***	***St. Dev.***
As	0.77	1.05	4.93	36.1	20.2	18.7	15	16.2	14.1	11.8
Cd	n.d.	n.d.	0.41	1.48	1.18	1.19	4.59	1.14	1.67	1.48
Ce	0.63	0.66	1.19	11.8	6.56	6.51	32.6	6.78	8.34	10.5
Co	0.13	0.13	0.37	3.01	1.94	3.21	5.83	0.73	1.92	2.01
Cr	2.13	1.96	3.51	27.7	14.8	17.9	109	9.97	23.4	35.7
Cu	1.7	1.97	10.7	38.4	34.9	64.7	94.1	10.2	32.1	33.2
Dy	0.06	0.13	0.09	1.13	0.33	0.24	0.91	0.59	0.44	0.40
Er	0.03	0.03	0.09	0.58	0.06	0.15	1.04	0.22	0.28	0.36
Eu	0.01	0.01	0.1	0.16	0.17	0.21	0.43	0.11	0.15	0.13
Gd	n.d.	0.01	n.d.	1.6	0.73	0.65	2.98	1.19	1.19	1.03
Hf	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.21	1.1	0.7	0.25	0.57	0.42
Ho	0.01	0.02	0.01	0.1	0.11	0.1	0.23	0.2	0.10	0.08
La	0.37	0.39	0.85	8.38	5.86	4.67	44.8	5.44	8.85	14.82
Lu	0.01	n.d.	n.d.	0.04	0.05	0.04	0.08	n.d.	0.04	0.03
Mn	10.3	16.6	64.2	184	164	300	310	396	181	145
Mo	0.08	0.04	0.09	0.9	0.17	0.92	0.62	0.17	0.37	0.38

Tabella 55. Continuo

	Crosta ners ASP									
	Bc-1	**Bc-2**	**Bc-3**	**Bc-4**	**Bc-5**	**Bc-6**	**Bc-7**	**Bc-8**	***Average***	***St. Dev.***
Nb	0.04	0.04	0.16	0.69	0.34	0.82	2.02	0.06	0.52	0.68
Nd	0.27	0.3	0.64	5.31	4.81	4.61	29.2	4.31	6.18	9.55
Ni	0.42	0.3	1.45	6.33	7.34	60.7	31.7	4.38	14.1	21.4
Pb	5.15	7.15	39.9	33.2	51.5	78.9	81.6	54.7	44.0	28.8
Pr	0.07	0.12	0.16	1.78	0.91	0.98	7.16	1.18	1.55	2.35
Rb	0.37	0.33	1.89	10.1	8.3	17.1	23.8	2.22	8.01	8.66
Sb	0.03	0.04	0.19	3.24	1.02	1.68	2.24	0.65	1.14	1.17
Sc	n.d.	0.17	0.18	2.23	1.74	1.86	1.84	1.35	1.34	0.84
Sm	n.d.	0.07	0.19	1.05	0.46	1.92	2.66	0.56	0.99	0.97
Sn	1.22	0.34	1.57	10.3	7.99	13.2	27.9	4.3	8.36	9.15
Sr	86.6	115	1047	213	190	239	295	494	335	314
Ta	n.d.	0.01	0.01	0.11	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	0.06	0.05
Tb	0.01	0.02	0.01	0.07	0.03	0.22	0.53	0.11	0.13	0.18
Th	0.09	0.03	0.15	1.6	0.6	0.91	1.99	0.44	0.73	0.73
Tm	0.01	0.01	n.d.	0.08	0.04	0.09	n.d.	0.1	0.06	0.04
U	0.53	0.48	0.92	4.35	2.39	3.83	3.41	3.69	2.45	1.60
V	0.74	0.68	2.72	21.82	16.9	29.3	39.8	16.6	16.1	14.2
Y	0.42	0.4	1.07	6.41	4.19	5.65	10.8	5.5	4.31	3.60
Yb	0.06	0.03	0.1	0.37	0.55	0.85	1.07	n.d.	0.43	0.41
Zn	4.31	7.05	19.4	85.8	35.9	31.3	69.2	45.7	37.3	28.8
Zr	0.79	0.31	1.68	7.66	6.38	13.5	32.2	3.4	8.24	10.6

Tabella 56. Concentrazioni (in ppm) degli elementi in tracce esaminate nel substrato inalterato SIV, cattedrale di Siviglia (Spagna), ottenute mediante analisi LA-ICP-MS.

	Substrato inalterato SIV							
	Us-1	**Us-2**	**Us-3**	**Us-4**	**Us-5**	**Us-6**	***Average***	***St. Dev.***
As	1.81	1.34	n.d.	n.d.	1.75	4.39	2.32	1.39
Cd	n.d.	0.92	2.36	n.d.	0.95	1.23	1.37	0.68
Ce	1.29	2.07	2.17	1.54	1.53	1.48	1.68	0.35
Co	n.d.	n.d.	0.48	n.d.	0.44	n.d.	0.46	0.03
Cr	n.d.	6.86	8.54	10.97	5.28	n.d.	7.91	2.43
Cu	4.39	5.29	4.85	1.37	1.37	1.87	3.19	1.84
Dy	n.d.	n.d.	0.19	0.66	n.d.	0.31	0.39	0.24
Er	n.d.	n.d.	0.78	n.d.	0.44	0.5	0.57	0.18
Eu	n.d.	0.129	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.13	-
Gd	0.88	n.d.	n.d.	0.58	0.47	0.38	0.58	0.22
Hf	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Ho	0.05	0.09	n.d.	0.16	0.05	0.06	0.08	0.05
La	1.47	1.8	2.36	1.86	1.69	1.65	1.81	0.30
Lu	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.11	0.08	0.05
Mn	53.9	88.8	121	405	602	485	293	234
Mo	n.d.	0.17	0.28	0.34	0.42	0.26	0.29	0.09

Tabella 56. Continuo

	Substrato inalterato SIV							
	Us-1	**Us-2**	**Us-3**	**Us-4**	**Us-5**	**Us-6**	***Average***	***St. Dev.***
Nb	n.d.	n.d.	0.18	0.12	n.d.	n.d.	0.15	0.04
Nd	1.29	1.12	1.52	1.68	1.00	1.33	1.32	0.25
Ni	1.38	1.17	n.d.	n.d.	2.07	1.14	1.44	0.43
Pb	6.27	13.7	19.3	1.86	2.4	2.58	7.67	7.21
Pr	0.15	0.24	0.56	0.39	0.30	0.30	0.32	0.14
Rb	0.14	0.69	1.12	0.3	0.59	0.53	0.56	0.34
Sb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.19	n.d.	0.19	-
Sc	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Sm	n.d.	0.71	n.d.	0.38	0.94	n.d.	0.68	0.28
Sn	0.57	3.55	3.26	0.49	0.46	0.56	1.48	1.49
Sr	419	352	352	770	643	615	525	175
Ta	n.d.	0.13	0.07	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	0.04
Tb	0.04	n.d.	0.06	0.08	0.05	n.d.	0.06	0.02
Th	n.d.	0.15	0.22	0.30	0.17	0.12	0.19	0.07
Tm	n.d.	0.10	n.d.	0.06	n.d.	n.d.	0.08	0.03
U	2.59	1.59	2.48	1.94	1.26	1.04	1.82	0.64
V	5.06	5.25	3.37	16.4	6.94	8.72	7.63	4.68
Y	2	2.5	3.18	4.01	3.18	2.67	2.92	0.69
Yb	0.63	0.21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.42	0.30
Zn	19.7	35.2	38.4	n.d.	n.d.	n.d.	31.1	10.0
Zr	0.67	3.96	3.58	0.36	0.77	0.53	1.65	1.66

APPENDICE III

MISURE DELL'ANGOLO DI CONTATTO

Tabella 57. Angolo di contatto determinato per i provini di marmo di Carrara tal quali e trattati.

CATANIA		**MC_tal quali**			**MC-T1 _ Trattati bassa grammatura**		
N°camp.	Mis.	Altezza	Diametro	Ang. di contatto	Altezza	Diametro	Ang. di contatto
1	1	0.5	6.5	17.5	2.3	5.4	80.8
	2	1.0	6.0	36.9	2.4	4.8	90.0
	3	1.0	7.0	31.9	2.6	5.2	90.0
2	1	1.2	7.0	37.8	2.5	5.2	87.7
	2	1.0	6.0	36.9	2.3	5.2	83.0
	3	0.5	6.6	17.2	2.6	5.0	92.2
3	1	0.5	5.5	20.6	2.1	5.2	77.9
	2	1.0	7.7	29.1	2.4	5.3	84.3
	3	1.1	6.3	38.5	2.3	5.0	85.2
Valore medio (Dev. St.)				**26.6 (8.94)**			**85.7 (4.72)**
CATANIA		**MC_tal quali**			**MC-T2_Trattati alta grammatura**		
N°camp.	Mis.	Altezza	Diametro	Ang. di contatto	Altezza	Diametro	Ang. di contatto
1	1	1.0	7.5	29.9	2.6	5.1	91.1
	2	1.3	8.0	36.0	2.6	5.3	88.9
	3	0.5	7.0	16.3	2.5	5.0	90.0
2	1	1.0	6.5	34.2	2.5	5.0	92.2
	2	1.1	6.3	38.5	2.6	5.1	91.1
	3	1.8	6.5	58.0	2.6	5.2	90.0
3	1	0.9	7.5	27.0	2.6	5.2	90.0
	2	0.5	6.6	17.2	2.5	5.0	90.0
	3	1.0	7.0	31.9	2.6	5.1	91.1
Valore medio (Dev. St.)				**32.2** (12.4)			**90.3** (0.74)

Tabella 57. Continuo.

PALERMO		MC_tal quali			MC-T1 _ Trattati bassa grammatura		
N°camp.	Mis.	Altezza	Diametro	Ang. di contatto	Altezza	Diametro	Ang. di contatto
1	1	1.00	6.50	34.2	2.50	5.40	85.59
	2	0.50	6.00	18.9	2.30	4.80	87.56
	3	1.30	7.00	40.8	2.40	5.20	85.42
2	1	1.00	7.00	31.9	2.50	5.20	87.75
	2	1.20	6.00	43.6	2.20	5.20	80.47
	3	1.50	6.60	48.9	2.60	5.00	92.25
3	1	0.50	5.50	20.6	2.30	5.20	82.99
	2	0.50	7.70	14.8	2.50	5.30	86.66
	3	0.50	6.30	18.0	2.40	5.00	87.66
Valore medio (Dev. St.)				**30.6 (12.57)**			**86.2 (3.03)**
PALERMO		**MC_tal quali**			**MC-T2_Trattati alta grammatura**		
N°camp.	Mis.	Altezza	Diametro	Ang. di contatto	Altezza	Diametro	Ang. di contatto
1	1	1.50	7.50	43.6	2.40	5.10	86.53
	2	1.00	8.00	28.1	2.50	5.30	86.66
	3	1.10	7.00	34.9	2.60	5.00	92.25
2	1	1.20	6.50	40.5	2.50	5.00	90.00
	2	1.10	6.30	38.5	2.70	5.10	93.27
	3	1.40	6.50	46.6	2.50	5.20	87.75
3	1	0.80	7.50	24.1	2.70	5.20	92.16
	2	0.40	6.60	13.8	2.70	5.00	94.41
	3	0.90	7.00	28.8	2.50	5.10	88.87
Valore medio (Dev. St.)				**33.2** (10.5)			**90.2** (2.94)

Tabella 58. Angolo di contatto determinato per i provini di pietra di Noto trattati.

CATANIA		**NO_ T1_Trattati bassa grammatura**			**NO-T2 _ Trattati bassa grammatura**		
N°camp.	Mis.	Altezza	Diametro	Ang. di contatto	Altezza	Diametro	Ang. di contatto
1	1	3.0	4.5	106	4.0	3.8	129
	2	3.0	4.0	112	3.6	4.0	122
	3	3.3	3.8	120	3.5	3.4	128
2	1	3.2	4.5	110	3.8	3.5	131
	2	2.8	5.0	96.5	3.8	4.2	122
	3	3.5	4.0	120	3.5	3.4	128
3	1	2.8	5.3	93.2	3.2	4.5	110
	2	2.9	5.1	97.3	4.0	3.9	128
	3	3.3	3.8	120	3.9	3.5	132
Valore medio (Dev. St.)				**108 (10.9)**			**126 (6.79)**
PALERMO		**NO_ T1_Trattati bassa grammatura**			**MC-T2 _ Trattati bassa grammatura**		
N°camp.	Mis.	Altezza	Diametro	Ang. di contatto	Altezza	Diametro	Ang. di contatto
1	1	2.80	4.50	102.4	4.00	3.80	129
	2	3.10	4.00	114.3	3.60	4.00	122
	3	3.30	3.80	120.1	4.00	3.40	134
2	1	3.10	4.50	108.1	3.80	3.50	131
	2	2.90	5.00	98.5	4.00	4.20	125
	3	3.40	4.00	119.1	3.80	3.40	132
3	1	2.60	5.30	88.9	3.60	4.50	116
	2	2.70	5.10	93.3	3.80	3.90	126
	3	2.90	3.80	113.5	3.50	3.50	127
Valore medio (Dev. St.)				**106** (11.3)			**127** (5.71)

Tabella 59. Angolo di contatto determinato per i provini di pietra di Comiso trattati.

CATANIA		**CO_ T1_Trattati bassa grammatura**			**CO-T2 _ Trattati bassa grammatura**		
N°camp.	Mis.	Altezza	Diametro	Ang. di contatto	Altezza	Diametro	Ang. di contatto
	1	2.9	5.1	97.3	3.4	3.5	126
1	2	2.8	5.3	93.2	3.5	3.0	134
	3	3.0	4.9	101	4.4	4.0	131
	1	3.5	4.0	120	4.0	3.6	132
2	2	2.7	5.0	94.4	3.8	3.5	131
	3	3.2	4.5	110	3.8	4.2	122
	1	2.7	5.0	94.4	3.5	4.0	121
3	2	3.2	3.8	119	4.4	4.2	129
	3	3.0	4.2	110	3.5	3.9	122
Valore medio (Dev. St.)				**104 (10.4)**			**127 (4.90)**
PALERMO		**CO_ T1_Trattati bassa grammatura**			**CO-T2 _ Trattati bassa grammatura**		
N°camp.	Mis.	Altezza	Diametro	Ang. di contatto	Altezza	Diametro	Ang. di contatto
	1	2.70	5.10	93.3	3.60	3.50	128
1	2	2.90	5.30	95.2	3.40	3.00	132
	3	3.20	4.90	105.1	4.20	4.00	129
	1	3.60	4.00	121.9	4.30	3.60	135
2	2	2.80	5.00	96.5	3.70	3.50	129
	3	3.20	4.50	109.8	3.50	4.20	118
	1	2.60	5.00	92.2	3.80	4.00	124
3	2	3.80	3.80	126.9	4.00	4.20	125
	3	2.90	4.20	108.2	3.20	3.90	117
Valore medio (Dev. St.)				**105.2** (12.5)			**126** (5.93)

APPENDICE V

FOTOGRAFIE DEI PROVINI SPERIMENTALI DOPO ESPOSIZIONE.

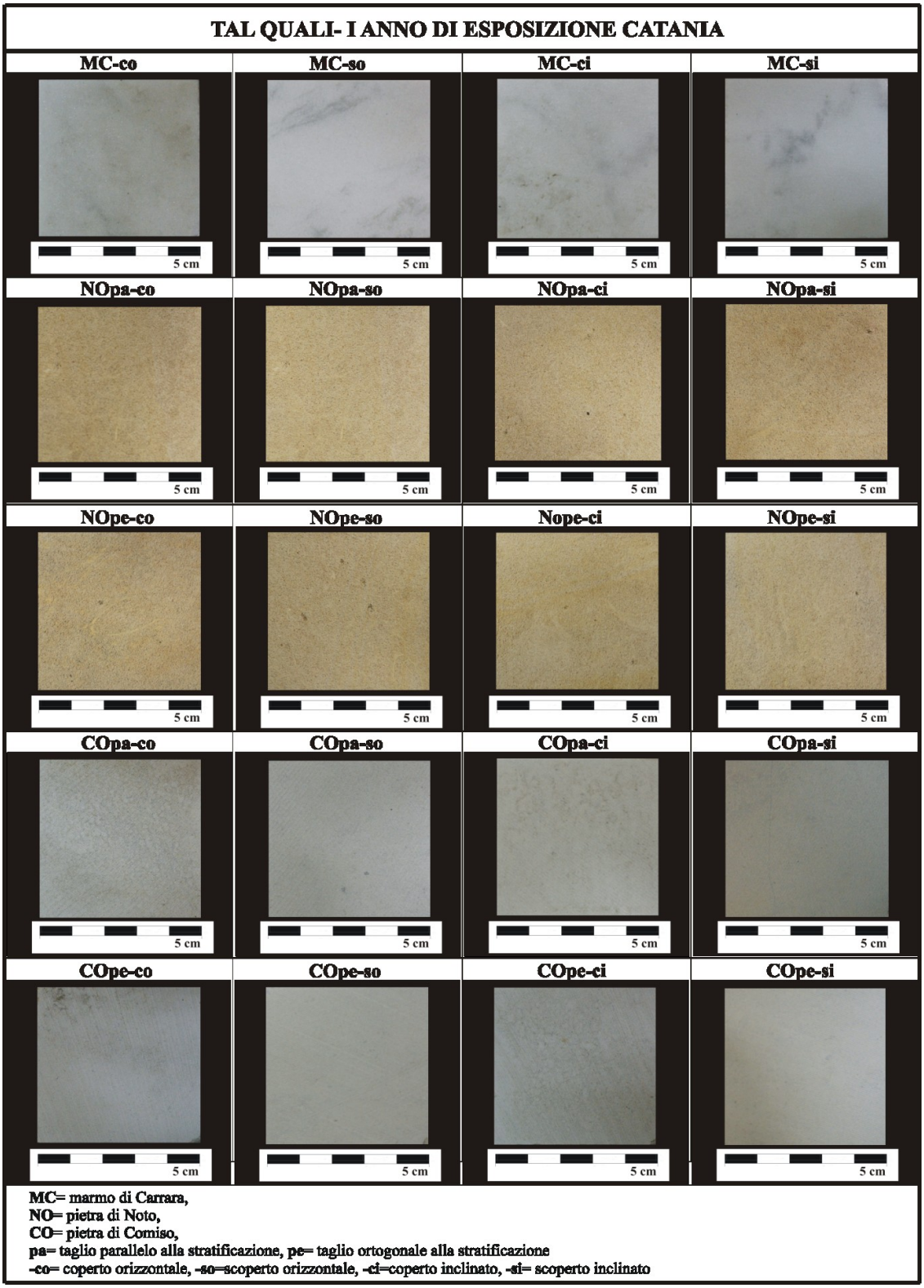

Fig. 115. Immagine relativa ai provini tal quali, fotografati dopo il prelievo del primo anno di esposizione a Catania.

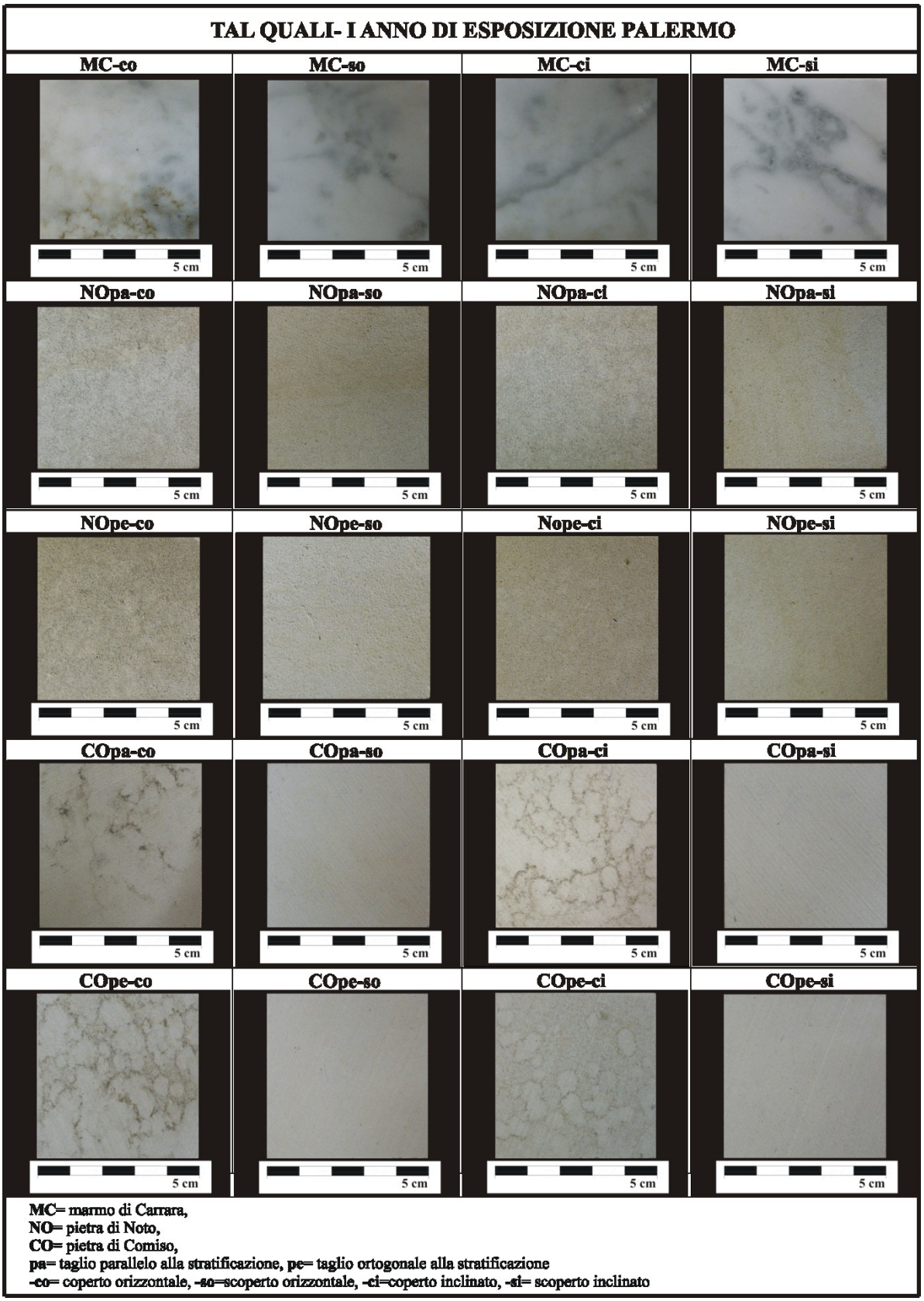

Fig. 116. Immagine relativa ai provini tal quali, fotografati dopo il prelievo del primo anno di esposizione a Palermo.

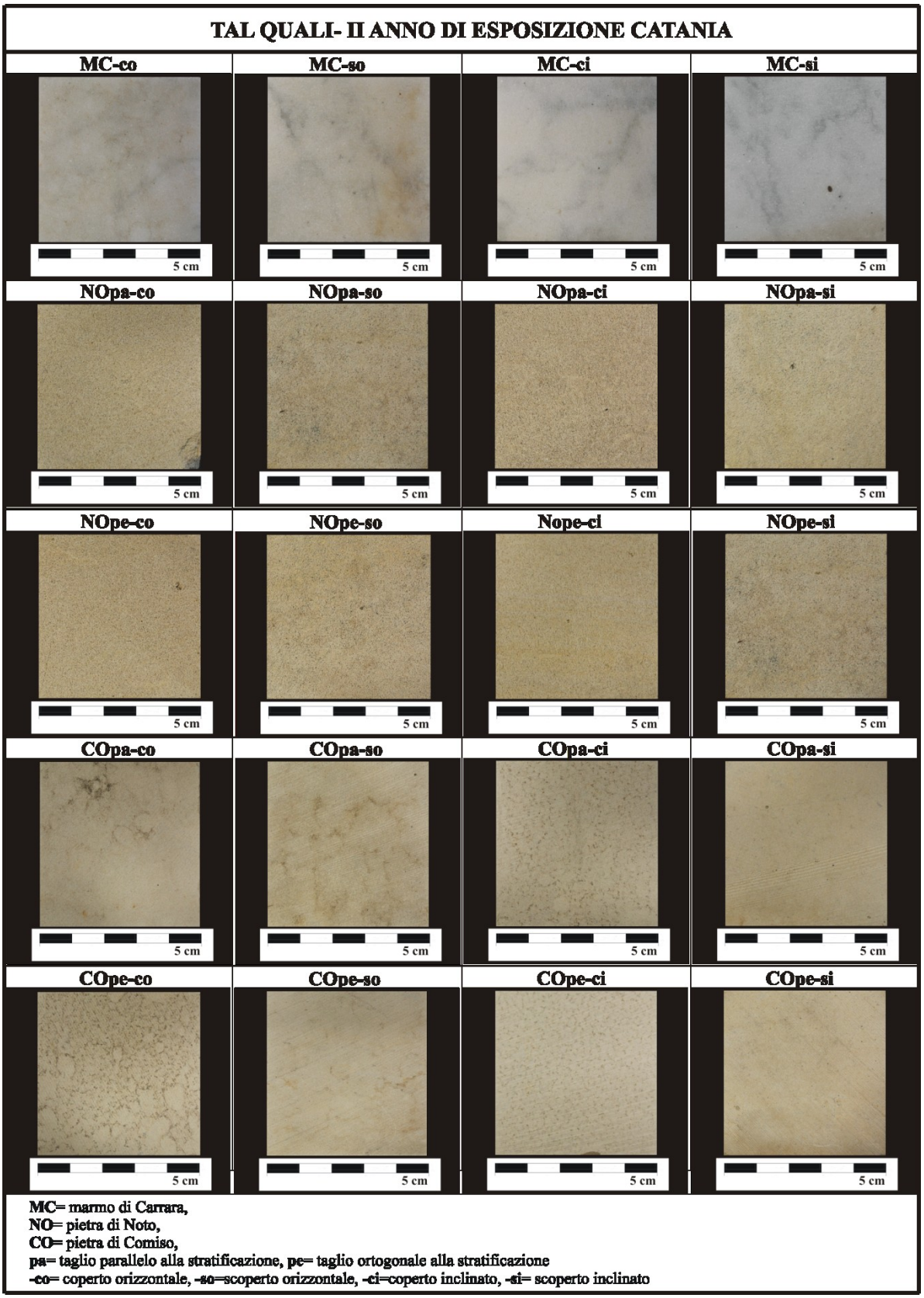

Fig. 117. Immagine relativa ai provini tal quali, fotografati dopo il prelievo del secondo anno di esposizione a Catania.

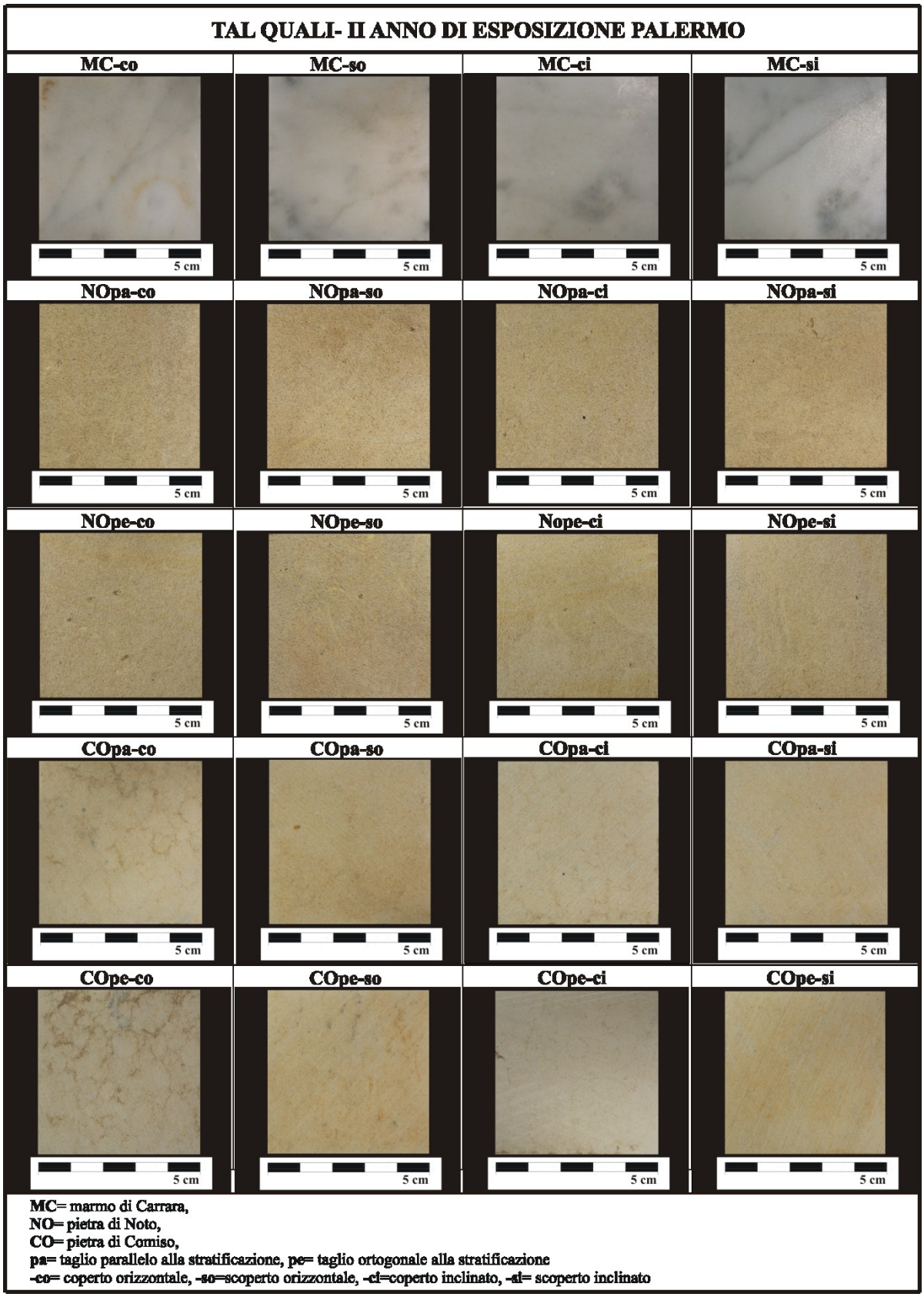

Fig. 118. Immagine relativa ai provini tal quali, fotografati dopo il prelievo del secondo anno di esposizione a Palermo.

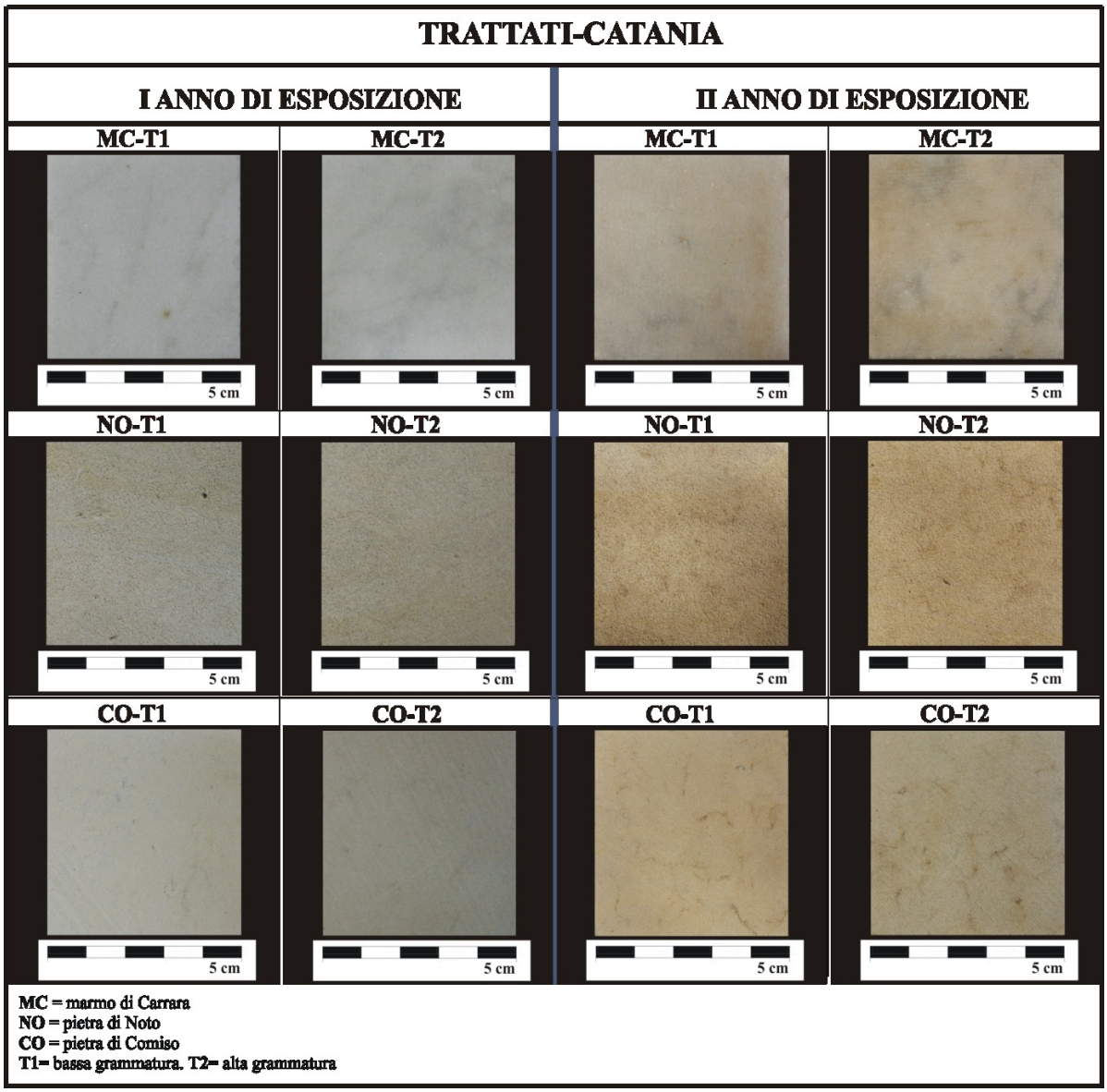

Fig. 119. Immagine relativa ai provini trattati, fotografati dopo il prelievo del primo e del secondo anno di esposizione a Catania.

Fig. 120. Immagine relativa ai provini trattati, fotografati dopo il prelievo del primo e del secondo anno di esposizione a Palermo.

APPENDICE V

MISURE COLORIMETRICHE

Tabella 60. Valori medi delle coordinate cromatiche (L*, a* e b*) ottenuti mediante analisi delle superfici dei provini, eseguite dopo il primo anno di esposizione, nei due siti outdoor.

I ANNO DI ESPOSIZIONE									
CATANIA		**L***	**a***	**b***	**PALERMO**		**L***	**a***	**b***
MC-co	tal quale	80.27	-0.59	-1.15	**MC-co**	tal quale	83.75	-0.78	-0.73
	esposto	78.86	-0.06	2.02		esposto	78.93	0.68	5.65
MC-so	tal quale	83.88	-0.76	-1.36	**MC-so**	tal quale	80.93	-1.12	0.38
	esposto	84.06	-0.24	-0.11		esposto	75.48	1.17	7.35
MC-ci	tal quale	81.16	-0.84	-1.25	**MC-ci**	tal quale	80.82	-0.78	-2.02
	esposto	78.86	-0.06	2.02		esposto	79.52	-0.26	1.86
MC-si	tal quale	81.97	-0.60	-1.24	**MC-si**	tal quale	80.21	-0.79	-1.15
	esposto	84.72	-0.41	-0.19		esposto	79.78	-0.02	1.91
NOpa-co	tal quale	83.49	2.36	16.05	**NOpa-co**	tal quale	83.70	1.48	8.13
	esposto	76.37	2.95	14.37		esposto	76.38	2.12	10.4
NOpa-so	tal quale	83.59	2.45	14.11	**NOpa-so**	tal quale	83.71	1.16	7.38
	esposto	78.84	2.87	13.47		esposto	77.43	2.07	10.5
NOpa-ci	tal quale	81.79	2.57	16.72	**NOpa-ci**	tal quale	83.68	1.02	7.38
	esposto	77.58	2.57	13.21		esposto	80.60	1.41	8.43
NOpa-si	tal quale	82.69	2.74	16.75	**NOpa-si**	tal quale	85.63	1.15	8.40
	esposto	80.40	2.17	13.13		esposto	78.97	2.55	10.7

C.=Catania, P.= Palermo
MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
pa= taglio parallelo alla stratificazione, **pe**= taglio ortogonale alla stratificazione (**-co**= coperto orizzontale, **-so**=scoperto orizzontale, **-ci**=coperto inclinato, **-si**= scoperto inclinato)

Tabella 60. Continuo.

I ANNO DI ESPOSIZIONE									
CATANIA		**L***	**a***	**b***	**PALERMO**		**L***	**a***	**b***
NOpe-co	tal quale	83.71	2.00	14.99	**NOpe-co**	tal quale	83.72	2.06	15.93
	esposto	75.46	2.78	13.33		esposto	72.33	3.02	13.74
NOpe-so	tal quale	83.19	2.39	16.14	**NOpe-so**	tal quale	82.57	2.86	17.31
	esposto	79.95	2.18	11.46		esposto	73.93	2.95	12.24
NOpe-ci	tal quale	82.18	2.33	17.16	**NOpe-ci**	tal quale	82.65	2.41	15.26
	esposto	77.01	2.99	15.22		esposto	75.81	2.70	12.06
NOpe-si	tal quale	83.69	2.32	15.94	**NOpe-si**	tal quale	82.35	2.69	16.99
	esposto	81.52	2.07	12.3		esposto	76.91	1.99	11.47
COpa-co	tal quale	84.39	1.01	7.17	**COpa-co**	tal quale	82.44	2.63	16.49
	esposto	78.50	1.88	9.73		esposto	72.13	3.11	13.04
COpa-so	tal quale	83.79	1.25	8.26	**COpa-so**	tal quale	82.90	2.71	17.04
	esposto	81.51	1.57	9.61		esposto	74.31	2.81	12.07
Copa-ci	tal quale	82.89	1.44	8.85	**Copa-ci**	tal quale	83.36	2.75	17.57
	esposto	81.48	1.50	9.22		esposto	76.70	2.79	13.85
Copa-si	tal quale	82.48	1.54	9.23	**Copa-si**	tal quale	83.18	2.24	15.69
	esposto	82.66	1.42	9.41		esposto	77.94	1.99	10.81
COpe-co	tal quale	84.07	0.96	7.10	**COpe-co**	tal quale	83.78	1.30	8.52
	esposto	82.03	1.35	8.71		esposto	79.13	2.16	10.98
COpe-so	tal quale	83.91	0.89	7.00	**COpe-so**	tal quale	83.26	1.47	9.05
	esposto	83.56	1.08	8.16		esposto	75.30	2.38	11.47
Cope-ci	tal quale	83.41	1.11	7.62	**Cope-ci**	tal quale	84.01	1.29	8.49
	esposto	81.89	1.22	8.33		esposto	80.51	1.72	9.70
Cope-si	tal quale	84.23	0.79	6.81	**Cope-si**	tal quale	84.75	1.23	8.21
	esposto	84.53	0.99	7.73		esposto	81.43	2.01	11.39

C.=Catania, P.= Palermo
MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
pa= taglio parallelo alla stratificazione, **pe**= taglio ortogonale alla stratificazione (**-co**= coperto orizzontale, **-so**=scoperto orizzontale, **-ci**=coperto inclinato, **-si**= scoperto inclinato)

Tabella 61. Valori medi delle coordinate cromatiche (L*, a* e b*) ottenuti mediante analisi delle superfici dei provini, eseguite dopo il secondo anno di esposizione, nei due siti outdoor.

II ANNO DI ESPOSIZIONE									
CATANIA		**L***	**a***	**b***	**PALERMO**		**L***	**a***	**b***
MC-co	tal quale	77.41	-0.69	-1.96	**MC-co**	tal quale	82.88	-0.79	-0.70
	esposto	75.57	-0.25	1.49		esposto	71.45	0.53	5.05
MC-so	tal quale	77.74	-0.74	-2.24	**MC-so**	tal quale	81.31	-1.00	-0.19
	esposto	76.59	-0.35	0.68		esposto	73.86	0.05	2.04
MC-ci	tal quale	77.47	-0.71	-2.03	**MC-ci**	tal quale	82.78	-0.87	-0.59
	esposto	76.26	-0.32	0.81		esposto	79.32	-0.61	0.42
MC-si	tal quale	77.15	-0.74	-2.07	**MC-si**	tal quale	82.63	-0.65	-1.62
	esposto	76.58	-0.68	-1.41		esposto	76.25	-0.42	0.04
NOpa-co	tal quale	84.65	1.65	13.14	**NOpa-co**	tal quale	83.05	2.07	15.66
	esposto	76.37	2.73	12.54		esposto	76.37	3.29	14.05
NOpa-so	tal quale	83.93	2.23	14.85	**NOpa-so**	tal quale	82.83	2.60	16.27
	esposto	78.54	2.88	13.79		esposto	79.54	2.25	12.08
NOpa-ci	tal quale	83.87	1.65	15.35	**NOpa-ci**	tal quale	83.33	2.51	16.20
	esposto	81.41	2.30	13.58		esposto	78.47	3.98	16.56
NOpa-si	tal quale	83.82	2.18	15.08	**NOpa-si**	tal quale	83.59	1.81	13.93
	esposto	82.48	2.63	14.93		esposto	82.05	3.01	15.00

MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
pa= taglio parallelo alla stratificazione, **pe**= taglio ortogonale alla stratificazione
-co= coperto orizzontale, **-so**=scoperto orizzontale, **-ci**=coperto inclinato, **-si**= scoperto inclinato

Tabella 61. Continuo.

II ANNO DI ESPOSIZIONE									
CATANIA		**L***	**a***	**b***	**PALERMO**		**L***	**a***	**b***
NOpe-co	tal quale	84.28	2.05	14.28	**NOpe-co**	tal quale	81.15	2.65	16.98
	esposto	75.64	3.23	14.65		esposto	80.48	2.54	11.61
NOpe-so	tal quale	82.11	2.98	18.05	**NOpe-so**	tal quale	82.20	2.96	18.43
	esposto	82.24	1.71	9.91		esposto	81.76	1.63	9.36
NOpe-ci	tal quale	83.65	2.05	14.28	**NOpe-ci**	tal quale	83.45	2.43	14.29
	esposto	81.67	2.52	13.98		esposto	79.61	4.20	17.39
NOpe-si	tal quale	83.01	2.59	17.22	**NOpe-si**	tal quale	81.95	2.92	17.91
	esposto	82.19	1.94	16.25		esposto	80.75	3.92	16.92
COpa-co	tal quale	84.54	1.27	7.90	**COpa-co**	tal quale	85.19	0.98	7.52
	esposto	80.82	1.98	10.89		esposto	76.54	3.50	14.79
COpa-so	tal quale	84.50	1.28	8.36	**COpa-so**	tal quale	83.58	1.38	8.34
	esposto	83.33	4.75	10.44		esposto	79.12	3.03	14.38
Copa-ci	tal quale	84.50	1.26	8.30	**Copa-ci**	tal quale	83.83	1.20	8.11
	esposto	80.13	2.19	11.57		esposto	76.81	4.05	14.55
Copa-si	tal quale	84.41	1.25	8.24	**Copa-si**	tal quale	82.48	1.51	8.83
	esposto	82.00	1.31	9.22		esposto	78.63	3.85	14.86
COpe-co	tal quale	84.81	1.03	6.75	**COpe-co**	tal quale	84.47	1.09	7.63
	esposto	80.45	1.85	9.32		esposto	78.36	3.39	14.72
COpe-so	tal quale	84.08	1.01	7.21	**COpe-so**	tal quale	82.53	1.21	7.78
	esposto	83.93	1.41	9.58		esposto	78.86	3.22	15.09
Cope-ci	tal quale	85.77	1.11	8.15	**Cope-ci**	tal quale	83.66	1.22	8.12
	esposto	82.24	1.71	9.91		esposto	76.81	4.48	15.78
Cope-si	tal quale	84.65	0.90	6.68	**Cope-si**	tal quale	84.25	0.93	6.84
	esposto	85.19	0.94	7.25		esposto	79.20	3.36	13.62

MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
pa= taglio parallelo alla stratificazione, **pe**= taglio ortogonale alla stratificazione
-co= coperto orizzontale, **-so**=scoperto orizzontale, **-ci**=coperto inclinato, **-si**= scoperto inclinato

Tabella 62. Dati relativi ai parametri colorimetrici L*, a* e b* misurati nei provini trattati a bassa (T1) e alta (T2) grammatura, prima e dopo l'esposizione nei due anni di monitoraggio a Catania e a Palermo.

		Catania			Palermo		
Trattati I anno espositivo		***L****	**a***	**b***	***L****	**a***	**b***
MC -T1	pre-esposizione	81.82	-0.67	-1.40	77.40	-0.83	-1.72
	post- esposizione	85.22	-0.38	0.31	82.55	-0.49	0.58
MC -T-2	pre-esposizione	76.47	-0.74	-1.45	81.26	-0.86	1.90
	post- esposizione	79.80	-0.47	-0.11	85.70	-0.27	3.40
NO-T1	pre-esposizione	82.25	2.62	17.13	82.94	2.12	15.08
	post- esposizione	81.09	2.83	13.80	81.01	2.86	15.86
NO –T2	pre-esposizione	81.12	3.21	18.89	81.37	2.92	16.82
	post- esposizione	80.45	3.02	14.40	81.11	3.61	16.97
CO –T1	pre-esposizione	81.99	1.52	8.84	82.83	1.49	9.00
	post- esposizione	82.43	2.11	11.29	84.08	1.77	9.08
CO 1-T2	pre-esposizione	84.06	1.33	9.20	83.23	0.94	7.39
	post- esposizione	83.07	1.61	10.12	84.57	1.37	8.28
Trattati II anno espositivo		***L****	**a***	**b***	***L****	**a***	**b***
MC -T1	pre-esposizione	83.18	-0.63	-1.23	82.72	-0.94	2.05
	post- esposizione	80.83	0.90	6.49	82.28	0.74	6.66
MC -T2	pre-esposizione	80.32	-0.76	-1.29	79.98	-0.71	-1.54
	post- esposizione	78.70	1.20	8.04	78.69	0.43	5.25
NO -T1	pre-esposizione	82.50	2.82	17.22	81.60	2.50	17.02
	post- esposizione	78.11	3.24	13.37	76.83	5.08	18.20
NO -T2	pre-esposizione	81.56	2.94	16.93	81.36	2.53	15.27
	post- esposizione	79.25	3.30	13.09	78.13	4.42	15.65
CO -T1	pre-esposizione	82.18	1.34	8.72	83.33	1.48	9.61
	post- esposizione	78.96	2.30	11.49	78.45	4.18	16.51
CO -T2	pre-esposizione	83.39	1.42	9.95	83.62	0.89	7.39
	post- esposizione	80.59	2.25	11.45	80.99	3.31	14.98

MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
T1= bassa grammatura. **T2**= alta grammatura

APPENDICE VI

DATI CROMATOGRAFICI DEI PROVINI SPERIMENTALI

Tabella 63. Pesi delle polveri campionate dalla superficie dei provini tal quali, e peso delle polveri degli stessi utilizzate per l'analisi in cromatografia ionica, (primo anno di esposizione, Catania e Palermo).

	TAL QUALI- I ANNO DI ESPOSIZIONE CATANIA		TAL QUALI- I ANNO DI ESPOSIZIONE PALERMO	
	PESO POLVERE PRELIEVO	PESO POLVERE SOLUZIONE	PESO POLVERE PRELIEVO	PESO POLVERE SOLUZIONE
MC-co	0.045	0.024	0.029	0.026
MC-so	0.032	0.029	0.043	0.024
MC-ci	0.048	0.029	0.049	0.034
MC-si	0.034	0.025	0.041	0.026
NOpa-co	0.734	0.050	0.853	0.054
NOpa-so	0.398	0.068	0.778	0.057
NOpa-ci	0.691	0.054	0.623	0.050
NOpa-si	0.800	0.053	0.612	0.053
Nope-co	0.700	0.058	0.812	0.050
Nope-so	0.781	0.055	0.790	0.050
Nope-ci	0.467	0.053	0.891	0.050
Nope-si	0.876	0.053	0.812	0.052
Copa-co	0.161	0.052	0.151	0.052
Copa-so	0.165	0.054	0.171	0.054
Copa-ci	0.076	0.050	0.141	0.053
Copa-si	0.123	0.051	0.141	0.050
Cope-co	0.126	0.051	0.142	0.053
Cope-so	0.101	0.051	0.132	0.053
Cope-ci	0.131	0.056	0.136	0.057
Cope-si	0.123	0.052	0.139	0.055

MC= marmo di Carrara, **NO**= pietra di Noto, **CO**= pietra di Comiso
pa= taglio parallelo alla stratificazione, **pe**= taglio ortogonale alla stratificazione
-co= coperto orizzontale, **-so**=scoperto orizzontale, **-ci**=coperto inclinato, **-si**= scoperto inclinato

Tabella 64. Pesi delle polveri campionate dalla superficie dei provini tal quali, e peso delle polveri degli stessi utilizzate per l'analisi in cromatografia ionica, (secondo anno di esposizione, Catania e Palermo).

	TAL QUALI- II ANNO DI ESPOSIZIONE CATANIA		TAL QUALI- II ANNO DI ESPOSIZIONE PALERMO	
	PESO POLVERE PRELIEVO	PESO POLVERE SOLUZIONE	PESO POLVERE PRELIEVO	PESO POLVERE SOLUZIONE
MC-co	0.160	0.031	0.160	0.027
MC-so	0.130	0.034	0.130	0.026
MC-ci	0.120	0.035	0.120	0.026
MC-si	0.110	0.028	0.110	0.026
NOpa-co	0.720	0.053	0.720	0.058
NOpa-so	0.930	0.053	0.930	0.057
NOpa-ci	0.640	0.055	0.760	0.060
NOpa-si	0.640	0.053	0.850	0.061
Nope-co	0.740	0.055	0.740	0.058
Nope-so	1.050	0.051	0.990	0.054
Nope-ci	0.760	0.063	0.640	0.060
Nope-si	0.850	0.058	0.640	0.057
Copa-co	0.290	0.055	0.290	0.051
Copa-so	0.290	0.052	0.290	0.050
Copa-ci	0.200	0.056	0.390	0.050
Copa-si	0.330	0.056	0.330	0.052
Cope-co	0.290	0.051	0.290	0.053
Cope-so	0.280	0.031	0.280	0.050
Cope-ci	0.390	0.032	0.660	0.051
Cope-si	0.660	0.058	0.200	0.050

MC= marmo di Carrara, **NO**= pietra di Noto, **CO**= pietra di Comiso
pa= taglio parallelo alla stratificazione, **pe**= taglio ortogonale alla stratificazione
-co= coperto orizzontale, **-so**=scoperto orizzontale, **-ci**=coperto inclinato, **-si**= scoperto inclinato

Tabella 65. Tabella 63. Pesi delle polveri campionate dalla superficie dei provini trattati, e peso delle polveri degli stessi utilizzate per l'analisi in cromatografia ionica, (primo e secondo anno di esposizione, Catania e Palermo).

	TRATTATI- I ANNO DI ESPOSIZIONE CATANIA		TRATTATI- II ANNO DI ESPOSIZIONE CATANIA	
	PESO POLVERE PRELIEVO	PESO POLVERE SOLUZIONE	PESO POLVERE PRELIEVO	PESO POLVERE SOLUZIONE
MC-T1	0.045	0.030	0.240	0.030
MC-T2	0.039	0.030	0.170	0.030
NO-T1	0.781	0.039	0.860	0.039
NO-T2	0.450	0.039	0.780	0.039
CO-T1	0.149	0.028	0.350	0.028
CO-T2	0.145	0.027	0.376	0.027
	TRATTATI- I ANNO DI ESPOSIZIONE PALERMO		**TRATTATI- II ANNO DI ESPOSIZIONE PALERMO**	
	PESO POLVERE PRELIEVO	**PESO POLVERE PRELIEVO**	**PESO POLVERE SOLUZIONE**	
MC-T1	0.045	0.029	0.160	0.0531
MC-T2	0.032	0.025	0.240	0.0558
NO-T1	0.765	0.033	0.730	0.0584
NO-T2	0.897	0.027	0.860	0.0577
CO-T1	0.111	0.028	0.350	0.0583
CO-T2	0.123	0.028	0.240	0.0512

MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
T1= bassa grammatura. **T2**= alta grammatura

Tabella 66. Concentrazioni delle specie ioniche (ppm) ottenute mediante cromatografia ionica, dei provini tal quali, prelevati alla fine del primo anno di esposizione a Catania.

TAL QUALI- IANNO DI ESPOSIZIONE CATANIA														
	Li	**Na**	**NH_4**	**K**	**Mg**	**Ca**	**Sr**	**F**	**Cl**	**NO_2**	**Br**	**NO3**	**PO_4**	**SO_4**
MC-co	0	1717	162	1870	358	13293	0	686	6812	0	0	1468	0	4104
MC-so	0	323	43	292	313	6894	0	184	3084	0	0	133	0	1360
MC-ci	0	653	59	537	239	8749	0	645	6401	0	0	1380	0	3856
MC-si	0	565	55	419	359	8022	0	331	3481	0	0	211	0	1882
NOpa-co	0	235	40	233	73	5627	0	128	2086	0	0	81	0	2909
NOpa-so	0	136	0	108	115	6780	0	0	2493	0	0	0	0	1948
NOpa-ci	0	246	48	248	236	6862	238	161	2283	0	0	133	0	2866
NOpa-si	0	274	42	249	129	6866	0	139	2569	0	0	0	0	2223
Nope-co	0	203	80	186	117	6115	0	257	2536	0	0	0	0	2051
Nope-so	0	241	32	161	156	6003	0	53	2177	0	0	0	0	1914
Nope-ci	0	177	46	173	163	6535	0	178	2433	0	0	0	0	2947
Nope-si	0	198	38	146	105	5967	0	184	2275	0	0	0	0	1808
Copa-co	0	338	49	267	367	7276	152	0	2400	0	0	136	0	4300
Copa-so	0	283	0	0	358	6512	212	112	2374	0	0	137	0	1913
Copa-ci	0	160	36	132	145	6801	0	0	2579	0	0	0	0	2001
Copa-si	0	297	57	286	352	459	131	418	2534	0	0	157	0	1177
Cope-co	0	378	37	209	398	6931	157	340	2660	0	0	168	0	2795
Cope-so	0	232	64	190	329	6710	112	136	2589	0	0	126	0	1551
Cope-ci	0	343	44	215	408	6787	266	0	2233	0	0	105	0	4145
Cope-si	0	249	51	150	386	6232	129	0	2479	0	0	155	0	1509

MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
pa= taglio parallelo alla stratificazione, **pe**= taglio ortogonale alla stratificazione
-co= coperto orizzontale, **-so**=scoperto orizzontale, **-ci**=coperto inclinato, **-si**= scoperto inclinato

Tabella 67. Concentrazioni delle specie ioniche (ppm) ottenute mediante cromatografia ionica, dei provini tal quali, prelevati alla fine del primo anno di esposizione a Palermo.

TAL QUALI-I ANNO DI ESPOSIZIONE PALERMO														
	Li	**Na**	**NH_4**	**K**	**Mg**	**Ca**	**Sr**	**F**	**Cl**	**NO_2**	**Br**	**NO3**	**PO_4**	**SO_4**
MC-co	0	427	57	284	221	7054	0	119	2491	0	0	404	0	2900
MC-so	0	201	0	196	349	5950	0	103	2394	0	0	0	0	1395
MC-ci	0	199	0	137	175	4718	0	173	1749	0	0	153	0	1665
MC-si	0	149	0	147	278	5624	0	0	2144	0	0	0	0	1155
NOpa-co	0	327	74	279	90	6505	0	164	2180	0	0	115	0	4131
NOpa-so	0	153	31	167	71	5199	0	173	1933	0	0	0	0	1368
NOpa-ci	0	205	32	216	89	5871	0	151	2095	0	0	0	0	2109
NOpa-si	0	178	52	222	74	5746	0	87	2184	0	0	0	0	1585
Nope-co	0	253	0	194	103	6642	0	167	2320	0	0	2195	0	3782
Nope-so	0	157	39	157	99	5470	0	86	2115	0	0	0	0	1504
Nope-ci	0	144	0	137	80	6039	0	174	2150	0	0	0	0	2128
Nope-si	0	108	0	130	72	5873	0	103	2136	0	0	0	0	1589
Copa-co	0	295	33	196	325	6446	254	87	2250	0	0	165	0	2832
Copa-so	0	250	29	190	253	5586	115	293	2095	0	0	0	0	1523
Copa-ci	0	396	64	411	221	6078	110	285	2309	0	0	0	0	1874
Copa-si	0	357	39	284	322	5695	142	468	2375	0	0	0	0	1493
Cope-co	0	365	45	358	320	6500	149	255	2427	0	0	150	0	3059
Cope-so	0	279	36	282	331	5863	217	248	2209	0	0	0	0	1861
Cope-ci	0	187	32	171	210	5616	140	220	1974	0	0	0	0	2512
Cope-si	0	179	49	0	258	5335	226	162	1959	0	0	0	0	1400

MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
pa= taglio parallelo alla stratificazione, **pe**= taglio ortogonale alla stratificazione
-co= coperto orizzontale, **-so**=scoperto orizzontale, **-ci**=coperto inclinato, **-si**= scoperto inclinato

Tabella 68. Concentrazioni delle specie ioniche (ppm) ottenute mediante cromatografia ionica, dei provini tal quali, prelevati alla fine del secondo anno di esposizione a Catania.

TAL QUALI- II ANNO DI ESPOSIZIONE CATANIA														
	Li	**Na**	**NH_4**	**K**	**Mg**	**Ca**	**Sr**	**F**	**Cl**	**NO_2**	**Br**	**NO3**	**PO_4**	**SO_4**
MC-co	0	601	45	221	270	6306	0	177	836	0	0	476	0	2609
MC-so	0	219	65	160	22	4578	0	0	297	0	0	233	0	1246
MC-ci	0	495	54	172	494	5046	0	469	593	0	0	353	0	2334
MC-si	0	369	241	306	500	6385	0	145	516	0	0	219	0	1520
NOpa-co	0	312	42	177	152	6305	0	0	325	0	0	113	0	2771
NOpa-so	0	540	90	494	103	6338	0	430	577	0	0	112	0	1698
NOpa-ci	0	139	40	175	92	5671	0	0	107	0	0	0	0	1563
NOpa-si	0	662	144	655	112	6087	0	453	755	0	0	114	0	1871
Nope-co	0	402	49	853	138	6089	0	302	427	0	0	102	0	2593
Nope-so	0	406	77	940	134	6670	0	419	564	0	0	0	0	1552
Nope-ci	0	1533	44	277	93	5196	0	116	350	0	0	118	0	2550
Nope-si	0	1882	232	1753	158	6163	0	1214	2181	0	0	149	0	1784
Copa-co	0	577	102	473	238	6000	201	320	548	0	0	0	0	1941
Copa-so	0	1267	147	1101	268	6379	110	895	1370	0	0	122	0	1355
Copa-ci	0	1190	148	1525	546	11150	227	883	1424	0	0	459	0	5350
Copa-si	0	163	33	227	207	5625	0	45	130	0	0	0	0	1415
Cope-co	0	3403	281	2988	347	7123	133	2127	3667	0	0	240	0	3207
Cope-so	0	739	147	585	354	6250	133	488	760	0	0	106	0	2563
Cope-ci	0	1020	100	880	337	5446	119	655	998	0	0	112	0	1479
Cope-si	0	1448	87	792	220	5316	91	641	962	0	0	0	0	1181

MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
pa= taglio parallelo alla stratificazione, **pe**= taglio ortogonale alla stratificazione
-co= coperto orizzontale, **-so**=scoperto orizzontale, **-ci**=coperto inclinato, **-si**= scoperto inclinato

Tabella 69. Concentrazioni delle specie ioniche (ppm) ottenute mediante cromatografia ionica, dei provini tal quali, prelevati alla fine del secondo anno di esposizione a Palermo.

TAL QUALI-II ANNO DI ESPOSIZIONE PALERMO														
	Li	**Na**	**NH_4**	**K**	**Mg**	**Ca**	**Sr**	**F**	**Cl**	**NO_2**	**Br**	**NO3**	**PO_4**	**SO_4**
MC-co	0	282	0	116	403	6159	0	0	343	0	0	307	0	2421
MC-so	0	331	0	161	449	6419	0	0	576	0	0	323	0	2092
MC-ci	0	195	0	99	229	6467	0	0	187	0	0	292	0	1909
MC-si	0	111	0	78	286	5630	0	0	88	0	0	131	0	1488
NOpa-co	0	283	0	173	110	6803	0	0	223	0	0	185	0	4775
NOpa-so	0	131	0	109	96	5275	0	0	59	0	0	0	0	1427
NOpa-ci	0	157	0	89	110	5587	0	0	93	0	0	120	0	2215
NOpa-si	0	109	0	119	169	5005	0	0	52	0	0	90	0	1753
Nope-co	0	227	32	210	101	5381	0	0	196	0	0	131	0	1529
Nope-so	0	264	0	140	132	6880	0	0	200	0	0	158	0	4296
Nope-ci	0	162	0	97	116	5532	0	0	80	0	0	0	0	2601
Nope-si	0	83	0	73	98	5240	0	0	1	0	0	0	0	1450
Copa-co	0	594	45	338	355	8890	193	202	692	0	0	275	0	8373
Copa-so	0	389	0	303	314	7063	114	0	253	0	0	1976	0	1895
Copa-ci	0	343	36	274	243	6213	230	0	299	0	0	163	0	2425
Copa-si	0	133	0	87	206	5625	218	0	31	0	0	236	0	1550
Cope-co	0	185	0	93	302	6537	251	0	163	0	0	166	0	2473
Cope-so	0	137	47	96	316	5899	0	0	68	0	0	0	0	1432
Cope-ci	0	144	0	78	465	6057	251	0	78	0	0	119	0	2206
Cope-si	0	93	0	58	176	5754	0	0	14	0	0	0	0	1696

MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
pa= taglio parallelo alla stratificazione, **pe**= taglio ortogonale alla stratificazione
-co= coperto orizzontale, **-so**=scoperto orizzontale, **-ci**=coperto inclinato, **-si**= scoperto inclinato

Tabella 70. Concentrazioni delle specie ioniche (ppm) ottenute mediante cromatografia ionica, dei provini trattati ad alta e bassa grammatura, prelevati alla fine del primo anno di esposizione (Catania e Palermo).

	TRATTATI- I ANNO DI ESPOSIZIONE													
CATANIA	**Li**	**Na**	**NH_4**	**K**	**Mg**	**Ca**	**Sr**	**F**	**Cl**	**NO_2**	**Br**	**NO3**	**PO_4**	**SO_4**
MC-T1	0	153	47	59	250	5180	0	911	108	0	0	0	0	267
MC-T2	0	145	38	120	409	5176	0	244	144	0	0	0	0	326
NO-T1	0	214	31	218	197	4357	102	126	265	0	0	163	0	306
NO-T2	0	224	0	204	177	6526	0	0	261	0	0	157	0	799
CO-T1	0	367	0	557	394	6239	131	613	548	0	0	121	0	547
CO-T2	0	389	0	505	397	5886	199	556	503	0	0	199	0	453
PALERMO														
MC-T1	0	315	0	275	293	6282	0	142	369	0	0	187	0	265
MC-T2	0	342	0	298	318	6814	0	154	400	0	0	203	0	287
NO-T1	0	113	0	98	145	5161	0	127	74	0	0	0	0	183
NO-T2	0	704	0	407	171	8691	0	611	747	0	0	0	0	560
CO-T1	0	256	62	292	391	6827	283	193	360	0	0	156	0	344
CO-T2	0	201	0	105	409	6908	242	0	392	0	0	177	0	294

MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
T1= bassa grammatura. **T2**= alta grammatura

Tabella 71. Concentrazioni delle specie ioniche (ppm) ottenute mediante cromatografia ionica, dei provini trattati ad alta e bassa grammatura, prelevati alla fine del secondo anno di esposizione (Catania e Palermo).

	TRATTATI- II ANNO DI ESPOSIZIONE													
CATANIA	**Li**	**Na**	**NH_4**	**K**	**Mg**	**Ca**	**Sr**	**F**	**Cl**	**NO_2**	**Br**	**NO3**	**PO_4**	**SO_4**
MC-T1	0	718	113	688	420	6476	0	485	867	0	0	293	0	1986
MC-T2	0	177	38	235	315	5734	0	205	187	0	0	169	0	1505
NO-T1	0	156	0	173	244	6758	0	0	140	0	0	115	0	1391
NO-T2	0	172	0	127	263	5918	101	100	145	0	0	99	0	1251
CO-T1	0	241	81	283	166	6107	0	0	292	0	0	132	0	1485
CO-T2	0	450	62	368	136	5801	0	279	608	0	0	236	0	1284
PALERMO														
MC-T1	0	448	0	259	192	6304	0	0	623	0	0	481	0	2514
MC-T2	0	167	0	119	267	5287	0	0	170	0	0	355	0	1781
NO-T1	0	149	70	106	157	6361	0	0	142	0	0	154	0	1873
NO-T2	0	305	0	146	166	6505	0	0	397	0	0	230	0	2064
CO-T1	0	179	29	122	323	6622	124	0	238	0	0	182	0	2970
CO-T2	0	169	0	104	393	6746	134	0	187	0	0	175	0	1704

MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
T1= bassa grammatura. **T2**= alta grammatura

Tabella 72. Concentrazioni delle specie ioniche di solfati, nitrati e cloruri normalizzati (ppm/cm²), dei provini tal quali prelevati alla fine del primo anno di esposizione (Catania e Palermo)..

TAL QUALI- I ANNO DI ESPOSIZIONE							
CATANIA				PELERMO			
	Solfati	Nitrati	Cloruri		Solfati	Nitrati	Cloruri
MC-co	164	1468	272	**MC-co**	116	16	100
MC-so	54	133	123	**MC-so**	56	0	96
MC-ci	154	1380	256	**MC-ci**	67	6	70
MC-si	75	211	139	**MC-si**	46	0	86
NOpa-co	78	0	100	**NOpa-co**	165	5	87
NOpa-so	116	81	83	**NOpa-so**	55	0	77
NOpa-ci	115	133	91	**NOpa-ci**	84	0	84
NOpa-si	89	0	103	**NOpa-si**	63	0	87
Nope-co	82	0	101	**Nope-co**	151	88	93
Nope-so	77	0	87	**Nope-so**	60	0	85
Nope-ci	118	0	97	**Nope-ci**	85	0	86
Nope-si	72	0	91	**Nope-si**	64	0	85
Copa-co	172	136	96	**Copa-co**	113	7	90
Copa-so	77	137	95	**Copa-so**	61	0	84
Copa-ci	80	0	103	**Copa-ci**	75	0	92
Copa-si	47	157	101	**Copa-si**	60	0	95
Cope-co	112	168	106	**Cope-co**	122	6	97
Cope-so	62	126	104	**Cope-so**	74	0	88
Cope-ci	166	105	89	**Cope-ci**	100	0	79
Cope-si	60	155	99	**Cope-si**	56	0	78

MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
pa= taglio parallelo alla stratificazione, **pe**= taglio ortogonale alla stratificazione
-co= coperto orizzontale, **-so**=scoperto orizzontale, **-ci**=coperto inclinato, **-si**= scoperto inclinato

Tabella 73. Concentrazioni delle specie ioniche di solfati, nitrati e cloruri normalizzati (ppm/cm²), dei provini tal quali prelevati alla fine del secondo anno di esposizione (Catania e Palermo)..

TAL QUALI- II ANNO DI ESPOSIZIONE							
	CATANIA				PELERMO		
	Solfati	Nitrati	Cloruri		Solfati	Nitrati	Cloruri
MC-co	534	97	171	**MC-co**	578	73	82
MC-so	193	36	46	**MC-so**	414	64	114
MC-ci	322	49	82	**MC-ci**	357	54	35
MC-si	236	34	80	**MC-si**	251	22	15
NOpa-co	1520	62	178	**NOpa-co**	2359	92	110
NOpa-so	1201	80	408	**NOpa-so**	936	0	39
NOpa-ci	734	0	50	**NOpa-ci**	1118	60	47
NOpa-si	909	55	367	**NOpa-si**	982	50	29
Nope-co	1396	55	230	**Nope-co**	3145	116	146
Nope-so	1269	0	461	**Nope-so**	783	67	100
Nope-ci	1234	57	170	**Nope-ci**	1113	0	34
Nope-si	1044	87	1276	**Nope-si**	653	0	1
Copa-co	410	0	116	**Copa-co**	1904	63	157
Copa-so	305	28	309	**Copa-so**	436	455	58
Copa-ci	210	16	142	**Copa-ci**	752	51	93
Copa-si	332	0	31	**Copa-si**	391	60	8
Cope-co	724	54	828	**Cope-co**	537	36	35
Cope-so	932	39	276	**Cope-so**	323	0	15
Cope-ci	210	16	142	**Cope-ci**	1140	62	40
Cope-si	541	0	441	**Cope-si**	271	0	2

MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
pa= taglio parallelo alla stratificazione, **pe**= taglio ortogonale alla stratificazione
-co= coperto orizzontale, **-so**=scoperto orizzontale, **-ci**=coperto inclinato, **-si**= scoperto inclinato

Tabella 74. Concentrazioni delle specie ioniche di solfati, nitrati e cloruri normalizzati (ppm/cm²), dei provini trattati prelevati alla fine del primo e del secondo anno di esposizione (Catania e Palermo)..

	TRATTATI- I ANNO DI ESPOSIZIONE			TRATTATI- II ANNO DI ESPOSIZIONE		
CATANIA	**Solfati**	**Nitrati**	**Cloruri**	**Solfati**	**Nitrati**	**Cloruri**
MC-T1	16	0	7	17	12	23
MC-T2	17	0	7	15	11	21
NO-T1	242	130	210	169	0	69
NO-T2	369	72	120	758	0	1012
CO-T1	117	26	117	54	24	57
CO-T2	99	44	110	52	32	70
PALERMO						
MC-T1	646	95	282	303	58	75
MC-T2	340	38	42	306	61	29
NO-T1	1214	100	123	1032	115	198
NO-T2	1001	79	116	1117	92	85
CO-T1	745	66	146	713	44	57
CO-T2	729	134	345	319	33	35

MC= marmo di Carrara,
NO= pietra di Noto,
CO= pietra di Comiso,
T1= bassa grammatura, **T2**= alta grammatura

BIBLIOGRAFIA

AA.VV. (1), (2008) (Dore C.J., Murrells T.P., Passant N.R., Hobson M.M., Thistlethwaite G., Wagner A., Bush T., King Y.L.K.R., Norris J., Coleman P.J., Walker C., Stewart R.A., Tsagatakis I., Conolly C., Brophy N.C.J., Hann M.R.) "UK Emissions of Air Pollutants 1970 to 2006" UK NETCEN, AEA Technology, Culham, Oxfordshire.

AA.VV. (2), (2008) (Harmens H. and Norris D., and the participants of the moss survey) "Spatial and temporal trends in heavy metal accumulation in mosses in Europe (1990-2005). Programme Coordination Centre for the ICP Vegetation" Centre for Ecology & Hydrology; Natural Environment Research Council.

Amoroso G.G. & Fassina V (1983). "Stone Decay and conservation: Atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection", *Elsevier*, Amsterdam, 453.

Argan G.C. (2000) "Storia dell'Arte Italiana" ed by Sansoni Editore, S.p.A., 4° ed. Firenze, Vol. 2, 3, 4.

Ausset P., Bannery F., Del Monte M., Lefevre R.A. (1998) "Recording of pre-industrial atmospheric environment by ancient crusts on stone monuments", *Atmospheric Environment*, 32, 2859-2863.

Barca D., Belfiore C.M., Crisci G.M., La Russa M.F., Pezzino A., Ruffolo S.A. (2010) "Application of Laser Ablation ICP-MS and traditional techniques to the study of black crusts on building stones: a new methodological approach", *Environmental Science & Pollution Research*, 17, 1433-1447.

Barca D., Belfiore C.M., Crisci G.M., La Russa M.F., Pezzino A., Ruffolo S.A. (2011) "A new methodological approach for the chemical characterization of black crusts on building stones: a case study from the Catania city centre (Sicily, Italy)", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 1000-1011.

Barone G., La Russa M.F., Lo Giudice A., Mazzoleni P., Pezzino A. (2008) "The Cathedral of S. Giorgio in Ragusa Ibla (Italy): characterization of construction materials and their chromatic alteration", *Environmental Geology*, 55, 499-504.

Bellucci L.G., Frignani M., Paolucci D., Ravanelli M. (2002) "Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area", *The Science of the Total Environment*, 295, 35-49.

Belfiore C.M., La Russa M.F., Pezzino A., Campani E., Casoli A. (2010) "The baroque monuments of Modica (Eastern Sicily): assessment of causes of chromatic alteration of stone building materials", *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 100, 835-844.

Bityukova L. (2006) "Air pollution effect on the decay of carbonate building stones in Old Town of Tallinn" *Water, Air, & Soil Pollut*, 172, 239-271.

Bonazza A., Sabbioni C., Ghedini N. (2005) "Quantitative data on carbon fractions in interpretation of black crusts and soiling on European built heritage", *Atmospheric Environment* 39, 2607-2618.

Bonazza A., Sabbioni C., Ghedini N., Favoni O., Zappia G. (2004) "Carbon data in Black crust on European monument" ed by Saiz-Jimenez, C., *Air Pollution and Cultural Heritage*, pp. 39-46.

Bonazza A., Brimblecombe P., Grossi C.M., Sabbioni C. (2007) "Carbon in black crusts from the Tower of London", *Environmental Science and Technology*, 41, 4199-4204.

Bonazza A., Sabbioni C., Ghedini, Gobbi G. (2007) "Blackening as major atmospheric pollution effect on monuments", *Pollution Atmosphérique,* Numèro Spècial, 7-12.

Brimblecombe P. (1987) "The Big Smoke", ed. by P. Brimblecombe, Methuen, London (1987-88/2011) p. 185.

Brimblecombe P. (1992) "Stone Cleaning" ed. by R.G.M. Webster Donhead, London, pp. 56–62.

Brimblecombe P. (1999) "Historic of Urban Air Pollution", in Finger J., Herter O. & Palmer F., ed by *Urban Air Pollution European Aspects*, Dordrecht, Kluver, pp. 7-20.

Brimblecombe P. (2000) "Air Pollution and architecture, Past, Present and Future", *Journal of Architectural Conservation*, 6, 30-46.

Brimblecombe P. (2001) "Environment and architectural stone" in Sigismund S., Snethlage R., Stone in Architecture, 4th ed., *Springer- Verlag* , Berlin, Heidelberg, pp. 317-346.

Brimblecombe P. & Grossi C.M. (2006) "Climate chance critical to cultural heritage" in: Fort et al. ed. by *Heritage, Weathering and Conservation*, Taylor & Francis Group, London, pp. 387-393.

Botta E., Rinaudo G. (2003/2004). Corso IFTS Ottici. Spettroscopia e fotometria.

Cachier, H., Sarda-Este`ve, R., Oikonomou, K., Sciare, J., Bonazza, A., Sabbioni, C., Greco, M., Saiz-Jimenez, C., Hermosin, A., Reyes, J. (2004) "Aerosol characterisation and sources in different European urban atmospheres: Paris, Seville, Florence and Milan" ed by Saiz-Jimenez, C., *Air Pollution and Cultural Heritage*, Balkema, Lisse, pp. 3–14.

Camuffo D., Del Monte M., Sabbioni C., Vittori O. (1982) "Wetting, deterioration and visual features of stone surfaces in an urban area" *Atmospheric Environment,* 16, 2253-2259.

Camuffo, D., Del Monte, M., Sabbioni, C. (1987), "Influenza delle precipitazioni e della condensazione sul degrado superficiale dei monumenti in marmo e calcare", *Bollettino d'Arte*, Suppl. 41, 15-36.

Camuffo D. (1998) "Microclimate for Cultural Heritage", *Elsevier*, Amsterdam.

Carlos A. Leony L. (2004) "New perspectives in mercury porosimetry", ed by Advances, *Colloid and Interface Science 76- 77 (1998) 341- 372,* Construction and Building Materials 18, 299–307.

Caner E. N., Göktürk E. H., Türkmenoğlu A. G. and Eseller G. (1988) „Effects of air pollution on the monuments in Ankara-case study: temple of Augustus", ed by Rosvall J., *Air Pollution and Conservation, Elsevier*, Amsterdam, 279-289.

Chabas A. and Lefevre R.A. (1996) "Origine des constituants des croutes sulfatees cendres volantes des monuments de Delos (Cyclades – Greece)" ed y J. Riederer, *Proceedings 8th International Congress On Deterioration and Conservation of Stone. Moller Druck und Verlag*, Berlin, 1, 415-422.

Comite V., Barca D., Belfiore C.M., Bonazza A., Crisci G.M., La Russa M.F., Pezzino A., Sabbioni C. (2012) "Potentialities of spectrometric analysis for the evaluation of pollution impact in deteriorating stone heritage materials", in: Critelli S., Muto F., Perri F., Petti F.M., Sonnino M., Zuccari A. (Eds.), *Rendiconti online della Società Geologica Italiana (86° Congresso Nazionale della Società Geologica Italiana, Arcavacata di Rende, 18-20 Settembre 2012)*, Roma, 21, 652-653.

Contini D., Gambaro A., Belosi F., De Pieri S., Cairns W.R.L., Donateo A., Zanotto E., Citron M. (2011) "The direct influence of ship traffic on atmospheric PM2.5, PM10 and PAH in Venice", *J. Environ Management*, 92, 2119–2129.

Del Monte M., Sabbioni C., Vittori O. (1981) "Airborne carbon particles and marble deterioration", *Atmospheric Environment*, 15, 645-652.

Del Monte M., Sabbioni C. (1983) "Weddellite on limestone in the Venice (Italy) environment", *Environmental Science & Technology, 17* (9), 518–522

Del Monte M. and Sabbioni C. (1986) "Chemical and biological weathering of an historical building: Reggio Emilia Cathedral", *The Science of the Total Environment*, 50, 165-182.

Department for Environment, Food and Rural Affairs, National Atmospheric Emission Inventory (http://uk-air.defra.gov.uk/ reports/empire/naei/annreport/annrep96/sect6_3.htm).

De Vecchi P. & Cerchiari (2000-3°ed) "Arte nel tempo", ed by Fabbri, Bompiani, Sonzogno, Etas, Vol.2 tomo I-II, Vol.3 tomo I-II.

Dimes F.G., Ashurst J. (2011) "Conservation of Building and Decorative Stone" ed. by *Routledge*, New York, pp. 86–256.

Dunham R.J. (1962) "Classification of Carbonate Rocks, Memoir 1", ed. By W.E. Ham, *American Association of Petroleum Geologists*, Tulsa, p. 108

Esbert R.M., Ordaz F. J., Alonso J., Ruiz De Argandona V.G. (1988) "Petrophysical caracterization and weatherability of the stones of the Seville Cathedral", *Materiales De Construcción*, 38, n.°210, 5-23.

Folk R.L. (1959) "Practical petrography classification of limestones", *American Association of Petroleum Geologists*, Bulletin 43, p. 1-38.

Fobe B., Vleugels G.J., Roekens E.J., Hermosin B., Ortega Calvo J.J., Del Junco A.S., Vangrieken R. (1995) "Organic and Inorganic Compounds in Limestone Weathering Crusts from Cathedrals in Southern and Western Europe", *Environmental Science & Technology*, 29, 1691-1701.

Fryer B.J., Jackson S.E., Longerich H.P. 1(995) "The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma-mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the Earth Sciences". *The Canadian Mineralogist*, 33, 303-312.

Gao S., Liu X., Yuan H., Hattendorf B., Gunther D., Chen L., Hu S. (2002) "Determination of forty two major and trace elements in USGS and NIST SRM glasses by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry", *Geostandard Newslett*, 26, 181-196.

Garcia-Valles M., Molera J., Vendrell-Saz M. and Veniale F. (1997) "Crusts, patinas and surface deposits on building stone of the "Leaning" Tower of Pisa (Italy)" ed by Moropoulou A., Zezza F., Kollias E., Papachristodoulou I, *Proceedings 4th Internatinal Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean. Press Line*, Athens, 1, 173-179.

Geller M.D., Ntziachristos L., Athanasios Mamakos A., Zissis Samaras Z., Schmitz D.A., Froines J.R., Sioutas C. (2006) "Physicochemical and redox characteristics of particulate matter (PM) emitted from gasoline and diesel passenger cars", *Atmospheric Environment*, 40, 6988-7004.

Ghedini N., Sabbioni C., Bonazza A., Gobbi G. (2006) "Chemical-Thermal Quantitative methodology for carbon speciation in damage layers on building surfaces", *Environmental Science & Technology*, 40, 939-944.

Gratuze B., (1999) "Obsidian characterization by Laser Ablation ICPMS and its application to prehistoric trade in the Mediterranean and the Near East: sources and distribution of obsidian within the Aegean and Anatolia", *Journal of Archaeological*, Science 26, 869-881.

Grossi C.M., Brimblecombe P., Bonazza A., Sabbione C., Zamagni J. (2006) "Heritage, Weather and Conservation", ed. by Fort, Alvarez de Buergo, Gomez-Heras, Vazquez-Calvo, pp. 441–446.

Guerzonia S., Rampazzo G., Molinaroli E., Rossinic P. (2005) "Atmospheric bulk deposition to the Lagoon of Venice Part II. Source apportionment analysis near the industrial zone of Porto Marghera, Italy", *Environment International*, 31, 975-982.

Gulotta D., Bertoldi M., Bertolotto S., Fermo P., Piazzalunga A., Toniolo L. (2013) "The Angera stone: a challenging conservation issue in the polluted environment of Milan (Italy)", *Environmental Earth Sciences* , 69 (4), 1085.

Gunther D., Heinrich C.A., (1999) "Enhanced sensitivity in laser ablation- ICP mass spectrometry using helium–argon mixtures as aerosol carrier", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 1363-1368.

Haber J., Haber H., Kozlowski R., Magiera J. and Pluska I., E. (1988) "Air pollution and decay of architectural monuments in the city of Cracow" ed by Rosvall J., *Air Pollution and Conservation. Elsevier*, Amsterdam, 315-363.

Harmens H., Norris D.A., Koerber G.R., Buse A., Steinnes E., Rühling A. (2007) "Temporal trends in the concentration of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe between 1990 and 2000", *Atmospheric Environment, Issue,* 31, 41, 6673-6687.

Impey E., Parnell G. (2000) "The Tower of London: the Official Illustrated History", ed. by Merrell & Historic Royal Palaces, London.

Lapper I., Parnell G. (2000) "The Tower of London: a 2000-Year History", ed. By Osprey, Colchester.

Lazzarini L. and Tabasso M. L. (1986) "Il restauro della pietra", CEDAM, Padova.

Lefévre R.A., Ionescu A., Asset P., Chabas A., Girardet F., Vince F. (2007) "Modelling of the calcareous stone sulphation in polluted atmosphere after exposure in the field", *Geological Society, Special Publication*, London, 271, 131-137.

Leysen L., Roekensand E. and Van Grieken R. 1(989) "Air pollution induced chemical decay of a sandy-limestone cathedral in Belgium", *Science of the Total Environment*, 78, 263-287.

Lluveras A., Boularand S., Roqué J., Cotte M., Giràldez P., Vendrell-Saz M., (2008) "Weathering of gilding decorations investigatedby SR : Development and distribution of calcium oxalates in the case of Sant Benet de Bages (Barcelona, Spain)", *Applied Physics A*, 90, 23-33.

Marinoni N., Pellizon Birelli M., Rostagno C., Pavede A. (2003) "The effects of atmospheric multipollutants on modern concrete", *Atmospheric Environment*, 37, 4701-4712.

McAlister J.J., Smith B.J., Neto J.B., Simpson J.K. (2005) "Geochemical distribution and bioavailability of heavy metals and oxalate in street sediments from Rio de Janeiro, Brazil: a preliminary investigation", *Environmental Geochemistry and Health*, 27, 429–441.

McAlister J.J., Smitha B.J., Tőrők A. (2006) "Element partitioning and potential mobility within surface dusts on buildings in a polluted urban environment, Budapest", *Atmospheric Environment* ,40, 6780–6790.

McAlister J.J., Smitha B.J., Tőrők A. (2008) "Transition metals and water-soluble ions in deposits on a building and their potential catalysis of stone decay", *Atmospheric Environment*, 42, 7657–7668.

Marcazzan G.M., Vaccaro S., Valli G., Vecchi R. (2001) "Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy)", *Atmospheric Environment*, 35 4639–4650.

Mansch R., Bock E. (1998) "Biodeterioartion of natural stone with special reference to nitrifying bacteria", *BIodegradation*, 9, 47-64.

Marcazzan G.M., Ceriani M., Valli G., Vecchi, R. (2003) "Source apportionment of PM2.5 in Milan (Italy) using a receptor modeling", *The Science of the Total Environment*, 317, 137–147.

Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti (MIT) - Magistrato alle Acque, Sezione Antinquinamento (2010) "Rapporto sullo stato ambientale delle acque dei rii di Venezia e delle aree lagunari limitrofe. Campagna di monitoraggio 2008–2009".

Motelay-Massei A., Ollivon D., Tiphagne K., Garban B. (2005) "Atmospheric bulk deposition of trace metals to the seine river basin, France: concentrations, sources and evolution from 1988 to 2001 in Paris", *Water, Air, & Soil Pollution*, 164, 119-135.

NorMaL 1/88, "Alterazioni macroscopiche dei materiali lapidei: lessico", *Raccomandazioni NORMAL*, *Alterazioni dei Materiali Lapidei e Trattamenti Conservativi - Proposte per l'Unificazione dei Metodi Sperimentali di Studio e di Controllo*, CNR-ICR, 1985.

NorMaL 20/85 "Interventi Conservativi: Progettazione Esecuzione e Valutazione Preventiva II", Roma, 1985.

NoRMaL 33/89 "Misura dell'Angolo di Contatto Viene descritto il metodo per misurare l'angolo di contatto acqua-materiale lapideo in condizioni statiche" Roma, 1985.

NoRMaL 43/93 "Misure colorimetriche di Superfici opache" Roma, 1985.

Pavoni B., Marcomini A., Sfriso A., Donazzolo R. (1992) "Changes in an estuarine ecosystem. The Lagoon of Venice as a case study," ed by Dunette D.A., O'Brien R.J., *The Science Society of Global Change. American Chemical Society*, Washington, DC, pp. 287-305.

Pearce N.J.G., Perkins W.T., Westgate J.A., Gorton M.P., Jackson S.E., Neal C.R., Chenery S.P. (1997) "A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials", *Geostandard Newslett*, 21, 115-144.

Keith V., Neil P. (2006) "Assessment of Heavy Metal Concentrations in the United Kingdom" ed by AEA Technology plc, Northern Ireland.

Rampazzi L., Andreotti A., Bonaduce I., Colombini M.P., Colombo C., Toniolo L. (2005) Analytical investigation of calcium oxalate films on marble monuments" *Talanta*, 63, 966-977.

Rampazzo G., Masiol M., Visin F., Rampado E., Pavoni B. (2008) "Geochemical characterization of PM10 emitted by glass factories in Murano, Venice (Italy)", *Chemosphere*, 71, 2068-2075.

Rodriguez-Navarro C. and Sebastian E. (1996) "Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stone (limestone) sulfation", *Science of the Total Environment*, 187, 79-91.

Rossini P. & Matteucci G. & Guerzoni S. (2010) "Atmospheric fall-out of metals around the Murano glass-making district (Venice, Italy)", *Environmental Science & Pollution Research*, 17, 40-48.

Rossval J. (1998) "Air Pollution and Conservation", *Elsevier*, Amsterdam.

Sabbioni C., Zappia G. (1991) "Oxalate patinas on ancient monument: the biological hypothesis" *Aerobiologia Issue*, 7, 31-37.

Sabbioni C., Zappia G. (1992) "Atmospheric-derived element tracers on damaged stone", *Science of the Total Environment*, 126, 35-48.

Sabbioni C., Zappia G. (1992) "Decay of sandstone in urban areas correlated with atmospheric aerosol", *Water, Air, and Soil Pollution*, 63, 305-316.

Sabbioni C. (1995) "Contribution of atmospheric deposition to the formation of damage layers", *Science of the Total Environment*, 167, 49-56

Sabbioni C., Zappia G., Ghedini N., Gobbi G. (1996a) "Carbon due to atmospheric deposition on stone monuments and historical buildings", ed by Riederer, J., *Proceedings of the Eighth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Berlin, pp. 333-337.

Saiz-Jimenez C. (1993) "Deposition of airborne organic pollutants on historical buildings", *Atmospheric Environment*, 27B, 77-85.

Saiz-Jimenez C. (2004) "Organic Pollutants in the Built Environment and their effect on the microorganisms. The Effects of Air Pollution on the Built Environment" ed by P. Brimblecomb, *Air Pollution Reviews 2*, London, UK, 2, pp. 225.

Turkington A.V., Smith B.J. & Whalley W.B. (1997) "Short-term stone surface modification; an example from Venice,", in: Proceedings of the 4th international symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean basin, *Technical chamber of Greece, Rhodes 1*, pp.359-372.

Vander Putten E., Dehairs F., André L., Baeyens W. (1999) "Quantitative in situ microanalysis of minor and trace elements in biogenic calcite using infrared laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry: a critical evaluation", *Analytica Chimica Acta*, 378, 261-272.

Williams M. (2004) "Air pollution and policy 1952-2002", *Science of the Total Environment*, 334, 15-20.

Winther M. and Slentø E. (2010) "Heavy Metal Emissions for Danish Road Transport" ed by Neri Technical Report, *National Environmental Research Institute*, Aarhus University, no. 780.

Wyndham T., McCulloch M., Fallon S., Alibert C. (2004) "High resolution coral records of rare earth elements in coastal seawater: biogeochemical cycling and a new environmental proxy", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2067-2080.

Zappia G., Sabbioni C. and Gobbi G. (1989) "Weathering on stone monuments in maritime localities of Northern and Central Italy", ed by Zezza F., *La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo.* Atti del 1° Simposio internazionale. Bari 7-10 Giugno, 79-82.

Zappia G., Sabbioni C., Riontino C., Gobbi G., Favoni O. (1998) "Exposure tests of building materials in urban atmosphere" *The Science of the Total Environment*, 224, 235-244.

Zonta R., Botter M., Cassin D., Pini R., Scattolin M., Zaggia L. (2007) "Sediment chemical contamination of a shallow water area close to the industrial zone of Porto Marghera (Venice Lagoon, Italy)", *Marine Pollution Bulletin*, 55, 529-542.