

**L'ARENARIA DI PALAZZO DUCALE IN CAMERINO (MC):
CARATTERISTICHE MINERALOGICO-PETROGRAFICHE
E CONSIDERAZIONI SULLO STATO DI CONSERVAZIONE (****)**

INDICE

RIASSUNTO	pag. 67
ABSTRACT	" 67
INTRODUZIONE	" 68
MATERIALI	" 68
CARATTERI CLIMATOLOGICI DI CAMERINO	" 69
CENNI GEOLOGICI	" 72
METODOLOGIE DI STUDIO	" 72
RISULTATI	" 73
Analisi al microscopio polarizzatore	" 73
Analisi diffrattometrica ai RX (XRD)	" 75
Analisi chimiche	" 76
Analisi calcimetrica	" 76
Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)	" 77
DISCUSSIONE DEI RISULTATI: MECCANISMI DI DEGRADO	" 79
CONCLUSIONI	" 80
BIBLIOGRAFIA	" 81

RIASSUNTO

Sono state esaminate, mediante diverse metodologie (analisi ottica su sezioni sottili, analisi diffrattometriche ai RX, chimiche, calcimetriche ed osservazioni al SEM), sia le arenarie del Palazzo Ducale in Camerino che quelle affioranti in alcuni siti limitrofi, allo scopo di ottenere la loro caratterizzazione mineralogico - petrografica e, dal confronto, informazioni sullo stato di conservazione del materiale utilizzato nella costruzione dell'edificio storico.

L'arenaria appartiene alla litologia predominante della formazione miocenica delle "Arenarie di Camerino, Auct." ricollegabile ad un ciclo di sedimentazione di tipo torbiditico, su cui poggiano le fondazioni del palazzo stesso.

Si tratta di una calcarenite biomicritica ove sono presenti, su una matrice carbonatica - marnosa, clasti di quarzo mono e policristallino e di selce, di feldspato con predominio di plagioclasti (albite e / o oligoclasio) sui K - feldspati, di calcite spatica e / o criptocristallina e frammenti di rocce sedimentarie (arenacee e carbonatiche) e vulcaniche (vitrofiriche) con subordinata presenza di gesso, salgemma, chabasite, pirite ed aragonite ed inoltre biotite e muscovite con rari pirosseni ed anfiboli.

Inoltre sono stati determinati fra i minerali siallitici illite, smectite, clorite, strati misti a successioni irregolari, caolinite in

ordine di abbondanza con tracce di serpentino e vermiculite.

I materiali di Palazzo Ducale, al contrario di quelli inalterati della formazione in sede, mostrano un contenuto talora anche elevato di gesso e salgemma ed un marcato grado di ossidazione con formazione di aloni limonitici sia micro che macroscopici.

Le osservazioni al SEM evidenziano, inoltre, la presenza di microcavità di dissoluzione che hanno provocato, in prossimità delle superfici, una intensa microcircolazione con formazione anche di "scaglie" superficiali.

Alla luce dello studio effettuato, il degrado dell'arenaria del Palazzo Ducale appare legato ad una fitta interazione fra coefficienti fisici -salto termico con possibile crioclastismo- ed i seguenti processi:

- 1)- idratazione e/o disidratazione della roccia arenacea con conseguente diretta influenza sul comportamento di dilatazione e contrazione dei minerali argillosi presenti soprattutto a reticolo espandibile (strati misti irregolari e smectite) e parzialmente di tipo illitico;
- 2)- solfatizzazione dei solfuri con l'eventuale contributo anche da parte dell'anidride solforosa dell'atmosfera e decisa acidificazione dei fluidi di provenienza meteorica;
- 3)- ossidazione dei minerali con ferro e formazione di patine limonitiche variamente incrostanti in funzione della microporosità della roccia;
- 4)- fenomeni di dissoluzione e precipitazione del carbonato di calcio con formazione di gesso e connesso aumento di volume;
- 5)- azione di cristallizzazione \longleftrightarrow dissoluzione del salgemma derivante dai depositi storici comunali dei sotterranei di Palazzo Ducale.

ABSTRACT

Petrographical, mineralogical, chemical and electron microscopic studies on both the sandstones of the Palazzo Ducale at Camerino and those cropping out in the surrounding areas have been carried out in order to evaluate the status of conservation of these rocks. The sandstones of Palazzo Ducale belong to the Miocene formation called "Camerino Sandstones", which are related to a turbiditic sedimentary cycle. The Palazzo Ducale lies on this formation. By a classificative point of view, the "Camerino Sandstones" can be regarded as a marly - carbonatic cemented biomicritic calcarenite with cherts, mono - and polycrystalline clasts of quartz, feldspars (plagioclase prevails on K - feldspar), spatic and / or cryptocrystalline calcite and fragments of sedimentary (sand - and limestone) and volcanic (vitrofiric) rock stones. Subordinately, gypsum, halite, chabasite, pyrite, aragonite, biotite and muscovite and rare pyroxene and amphibole occur. Phyllosilicates are mainly represented illite, smectite, chlorite, kaolinite and, at a minor extent, serpentine and vermiculite.

The Palazzo Ducale material is, on the other hand, characterised by both a markedly high degree of oxidation with

(*) Dipartimento di Scienze della Terra - Università di Camerino.

(**) Istituto di Vulcanologia e Geochimica - Università di Urbino.

(***) Dipartimento Scienze della Terra - Università di Firenze.

(****) Ricerca eseguita con il contributo MURST 60% - Università di Camerino (responsabile Prof. P. Mattias).

micro - and macroscopic halos of limonite and a relatively high content of gypsum and halite. Besides, scanning electron microscope observations indicate the occurrence of dissolution cavities which, close to the surface, provoke an intense micro-circulation of salty water whose evaporation gives rise to the formation of surficial "scaglie".

The deterioration of the Palazzo Ducale sandstones seems to be related to a strong interaction between physical (thermal excursions and, possibly, cryoclastism) and chemical processes, the later described as follows:

- i) hydratation and/or dehydration process of the sandstones which affects the dilatation behaviour of the clay minerals;
- ii) sulphatization of sulphides as well as the contribution of atmospheric SO₂ and, as a consequence, acidification of the meteoric fluids;
- iii) oxidation of Fe - rich minerals and formation of limonitic smears and patinas as a function of the rock microporosity;
- iv) dissolution and precipitation processes affecting CaCO₃ leading to the formation of gypsum and related increase in volume;
- v) crystallization - dissolution process of halite derived from the hystorical archives located in the Palazzo Ducale basement.

PAROLE CHIAVE: Arenaria, alterazione, solfatizzazione, Palazzo Ducale, Camerino, Appennino Umbro - marchigiano.

KEY WORDS: Sandstones, weathering process, Ducal Palace, Umbrian - Marche Apennines, Camerino, Marche.

INTRODUZIONE

Il Palazzo Ducale di Camerino è uno dei beni architettonici più importanti della città. La struttura è interamente realizzata in arenaria ed i suoi lavori di costruzione iniziarono sotto Giulio Cesare da Varano (1432 -

1502) e si svolsero a partire dal 1465, nella porzione indicata come "Palazzo Vecchio", continuando poi fino a circa il 1475; successivamente, intorno al 1489, fu edificato il "Palazzo Nuovo" terminato nel 1492.

A questo periodo gli storici fanno risalire anche la costruzione del porticato antistante il Palazzo (piazza Cavour) (LILI, 1652; FATTINANZI, 1967; AA.VV., 1977).

Dopo il terremoto del 1799, tutto il monumento venne appesantito da ingombranti consolidamenti come ad esempio l'involucro di mattoni che coprì colonne, capitelli ed archi del cortile interno del Palazzo.

Sulle arenarie utilizzate per la realizzazione del Palazzo Ducale si hanno scarse informazioni ad eccezione del lavoro di RODOLICO (1953), dei dati di FATTINANZI (1967) che riportano l'indicazione delle principali località estrattive dei materiali litoidi e quello di Bisci *et alii* (1989), che espone alcune informazioni riguardanti l'influenza delle condizioni climatiche sulla degradazione dell'arenaria.

Lo scopo della presente ricerca è quello di fornire una caratterizzazione mineralogico - petrografica degli elementi litoidi che costituiscono la struttura oltre che indicazioni sullo stato di conservazione e / o alterazione degli stessi, in relazione con i materiali affioranti nei pressi della città da cui furono originariamente estratti.

MATERIALI

Ad un esame superficiale i blocchi di arenaria sia delle strutture portanti che degli elementi decorativi del Palazzo Ducale, hanno subito talora, anche in blocchi contigui, processi di degrado e di alterazione vistosamente differenziato (Fig. 1).

Accanto a conci integri sono presenti elementi in



Fig. 1 - La "Loggia Magna" è il porticato principale scoperto del Palazzo Ducale di Camerino. I processi di alterazione dell'arenaria hanno interessato, in varia misura, sia le strutture architettoniche e decorative che le colonne.

cui è avvenuto il distacco dello strato ocreo superficiale alterato. Altri blocchi poi hanno perduto quasi totalmente la crosta e presentano una superficie porosa, con marcati distacchi e con evidenti “scaglie” sovrapposte separate da strati totalmente decoesionati. Talora il processo di degradazione ha agito profondamente asportando spessori superiori anche a 5 cm facilmente osservabile sulle pareti sia esterne che interne del Palazzo Vecchio, della “Loggia Magna” facente parte di Palazzo Nuovo.

In molti casi si è avuta la scomparsa, in parte o totale, anche di fregi e di decorazioni che ornavano il colonnato ed il porticato di piazza Cavour (Figg. 2 - 6).

Dai blocchi di arenaria della facciata, della Loggia interna e del cortile principale del Palazzo Ducale sono stati prelevati 33 campioni rappresentativi (serie D). Ulteriori tre campioni sono stati raccolti dal porticato della



Fig. 2 - Colonna interessata dai processi di degradazione; sono ben visibili gli effetti dell'alterazione che hanno determinato oltre alla scomparsa degli elementi decorativi anche una considerevole “desquamazione” con riduzione dello spessore stesso della colonna. Da notare come la parte basale risenta dell'azione, sia chimica che meccanica, dell'acqua meteorica. L'azione meccanica della pioggia diretta e degli schizzi provenienti dal pavimento, provoca il distacco dei granuli, determinando un aumento della microporosità e conseguentemente un aumento complessivo dell'umidità delle parti basali



Fig. 3 - Particolare di una colonna ove è ben visibile la desquamazione con distacco di superfici concentriche all'asse della colonna. L'azione è maggiormente evidente nella esposizione a Sud.

piazza principale antistante l'edificio (serie C) (Fig. 7).

Altri 15 campioni provengono dagli affioramenti di arenarie prossimi all'abitato di Camerino.

In particolare 8 campioni (serie A), appartengono agli affioramenti di località di Renacavata - Convento dei Cappuccini, 2 km a NE di Camerino ($0^{\circ}39'00''E - 43^{\circ}08'53''$); altri 4 (serie B) sono stati prelevati dallo spaccato stradale di crinale “Colle Tenosa” nei pressi sempre di località Renacavata ($0^{\circ}39'20''E - 43^{\circ}07'25''$); altri 3 ancora (serie OB) provengono dalle serre dell'attuale Orto Botanico sotto il Palazzo Ducale, dove fu estratta sicuramente una parte della pietra utilizzata per la costruzione dell'edificio stesso ($0^{\circ}37'02''E - 43^{\circ}08'05''$) (LILI, 1652) (Tab. 1).

Nella figura 8 si riportano i punti di campionamento delle arenarie in posto con un locale schema geologico.

CARATTERI CLIMATOLOGICI DI CAMERINO

Camerino, posta ad una altezza di circa 670 m s.l.m., si trova in una depressione mediana collinare racchiusa da aree montuose laterali, conosciuta come “sincinale di Camerino”.

L'orografia ostacola i venti caldo - umidi occiden-



Fig. 4 - Il muro esterno del Palazzo Ducale è formato da grossi blocchi di arenaria, che appare interessata da gravi processi di alterazione. Infatti, la superficie attualmente esposta agli agenti atmosferici risulta talvolta di parecchi cm al di sotto della superficie originaria, caratterizzata dalla presenza del "bugnato". Il grado di alterazione è piuttosto variabile da blocco a blocco in funzione del grado di originaria litificazione e dalla presenza di livelli più carbonatici.



Fig. 5 - Particolare ravvicinato mostrante la formazione di "superfici di sfaldamento", che si formano in maggior quantità nei blocchi a maggior contenuto in minerali argillosi.

li mentre in inverno spirano i venti orientali che contribuiscono ad abbassare la temperatura.

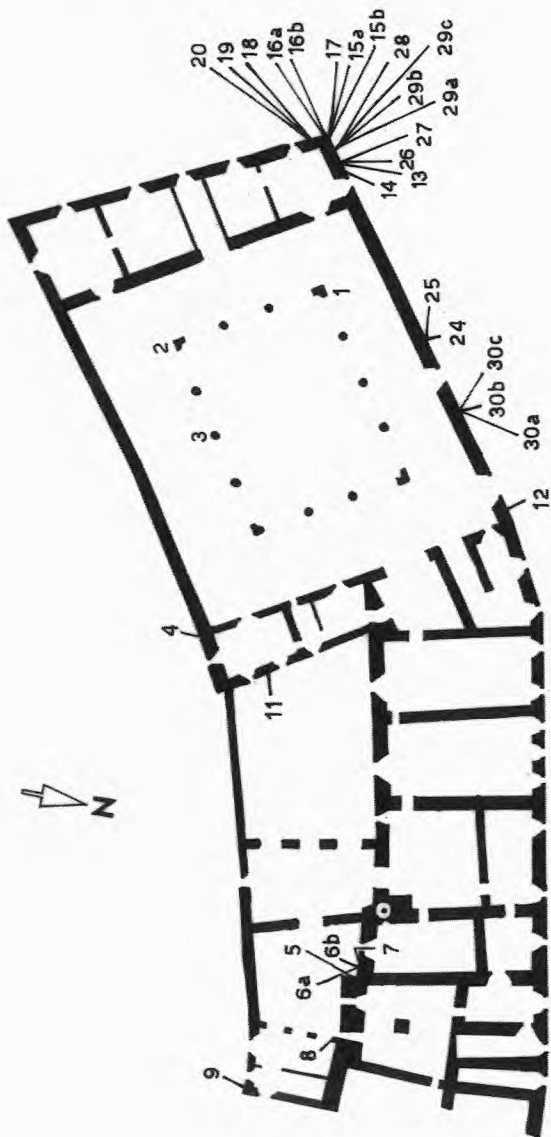
Tramite i dati raccolti tra il 1926 ed il 1970 si ottiene che la temperatura media annua è di 12,0°C, la massima

assoluta si è avuta il 14 Agosto 1957 con 37,4°C mentre la minima assoluta è stata di -11,5°C il 3 Febbraio 1929.

L'umidità relativa media annua dell'aria, da dati



Fig. 6 - La presenza del laterizio evidenzia l'avvenuta azione dell'alterazione superficiale con formazione di significative rientranze.



Tab. 1 - Ubicazione della campionatura (D = Palazzo Ducale; C = porticato di piazza Cavour)

Arenaria in conci e/o blocchi:

- D 1 - D2 ("scaglie") - D 3 = porticato interno;
- D 4 ("scaglia") = porticato interno;
- D 5 = porticato interno;
- D 6a - D 6b (scaglia) - D 7 - D 8 = porticato interno;
- D 9 = facciata esterna, spigolo ovest, lato vallata;
- D11 = parete esterna, lato vallata;
- D12 = facciata esterna lato piazza, presso ingresso;
- D14 - D15a - D15b - D16a - D16b - D17 -
- D18 - D19 - D20 = parete esterna, angolo Via Salara;
- D24 - D25 = facciata esterna, lato piazza;
- D26 - D27 - D28 - D29a - D29b - D29c = facciata esterna, angolo via Salara;
- D30a - D30b - D30c = facciata esterna, lato piazza;
- C1 - C2 - C3 = porticato Piazza Cavour.

Arenaria in affioramento:

- A 1 - A 2 - A 3 - A 3' - A 4 - A 5 - A 6 - A 7 =
- Convento del Cappuccini (settore della "Via Crucis");
- B 1 - B 2 - B 3 - B 4 = Spaccato stradale di "Colle Tenosa";
- OB 1 - OB 2 - OB 3 = Serre dell'Orto Botanico.

raccolti tra il 1971 ed il 1978, è risultata del 74%.

In inverno c'è un discreto numero di giorni di gelo. L'escursione termica annua è abbastanza elevata e si avvicina ai valori tipici del clima continentale.

Le escursioni termiche diurne sono spesso superiori a 10°C in estate ed a meno di 5°C in inverno, questo perché la copertura nuvolosa e l'umidità dell'aria riducono gli scarti termici.

La precipitazione media annua (1921 - 1970) è di

Fig. 7 - Pianta del Palazzo Ducale a livelli della "Loggia Magna" e della Piazza, con l'ubicazione dei campioni raccolti.

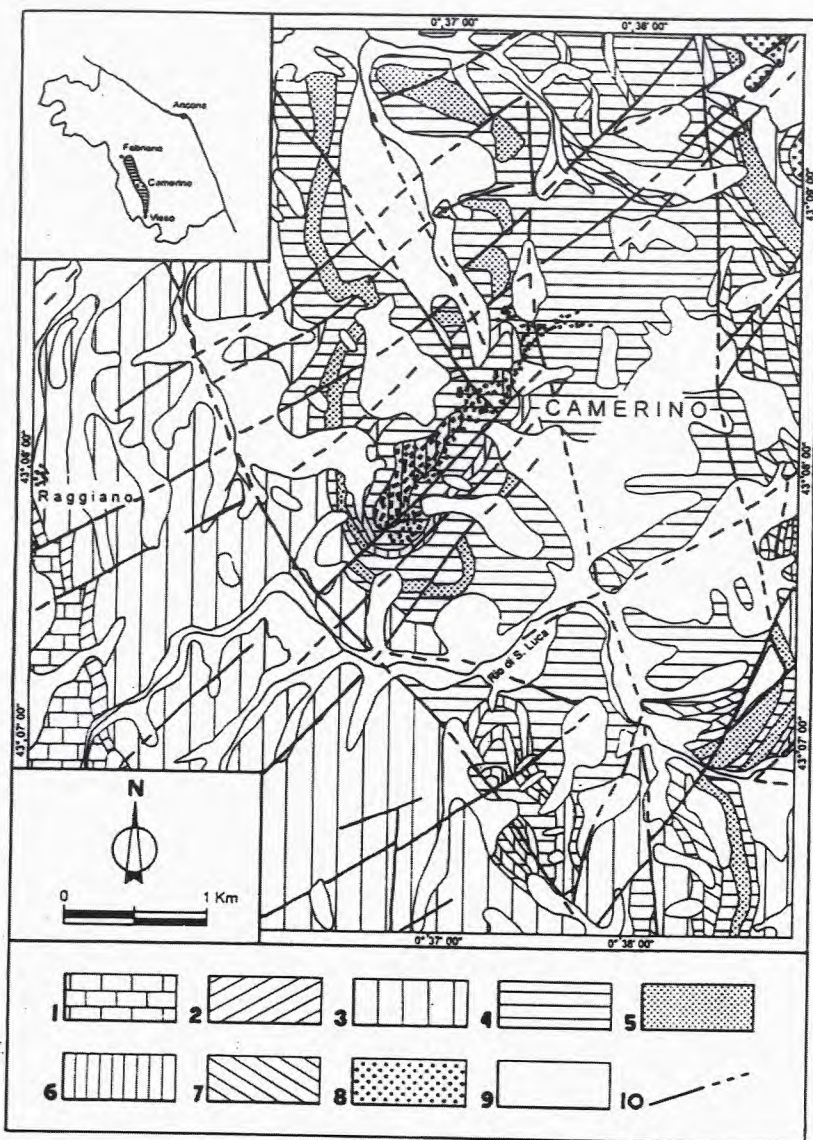


Fig. 8 - Schema geologico del settore centrale del bacino di Camerino (modificato da CALAMITA *et alii*, 1979).

Legenda: 1. Scaglia cinerea (Eocene sup. - Oligocene); 2. Bisciario (Aquitaniense - Burdigaliano p.p.); 3. Schlier (Burdigaliano p.p.-Tortoniano p.p.); 4. Associazione pelitico - arenacea (depositi di frangia e/o di "piana sottomarina" colmamento di "canali strutturali"); 5. Associazione arenacea (depositi canalizzati); 6. Associazione arenacea (depositi di lobo); 7. Associazione arenacea - pelitica (depositi di lobo); 8. Associazione arenacea - conglomeratica (depositi canalizzati); 9. Depositi alluvionali, detritici, frane; 10. Faglia, faglia probabile.

1078 mm distribuita in 112 giorni piovosi con un massimo nel mese di Novembre. Accanto ad annate particolarmente piovose, se ne sono avute altre con precipitazioni scarse e durante l'inverno non sono rare le precipitazioni nevose. Si tratta di un clima di transizione con inverni relativamente freddi e piovosi ed estati asciutte ma non eccessivamente calde.

CENNI GEOLOGICI

L'area più meridionale del "bacino marchigiano interno" di età miocenica, denominata "bacino di Camerino", si estende longitudinalmente per una trentina di chilometri dall'abitato di Albacina nei pressi di Fabriano (AN) a N, fino a Visso (MC), a S (Fig. 8).

Esso può essere suddiviso ulteriormente, per la disomogeneità delle serie stratigrafiche riconosciute al di sopra della Formazione dello Schlier, in due subbacini: il bacino di Collamato, porzione settentrionale e, il bacino di Camerino p.d., porzione meridionale.

Le disomogeneità caratterizzano anche quest'ultimo bacino; in particolare nella sua porzione centrale (compresa tra le valli dei Fiumi Potenza e Chienti) si possono riconoscere tre diverse successioni al di sopra della Formazione dello Schlier: una nel margine orientale, una in quello occidentale, ed infine una nella porzione mediana.

Tutte e tre le successioni hanno in comune la base costituita dall'associazione pelitico - arenacea e le variazioni che si hanno superiormente sono date dalla presenza di diversi corpi, arenaceo - conglomeratici, arenacei e arenaceo - pelitici variamente intercalati.

Questi ultimi corpi sono stati utilizzati in passato per l'estrazione dei materiali arenacei impiegati nelle costruzioni.

Le arenarie di località Renacavata (Convento del Cappuccini e spaccato stradale di crinale "Colle Tenosa"), appartengono alla "Associazione arenaceo - pelitica", mentre quelle delle serre dell'Orto Botanico, sono riferibili alla "Associazione arenacea".

CALAMITA *et alii* (1977; 1979 a; 1979 b), CANTALAMESSA *et alii* (1986), CHIOCCHINI *et alii* (1981) hanno proposto che l'alimentazione torbiditica del "bacino di Camerino" avvenisse attraverso vie di apporto poste ad occidente del bacino stesso. Sui litotipi arenacei, gli stessi A.A., hanno riconosciuto anche clasti di metamorfiti di basso grado (filladi) e di vulcaniti a chimismo trachitico - andesitico; da ciò l'ipotesi di una probabile area di alimentazione da formazioni affioranti in Toscana.

METODOLOGIE DI STUDIO

I materiali sono stati analizzati al microscopio polarizzatore, mediante analisi diffrattometriche ai RX (XRD), con analisi chimiche, calcimetriche ed infine, per taluni campioni selezionati, con osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM).

Analisi ottica al Microscopio Polarizzatore

Di ogni singolo campione si sono realizzate due sezioni sottili, ricavate con tagli solitamente uno perpendicolare al piano di stratificazione e l'altro parallelamente ad esso.

Analisi diffrattometrica ai RX (XRD)

Per poter meglio analizzare i costituenti dell'arenarie anche quelli non risolvibili con l'uso del microscopio, si è fatto ricorso ai metodi diffrattometrici.

Tutti i campioni, dopo opportuna preparazione, sono stati sottoposti alle metodologie più comunemente adottate per questo tipo di materiali (SCHULTZ, 1964; THOREZ, 1976; BRINDLEY & BROWN, 1980) e già applicate in precedenti lavori (MATTIAS *et alii*, 1989; 1993a e 1993b).

Il materiale è stato esaminato sia nella condizione di totale disordine che di aggregato orientato; quest'ultimo allo scopo di evidenziare i riflessi basali dei minerali lamellari; per le stime semiquantitative sono state seguite le indicazioni e le riserve già espresse negli studi sopra citati.

Con tale particellato si sono poi realizzati degli aggregati orientati che vennero sottoposti a trattamenti chimici e termici per la caratterizzazione delle fasi argillose, in accordo con le metodologie già sopra citate.

Analisi chimiche

Per le determinazioni si è fatto uso della fluorescenza dei RX utilizzando uno spettrofotometro Philips PW 1410 con anticatodo di Cr; per la determinazione del Na e K, invece, si è utilizzato lo spettrofotometro ad assorbimento atomico.

Ottenuta la polvere dal materiale talquale, si è proceduto alla realizzazione di preparati secondo le metodologie ampiamente descritte in letteratura (FRANZINI *et alii*, 1975; LEONI & SAITTA, 1976).

Una particolare attenzione è stata posta per la determinazione del NaCl. In una prima fase si è realizzato una lisciviazione a freddo senza agitazione di 1 gr di roccia con 50 cc di acqua bidistillata. Dopo 2h la sospensione è stata centrifugata. Sulla soluzione ottenuta è stata determinata la concentrazione di Cl⁻ mediante colorimetria utilizzando un colorimetro HACH DR / 2000 alla lunghezza d'onda di 455 nm. Il metodo è quello classico del tiocianato mercurico: a 25 ml di soluzione si aggiunge 2 ml di soluzione di tiocianato mercurico e 1 ml di soluzione di ferro ferrico. La lettura viene effettuata dopo 2 min.

Analisi calcimetrica

I campioni rappresentativi dell'arenaria del Palazzo Ducale, del loggiato di piazza Cavour e dell'arenaria in sede, sono stati frantumati in un mortaio di agata e passati al setaccio ASTM 270 (luce netta di 53 µm).

Il passante così ottenuto è stato analizzato con un calcimetro modello Dietrich - Frühling, facendolo reagire, in quantità determinata con l'acido cloridrico.

Tale strumento permette la valutazione del volume di CO₂ emessa dalla roccia polverizzata dopo la reazione con 10 cc di HCl diluito a 2 : 3. Per la misura sul tubo graduato è stata utilizzata acqua distillata colorata con blue di anilina per migliorare la qualità della lettura. Il volume di CO₂ emesso alla pressione e ed alla temperatura ambiente consente, dopo correzione per la quantità di CO₂ trattenuta dalla soluzione cloridrica, di stimare la quantità relativa di CaCO₃ presente nella roccia.

Risulta evidente che tale metodo non consente di discriminare la produzione del CO₂ nell'ambito dei composti carbonatici come per esempio quella prodotta dalla calcite ed aragonite, dalla dolomite.

Per la determinazione si è tenuto conto dei risultati ottenuti dalle analisi ai RX ove risulta, come carbonato, la sola calcite e / o aragonite in assenza di dolomite.

Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)

Per l'analisi delle caratteristiche strutturali - tessiture sono stati scelti 9 campioni fra i più rappresentativi; quattro campioni provengono dalla facciata del Palazzo Ducale, uno dal loggiato di piazza Cavour e altri quattro da materiale in sede.

Essi sono stati poi osservati tramite microscopio elettronico a scansione (SEM) della Cambridge Instruments mod. 2000 stereoscan¹.

Di taluni campioni, ritenuti rappresentativi, si riporta anche la documentazione fotografica.

RISULTATI

Analisi al Microscopio Polarizzatore

Sono state analizzate 32 sezioni sottili di cui 8 di arenaria del Palazzo Ducale e le rimanenti da materiale di affioramento.

La struttura e la tessitura dell'arenaria del Palazzo Ducale e quella della roccia in sede è praticamente identica ed anche gli elementi costituenti appaiono ad un primo esame del tutto simili.

Ciò offre conforto al riconoscimento dell'area di provenienza dei vari blocchi impiegati nell'edificazione di Palazzo Ducale.

Le differenze interessano il carbonato di calcio, probabilmente dovuto a processi di dissoluzione e riprecipitazione ed i vistosi fenomeni di ossidazione dei minerali contenenti ferro che provocano la formazione di "aloni" limonitici ben visibili anche macroscopicamente. Questi elementi indicano lo stato di alterazione della pietra arenaria.

Trattandosi di arenarie, si può trattare separatamente la componente clastica dalla componente legante.

Frazione clastica. E' costituita da granuli sia monomineralici che polimineralici, da minerali opachi (pirite e / o magnetite), frammenti di rocce e da fossili (Figg. 9 e 10).

I granuli monomineralici sono costituiti, in ordine di abbondanza da: quarzo, carbonati e calcite spatica, feldspati, biotite e muscovite con rari pirosseni ed anfiboli.

Il quarzo è prevalente in frammenti monocristallini a basso arrotondamento e sfericità, con estinzione ondulata e talora inclusioni micacee; più di rado in granuli policristallini ed anche come selce.

Si nota un notevole contenuto di carbonati e di calcite ove gli individui con evidente sfaldatura sono molto rari; di frequente, invece, si ha una micrite costituita da aggregati microcristallini omogenei ed estesi a contorno irregolare, talvolta però anche arrotondati ed i "mosaici interstiziali" di ricristallizzazione, spesso opachi.

Subordinati si riconoscono i feldspati con il marcato predominio di termini plagioclasici, ben conservati, ango-

¹L'analisi al SEM è stata realizzata presso il Dip. di Scienze della Terra dell'Univ. della Calabria a cui si rivolge il più grato ringraziamento.

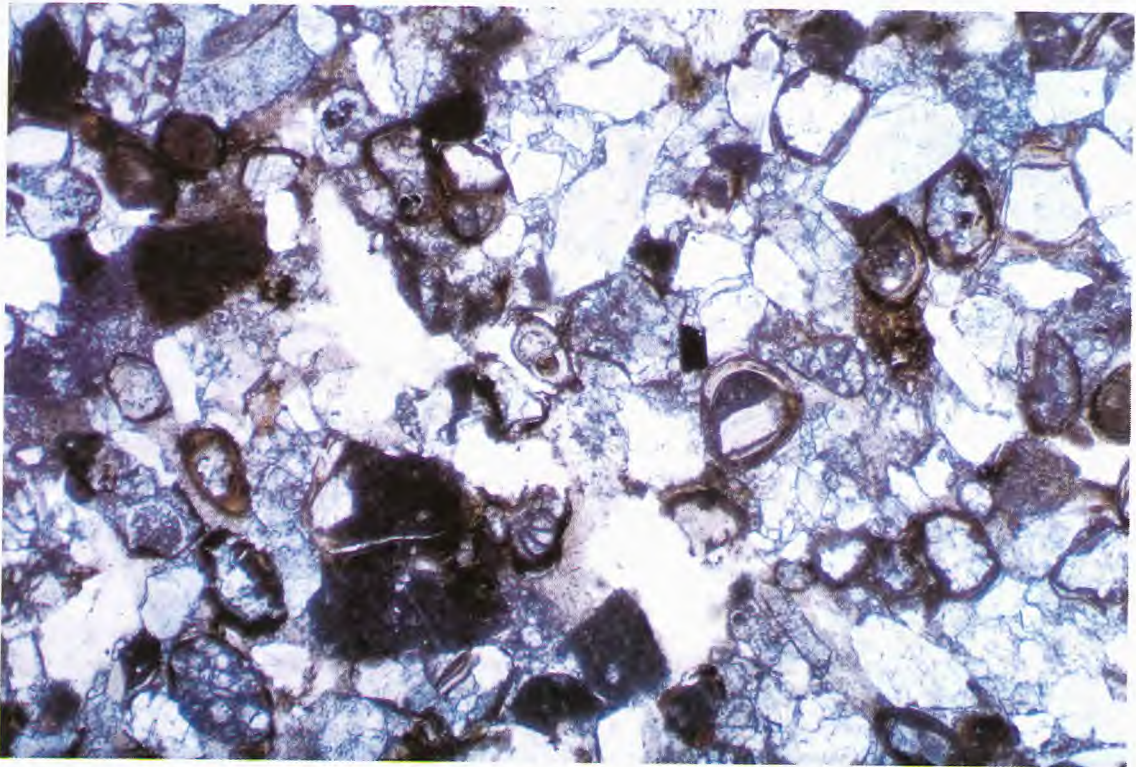


Fig. 9 - Osservazioni al microscopio ottico a N II. Sezione sottile. E' distinguibile nella visione una notevole eterogeneità composizionale degli elementi costituenti. La matrice clastica è data da granuli arrotondati e ad a spigoli vivi. Si nota la presenza di elementi micritici e fossili, immersi in una matrice carbonatica non risolvibile anche ad elevati ingrandimenti.

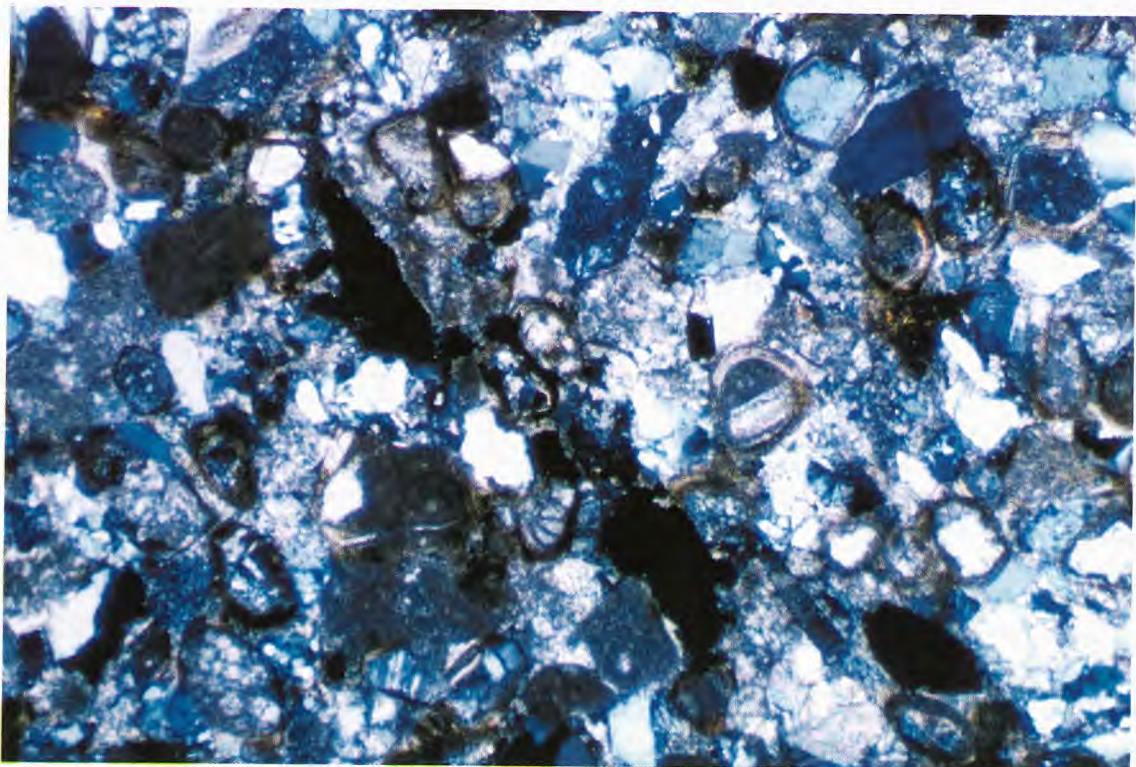


Fig. 10 - Osservazioni al microscopio ottico a N +. Sezione sottile. Tipica visione dell'arenaria ove sono distinguibili elementi carbonatici spatici, micritici e frammenti di fossili oltre a fossili integri; sono distinguibili anche minerali sialitici (plagioclasti con geminazione polisintetica) e femici, talora circondati da un alone limonitico di alterazione con frammenti di rocce e vacuoli.

losi e geminati secondo le leggi albite ed albite - Karlsbad, con sfaldature spesso marcate. Tramite la determinazione ottica utilizzando la geminazione polisintetica (legge dell'albite) si sono riconosciuti termini albite - oligoclasio.

Si sono evidenziati in frammenti angolosi anche ortoclasio (riconosciuto per le sfaldature marcate, bassi valori degli indici di rifrazione e geminazione Karlsbad), microclino (riconosciuto per la tipica geminazione a

“graticcio” dovuta alla legge albite - periclino) e sanidino raro (riconosciuto per il basso 2V).

Lo stato di conservazione dei feldspati è molto variabile; si nota spesso una alterazione in minerali argillosi formanti minutissimi aggregati non risolvibili al microscopio, di aspetto terroso, biancastri o giallognoli al solo polarizzatore; vi sono individui anche fortemente vacuolizzati.

Le miche sono presenti come biotite e muscovite. La biotite ha bordi sfrangiati, con frequenti inclusioni; l'alterazione è piuttosto diffusa con formazione soprattutto di clorite ed ossidi di ferro. La muscovite è meno abbondante e si presenta anche molto alterata e con inclusioni non risolvibili al microscopio.

Sono molto rari gli anfiboli ed i pirosseni rappresentati da orneblenda (riconoscibile soprattutto per il pleocroismo caratteristico) orto e clinopirosseni (con l'estinzione parallela per i termini rombici ed inclinata per i termini monoclini).

I frammenti di rocce prevalenti sono quelli di origine sedimentaria e riferibili al campo delle arenarie riconoscibili potendo osservare al loro interno gli stessi minerali finora descritti. In due campioni si sono trovati clasti di natura vulcanica costituiti da vetro che risultava estinto all'osservazione a N. incrociati e con andamento decisamente fluitato.

Frazione legante. E' costituita da un cemento calcitico e comprende anche una frazione pelitica con plaghe irregolari di ossidi ed idrossidi di ferro ed orli di minerali argillosi e / o sericitici avvolgenti i clasti.

La maturità tessiturale indica che queste arenarie sono da considerare come “submature ed immature” classificabili, secondo FOLK (1974), come “grovacche” o come “litareniti” (Figg. 9 - 10).

Analisi diffrattometrica ai RX

Nelle tabelle 2 e 3, viene riportata la composizione

Tab. 2 - Composizione mineralogica e stime semiquantitative relative a campioni di arenaria di Palazzo Ducale (D) e del porticato di piazza Cavour (C)

Camp.	MA	Qz	Ca	K-fd	Pl	Do	ALTRI
D1	32	9	50	+	5	2	Gy(+); Sa(+); Py(+); Ch(+); Ar(+)
D2	+	25	53	9	10	-	Gy(+); Sa(+)
D3	36	12	46	1	2	-	Gy(?); Sa(0.07%); Ch(?); Ar(+)
D4	32	10	50	2	4	+	Gy(+); Sa(+); Py(+); Ar(+)
D5	36	12	45	2	3	-	Gy(+); Sa(++); Py(+); Ar(+)
D6a	45	10	36	1	2	3	Gy(+); Sa(0.03%); Py(+); Ch(?); Ar(+)
D6b	37	13	39	1	2	4	Gy(++); Sa(0.03%); Py(+); Ar(+)
D7	40	10	38	4	4	2	Gy(+); Sa(0.03%); Ar(?)
D8	32	10	48	2	5	?	Gy(+); Sa(0.2%); Ar(+)
D9	38	10	48	-	2	?	Gy(?); Sa(0.1%); Ch(+)
D11	37	15	45	+	+	-	Gy(+); Sa(0.2%); Ar(+); Py(+)
D12	28	15	48	3	5	-	Sa(1.0%); Ar(+)
D13	25	18	50	2	2	1	Sa(1.0%); Ar(++); Gy(?); Ch(?)
D14	28	10	55	2	2	-	Sa(1.3%); Gy(+); Ch(?); Ar(+); Py(+)
D15a	26	18	46	3	4	-	Sa(1.5%); Ar(+); Py(+); Ch(?)
D15b	35	7	55	-	1	-	Ar(++); Py(++); Sa(0.6%); Ch(?)
D16a	36	12	49	?	?	+	Sa(1.2%); Ar(+); Ch(?); Gy(?)
D16b	38	15	43	1	1	-	Sa(1%); Ch(+); Ar(?)
D17	42	6	47	2	1	-	Sa(1.6%); Gy(+); Ar(+); Ch(?)
D18	46	5	46	-	1	-	Sa(0.2%); Ch(?); Ar(?); Gy(?)
D19	31	12	50	-	3	2	Gy(+); Sa(0.27%); Ch(?); Ar(?)
D20	41	10	44	-	2	-	Gy(+); Sa(0.07%); Ch(?); Ar(+)
D24	25	6	48	4	2	2	Ar(7%); Gy(2%); Sa(0.9%)
D25	22	6	54	5	3	2	Ar(4%); Sa(0.3%); Gy(2%); Ch(+)
D26	24	11	50	5	2	-	Ar(3%); Sa(1.74%); Ch(?)
D27	27	11	55	2	1	+	Sa(+); Ar(+); Ch(?)
D28	24	10	54	1	1	?	Sa(4.8%); Gy(+); Ch(+); Ar(+)
D29a	33	12	43	1	1	-	Sa(7.0%); Ar(2%); Py(+); Gy(+);
D29b	27	12	52	1	3	-	Sa(2%); Gy(+); Ch(+); Ar(+)
D29c	27	10	53	1	1	+	Sa(4.1%); Gy(+); Ar(+); Py(+)
D30a	27	14	52	1	2	+	Sa(0.9%); Gy(+); Ch(+); Ar(+); Py(+)
D30b	32	12	49	1	2	2	Gy(+); Sa(0.9%); Ar(++); Ch(?)
D30c	28	18	48	1	2	+	Ar(++); Sa(0.7%); Gy(+); Ch(+)
C1	48	8	36	4	4	-	Gy(+)
C2	23	17	46	6	8	-	Gy(++); Sa(+)
C3	54	10	23	7	6	-	Gy(+).

(Abbrev.: MA = minerali argillosi e / o fillosilicatici; Qz = quarzo; Ca = calcite; K - fd = feldspato potassico; Pl = feldspati calco - sodici; Do = dolomite; altri: Ar = aragonite; Ch = chabasite; Gy = gesso; Py = pirite; Sa = salgemma; + = tracce; ++ = tracce evidenti. Le percentuali di salgemma sono ricavate dalle analisi chimiche).

mineralogica dei materiali raccolti dal Palazzo Ducale e dal porticato di Piazza Cavour; nelle tabelle 4 e 5, invece, la composizione delle arenarie in sede. Nelle stesse tabelle sono indicate le stime semiquantitative indicative ricavate utilizzando i poteri riflettenti di riflessi caratteristici di ciascun minerale (SCHULTZ, 1964).

E' da segnalare che l'aumento della componente calcitica rende difficoltosa la determinazione con sicurezza delle fasi argillose soprattutto allorché quando il carbonato supera 50 - 60 %.

Infatti non si è ritenuto opportuno procedere ad un attacco acido (acido cloridrico e / o acetico ovvero con acetato di sodio) per provocare la decarbonatazione dei campioni poiché si sarebbe contemporaneamente agito anche su alcune fasi argillose soprattutto quelle più ricche in ferro e quelle meno cristallizzate.

Nei tracciati diffrattometrici, infatti, i picchi del complesso argilloso sono molto male delineati e talora

Tab. 3 - Composizione mineralogica e stime semiquantitative relative alle fasi argillose di campioni di arenaria di Palazzo Ducale

Camp.	Sm	Cl	I	C	SM	ALTRI
D1	10-15	15	40	5	25-30	S
D3	10	20	60	?	<10	
D4	30	10	50	<10	++	
D5	+	+	++	?	++	
D6a	15	20	50	<5	10	
D6b	15	20	40	5	20	
D7	10	20	40	5	25	V
D8	10	20	40	5	25	V
D9	10-15	15	40	5	30	V(++)
D11	15-20	?	40-45	10-15	15-20	
D12	10-15	10-15	35-40	10-15	20-25	
D14	?	+	++	+	++	
D15	+	+	++	+	+	
D16	10-15	++	45-50	15-20	15-20	
D17	10-15	+	50	10	20	
D24	10-15	20	50	5	10	S
D25	10-15	25	45-50	10	10	
D26	10	10	65-70	5	10	S
D27	15-20	10	50	10	10	S; V
D28	15	10	45	10	15	S(++);V
D29a	25	20	35-40	5	10	S
D29b	25	15	40	5	15	S
D29c	15	20	50	5	10	S
D30a	20	10	45	10	15	S; V
D30b	20	10	50	<	5	10 S;V
D30c	25	20	40	<	5	10S(++)

(Abbrev.: Sm= smectite; Cl= clorite; I= illite; C= caolinite; SM= strati misti a successioni irregolari; S= serpentino; V= vermiculite; += tracce; ++= tracce evidenti).

Tab. 4 - Composizione mineralogica e stime semiquantitative relative a campioni di arenaria in sede (A = camp. del Convento dei Cappuccini; B = camp. dello spaccato stradale di "Colle Tenosa"; OB = camp. delle Serre dell'Orto Botanico)

Camp.	MA	Qz	Ca	K-fd	Pl	Do	ALTRI
A 1	35	20	30	+	5	7	Sa(0.2%); Ch(?);Py(?)
A 2	30	30	16	+	10	7	Cr(5%);Ch(?);Sa(0.09%);Py(?)
A 3	30	30	25	+	< 5	5	Sa(0.03%)
A 3'	30	20	33	3	6	5	Ch(+); Sa(0.1%)
A 4	30	24	28	+	12	4	Ch(?); Sa(0.3%)
A 5	15	20	55	2	8	5	Sa(0.1%); Py(+)
A 6	25	30	25	3	8	6	Ch(+); Sa(0.2%);Py(+)
A 7	20	30	30	-	15	2	Ch(?); Sa(0.05%)
B 1	22	20	45	3	8	-	Ch(+); Sa(0.03%)
B 2	20	15	55	+	4	2	Ch(+); Sa(0.03%)
B 3	25	15	52	2	3	-	Sa(0.06%); Ch(+); Py(+)
B 4	28	15	50	+	5	-	Ch(+); Sa(0.16%)
OB 1	36	12	47	?	3	-	Ch(?); Sa(0.05%); Py(+)
OB 2	25	10	58	2	4	-	Ch(?); Py(+)
OB 3	30	15	50	++	4	-	Ch(+); Sa(0.03%); Py(?)

(Abbrev.: MA = minerali argillosi e / o fillosilicatici; Qz = quarzo; Ca = calcite; K - fd = feldspato potassico; Pl = feldspati calcio - sodici; Do = dolomite; altri: Ar = aragonite; Ch = chabasite; Cr = cristobalite; Gy = gesso; Py = pirite; Sa = salgemma; + = tracce; ++ = tracce evidenti. Le percentuali di salgemma sono ricavate dalle analisi chimiche).

al limite della evidenziazione dal tracciato del fondo.

Tutti i campioni hanno litologie alquanto omogenee con il predominio di calcite, quarzo (e / o calcedonio), feldspati (soprattutto plagioclasti sui K - feldspati) e il rimanente costituito dal complesso di minerali argillosi;

sono presenti anche gesso, salgemma, chabasite, pirite ed aragonite e del tutto occasionalmente è stata riconosciuta anche cristobalite (camp. A2).

Fra i minerali argillosi sono stati riconosciuti in ordine di abbondanza: illite, smectite, strati misti del tipo I - MO a successioni irregolari a cui si debbono aggiungere in ruolo subordinato, clorite, caolinite e talora tracce di serpentino e vermiculite.

Analisi chimiche

Nelle analisi chimiche delle arenarie (Tab. 6) si ha una discreta omogeneità nella composizione degli ossidi in cui prevale, data la natura del materiale, il CaO ed il CO₂ che risulta incluso nei valori della perdita al fuoco. La componente silicatica si evidenzia per il contenuto di SiO₂, che oscilla fra 28.37 e 58.03 e di Al₂O₃ che varia fra 4.80 e 13.09 %. Si può segnalare che il contenuto di Fe₂O₃ (inclusente il FeO) è alquanto elevato raggiungendo anche 2.40 %, come pure quello del MgO con 3.28 %. Questi ultimi valori si possono relazionare alla eventuale presenza di clorite, smectite e serpentino.

Fra gli ossidi di K e di Na prevale il primo con la sua relazione con i termini illitici (ed eventualmente sericitico - muscovitici) mentre per il secondo, la sua presenza è da riferirsi ai feldspati plagioclastici quasi sempre presenti.

Analisi calcimetrica

I risultati dell'analisi calcimetrica sono riportati nella tabella 7.

Le indicazioni che si ricavano possono essere per certi aspetti alquanto significative. Prima di tutto c'è una discreta concordanza fra i dati della calcimetria con quel-

li della diffrazione a RX ed eventualmente con i dati delle analisi chimiche. Infatti i fattori di correzione non si discostano eccessivamente dal rapporto unitario.

Si ha inoltre, la decisa verifica della natura carbonatica della arenaria e della sua possibile classificazione

Tab. 5 - Composizione mineralogica e stime semiquantitative relative alle fasi argillose di campioni di arenaria in sede (A = camp. del Convento dei Cappuccini; B = camp. dello spaccato stradale di "Colle Tenosa"; OB = camp. delle Serre dell'Orto Botanico).

Camp.	Sm	Cl	I	C	SM	ALTRI
A3	30-35	<10	35-40	<10	10-15	S
A4	40-45	10-15	30-35	<10	+	
A6	25-30	++	35-40	10-15	15-20	
A7	?	?	++	+	++	
OB1	10-15	10-15	45-50	10-15	10-15	V(?)
OB2	15	10	50	5	20	
OB3	20	10	50	5	15	

(Abbrev.: Sm= smectite, Cl= clorite, I= illite, C= caolinite, SM= strati misti a successioni irregolari, V= vermiculite, S= serpentino; += tracce; ++= tracce evidenti).

Tab. 6 - Analisi chimiche

	D1	D3	D5	D6a	D8	D9	D11
SiO ₂	28.37	29.03	36.32	34.82	30.18	35.08	38.13
Al ₂ O ₃	4.80	8.25	5.60	6.72	5.03	6.52	7.48
Fe ₂ O ₃ (°)	1.83	2.13	1.88	2.07	1.61	1.93	2.16
CaO	33.26	27.15	28.16	25.46	32.37	27.86	25.39
MgO	1.09	0.87	0.88	1.08	1.06	1.14	1.19
K ₂ O	1.10	1.54	1.45	1.50	1.12	1.39	1.56
Na ₂ O	1.02	1.19	1.03	1.21	1.17	1.25	1.30
SO ₃	0.53	0.21	0.20	3.00	0.13	0.13	0.33
p.al f.	27.99	29.05	23.91	24.12	27.27	24.62	22.49
TOT.	99.99	99.42	99.43	99.98	99.94	99.92	100.03

(°) = comprensivo di FeO

	D15a	D16a	D20	A6	B1	OB1	OB3
SiO ₂	32.54	31.25	34.70	58.03	39.56	37.18	39.25
Al ₂ O ₃	5.92	5.93	6.65	13.09	9.02	9.28	7.62
Fe ₂ O ₃ (°)	1.92	1.88	1.98	2.40	1.76	2.40	2.04
CaO	29.63	29.99	27.77	9.27	23.77	24.57	25.96
MgO	1.10	1.80	1.04	2.47	3.28	1.47	0.87
K ₂ O	1.36	1.36	1.29	2.28	1.33	1.62	1.50
Na ₂ O	1.38	1.60	1.10	1.92	1.18	1.32	1.20
SO ₃	0.13	0.23	0.07	0.29	0.13	0.57	0.34
p.al f.	25.98	25.94	25.12	10.19	20.01	21.05	21.10
TOT.	99.96	99.98	99.72	99.94	100.04	99.46	99.88

(°) = comprensivo di FeO

nell'ambito delle calcareniti marnose.

Taluni valori calcimetrici possono anche risentire di una limitata mobilità del carbonato, dovuta all'acqua di imbibizione, come lo evidenziano anche le osservazioni al SEM.

Infatti ad una dissoluzione del CaCO₃ e la conseguente formazione di canali, si determina la possibilità di una ulteriore penetrazione sempre più in profondità delle acque meteoriche.

Successivamente il fluido arricchito in bicarbonato di calcio evaporando fa riprecipitare il carbonato di calcio in punti più vicini alla superficie impoverendo di carbonato le parti più profonde ed arricchendo quelle superficiali.

Tab. 7 - Percentuali di CaCO₃ ottenute con l'analisi calcimetrica [1], dalla fluorescenza ai RX [2] e come calcolate dalla diffrattometria ai RX [3]

Camp.	[1]	[2]	[3]	FATTORI DI CORREZIONE	
	CaCO ₃ da CO ₂	CaCO ₃ da CaO	calcite+dolomite (in parentesi dolomite)	[1]/[2]	[1]/[3]
D 1	55	(33.26)58.2	50(2)	0.94	1.05
D 2	57		53		1.07
D 3	49	(27.15)47.5	46	1.03	1.06
D 5	46	(28.15)49.2	45	0.93	1.02
D 6a	39		36		1.08
D 6b	43(46)	(25.46)44.5	39(4)	0.97	1.0(1.03)
D 8	52	(32.37)56.6	48	0.92	1.08
D 9	46	(27.86)48.7	48	0.94	0.96
D11	48	(25.39)44.4	45	1.08	1.06
D14	58		55		1.05
D15a	48	(29.63)51.8	46	0.93	1.04
D16	47	(29.99)52.4	49	0.89	0.96
D17	46		47		0.98
D20	43	(27.77)48.6	44	0.88	0.97
D24	51		48		1.06
D25	52		54(2)		0.93
D26	54		50		1.08
D27	58		55		1.05
D28	59		54		1.09
D29a	46		43		1.07
D29b	55		52		1.05
D29c	57		53		1.07
D30a	58		52		1.11
D30b	53		49		1.08
D30c	54		48		1.12
C 2	59		46		1.28
C 3	56		51		1.10
A 1	32		30(7)		0.86
A 2	18		16(7)		0.78
A 3	19		25(5)		0.63
A 3'	28	33(5)	0.73		
A 4	24		28(4)		0.75
A 5	56		55(5)		0.93
A 6	22	(9.27)16.2	25(6)	1.35	0.71
A 7	27		30(2)		0.84
B 1	41	(23.77)41.6	45	0.98	0.91
B 2	54		55(2)		0.95
B 3	54		52		1.03
B 4	49		50		0.98
OB1	50	(24.57)43.0	47	1.16	1.06
OB2	61		58		1.05
OB3	54	(25.96)45.4	50	1.19	1.08

Analisi al Microscopio Elettronica a Scansione (SEM)

L'analisi al SEM oltre ad evidenziare i rapporti tra i clasti, ha reso possibile l'esame della decoesione, della formazione di fratture, dei "canali" e della neoformazione di cristalli.

Gli esami sono stati condotti sui campioni più significativi e la documentazione fotografica si riferisce agli aspetti più determinanti e caratteristici.

Nella figura 11 (camp. D1: x 1.000) si ha la visione della natura clastica dell'arenaria ove la quantità di cavità e di vacuoli è alquanto limitata; la dimensione media dei clasti arrotondati e lamellari, è di circa 3 - 4 µm con talora elementi di 15 - 20 µm.

L'inizio della decoesione dell'arenaria può essere

compreso nella figura 12 (camp.D1: x 2.000) ove a settori praticamente "integri" privi di cavità, si delinea la presenza di predomini ove si hanno cavità e fratture anche di 5 - 10 μm .

La comparsa nell'arenaria di evidenti cavità e di "canali" attribuibili essenzialmente a dissoluzione, viene evidenziata nella figura 13 (camp.D6: x 1.000); le cavità di dissoluzione hanno dimensione intorno a 5 - 10 μm essendo pure, in taluni casi, ampiamente comunicanti fra loro. Nella figura 14 - ingrandimento (x 4.000) della precedente visione- si ha con l'accentuazione della presenza dei "canali" di dissoluzione, la evidenziazione della decoesione del materiale e della microporosità; sono ben visibili pure alcuni minerali lamellari a contorno alquanto irregolare e frangiato.

Anche la figura 15 (camp. D1: x 3.000) mostra, in primo piano, il risultato del processo di dissoluzione e la formazione di "canali" che si dipartono da una frattura. Si distinguono strutture lamellari con dimensione inferiore ad 1 μm , riferibili, molto probabilmente, a minerali argillosi.

Nella figura 16 (camp.D4: x 600) è ben visibile in primo piano un cristallo di salemma di circa 80 μm , facilmente riconoscibile per il suo abito cubico. Significativo per la sua genesi in un secondo tempo, è la constatazione che frammenti del particellato dell'originaria arenaria sono "inglobati" nella struttura cristallina. Il campione esaminato fa parte del gruppo proveniente dal muro esterno del Palazzo Ducale (angolo via Salara).

L'ingrandimento più elevato (x 5.000) applicato ad una porzione fortemente decoesionata di un campione di arenaria (camp. D6) evidenzia l'estrema eterogeneità del particellato, oltre ad una diffusa microporosità resa possibile dai rapporti fra i diversi elementi dello stesso particellato (Fig. 17). Infatti sono ben visibili strutture lamellari di varia dimensione a contorno fortemente irregolare, strutture prismatiche di dimensione fino a 5 μm da riferire a feldspato e un romboedro di calcite spatica in cui si delinea la facile sfaldatura romboedrica.

La figura 18 (camp.D7: x 4.000) visiona la presenza su una matrice granulometrica alquanto minuta, massiva e fortemente coesiva, e la formazione di una "scaglia" ad andamento parallelo alla superficie.

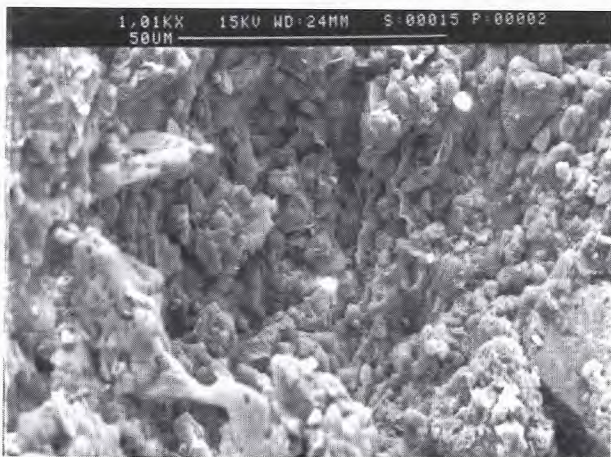


Fig. 11 - Microfoto al SEM (scanning electron microscopy), relativa alla superficie esposta di un blocco di arenaria del muro esterno di Palazzo Ducale ove si evidenzia la natura clastica del materiale e la presenza delle cavità e delle vacuolarità è alquanto limitata.



Fig. 12 - Microfoto al SEM (scanning electron microscopy). Nel materiale si delinea la presenza di cavità e fratture seguenti alcuni allineamenti; le cavità hanno dimensioni anche di 5 - 10 μm e sono comunicanti fra loro.

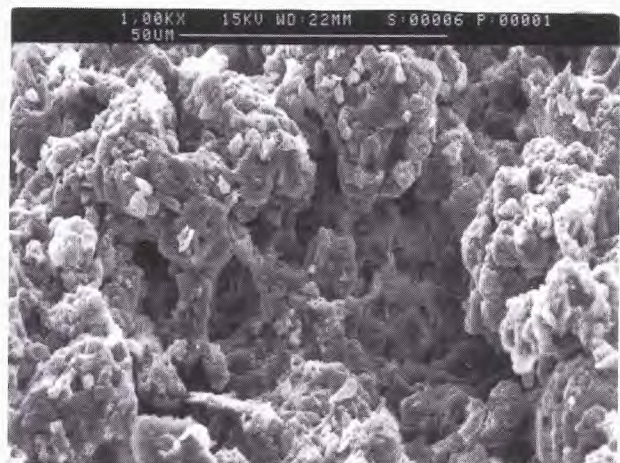


Fig. 13 - Microfoto al SEM (scanning electron microscopy). Nella superficie esposta del materiale si nota la comparsa di evidenti cavità di dissoluzione con formazione di canali di 5 - 10 μm , riduzione del cemento carbonatico e quindi abbassamento della coerenza fra granuli e cemento con aumento della microporosità.

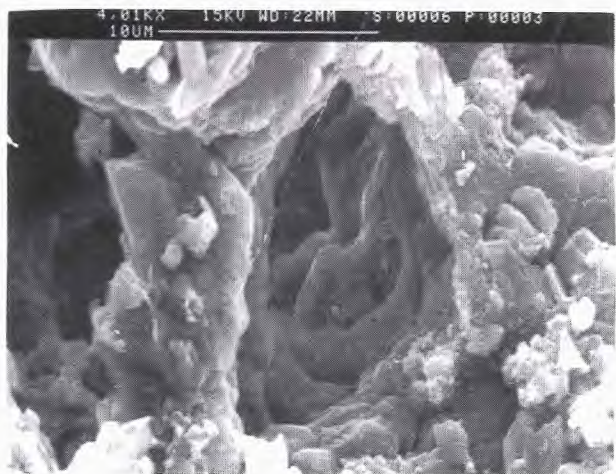


Fig. 14 - Microfoto al SEM (scanning electron microscopy). Come ingrandimento della precedente microfoto si ha l'accentuazione della presenza dei "canali" di dissoluzione, con la decoesione del materiale arenaceo. Le strutture lamellari dei minerali fillosilicatici - argillosi, mostrano contorni fortemente irregolari e frangiati.

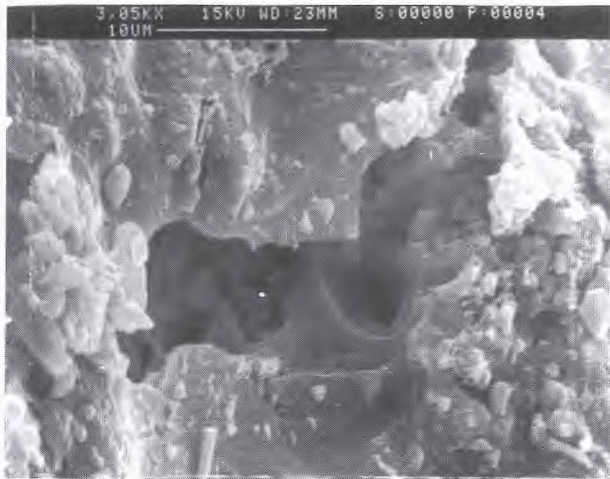


Fig. 15 - Microfoto al SEM (scanning electron microscopy). Evidenti segni di dissolvimento provocato dall'azione prevalentemente chimica delle acque meteoriche. L'azione chimica prende inizio con la formazione ed approfondimento progressivo di microcanali e cavità originatisi lungo una preesistente discontinuità.

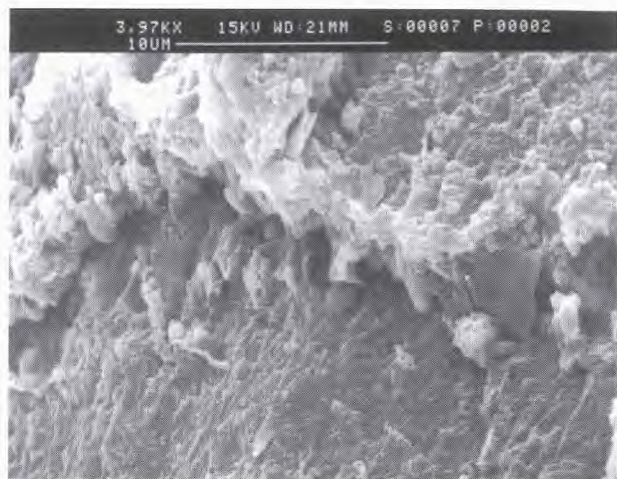


Fig. 18 - Microfoto al SEM (scanning electron microscopy), relativa alla superficie di una "scaglia" di un campione di arenaria proveniente da un blocco di Palazzo Ducale (camp. D7) in cui si delinea la formazione di un distacco con andamento parallelo alla superficie.



Fig. 16 - Microfoto al SEM (scanning electron microscopy), relativa a superficie resa a spacco di un campione di arenaria proveniente da un blocco di Palazzo Ducale (camp. D4) ove si evidenzia un cristallo di salgemma, di circa 80 µm, inglobante nuclei di particellato dell'originaria roccia clastica.



Fig. 17 - Microfoto al SEM (scanning electron microscopy). Si osserva una elevata macro e micro - porosità con presenza di cavità di "dissoluzione", che conferiscono al materiale l'aspetto vacuolare con conseguente abbassamento della coesione. Si ha l'aumento della superficie specifica e, di conseguenza, la progressiva alterazione delle parti più interne del materiale.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI E MECCANISMI DI DEGRADO

Le analisi mineralogico - petrografiche hanno permesso di caratterizzare lo stato attuale dei blocchi di arenaria di Palazzo Ducale di Camerino e del prospiciente Porticato di Piazza Cavour ed inoltre anche taluni materiali in sede, relazionabili a possibili storiche aree da cui l'arenaria deve essere stata, almeno parzialmente, estratta.

Già l'esame macroscopico dei blocchi offre l'indicazione di avvenuti processi di alterazione.

Infatti il marcato approfondimento - anche di diversi cm - di taluni blocchi rispetto ad altri contigui di laterizio, la variazione cromatica con formazione di zone giallastre (limonitiche) rispetto ad un nucleo solitamente grigiastro, sono elementi sufficientemente rivelatori di quanto sopra affermato. Molto spesso si ha, inoltre, la presenza di "scaglie" anche di grande dimensione, più o meno superficiali che di solito si evolvono in materiale del tutto decoesionato, granulare - sabbioso.

Nelle facciate di Palazzo Ducale, questi processi di alterazione, appaiono più marcati nelle parti inferiori piuttosto che in quelle superiori e risentono significativamente della orientazione, della esposizione ai raggi solari e della presenza di altri edifici.

Nella composizione mineralogica del materiale in sede e quella dei blocchi tuttavia - proprio per la natura eterogenea dell'arenaria - non si rimarcano significative sostanziali distinzioni.

Infatti si ha quasi sempre il predominio di calcite a cui segue il complesso dei minerali argillosi ed il quarzo. La partecipazione dei feldspati - plagioclasti predominanti sul termine potassico - risulta altamente ubiquitaria ed alquanto subordinata.

Il contenuto discreto del plagioclastio (ed eventualmente quello della dolomite), nel materiale di località Renacavata - Convento dei Cappuccini, delinea l'esclusione di una sua provenienza da tale sito, mentre esprime una maggiore affinità con il materiale di provenienza o da Colle Tenosa ovvero dalle serre dell'attuale Orto Botanico sotto il Palazzo Ducale.

Anche la partecipazione del complesso dei minerali argillosi non appare significativamente differenziata fra il materiale in sede e quello dei blocchi confermando la presenza di termini fillosilicatici a struttura espandibile quali smectite e strati misti irregolari ed a struttura costante quali clorite, caolinite ed illite. Occorre tuttavia segnalare che nella serie di campioni raccolti in corrispondenza del Convento dei Cappuccini sono particolarmente abbondanti le fasi smectitiche ed a strati misti.

Elemento, invece, di chiara differenziazione e di testimonianza dell'avvenuta alterazione è la presenza del gesso e del salgemma, quest'ultimo confermato mediante diverse metodiche analitiche quali RX, an. chimiche specifiche ed osservazioni al SEM.

Occorre segnalare che il salgemma riscontrato nel materiale in sede, determinato sempre mediante metodi chimici, è in entità estremamente bassa raggiungendo al massimo lo 0.2 % e quindi rientrabile con i valori riportati per le rocce in affioramento della fascia appenninica umbro - marchigiana.

Tale evento alterativo è da considerare come risultato di complesse fenomenologie in cui ad una prima azione in cui prevalgono coefficienti fisici - salto termico elevato con possibile crioclastismo - sono subentrate reazioni chimiche facilitate da particolari condizioni locali ed in presenza anche di fenomenologie di tipo aloclastico, a cui occorre aggiungere la non secondaria interazione fra l'acqua e particellato argilloso.

Ovviamente i processi di degradazioni e quindi di alterazione sono strettamente legati alle caratteristiche composizionali e strutturali intrinseche del materiale arenaceo, procedendo ovviamente dall'esterno verso l'interno attraverso passaggi articolati.

Il primo stadio di degrado ha consistito in un aumento della superficie specifica della parte a vista, dovuto al dilavamento e alla penetrazione di soluzioni contenenti anche eventuali inquinanti atmosferici con formazione, all'interno del materiale, di superfici di discontinuità parallele alla superficie esterna.

Le discontinuità favoriscono poi la formazione di "scaglie" per la perdita di cementazione e di coesione del materiale.

Il processo di formazione delle anzidette strutture può essere schematizzato come segue: l'acqua di imbibizione penetra nell'arenaria che ha una elevata porosità e / o microporosità, provocando la solfatazione delle soluzioni ad opera dei solfuri, soprattutto di ferro, presenti ed ossidazione dello stesso con formazione di patine limonitiche.

L'elevata acidificazione delle soluzioni provoca l'attacco del carbonato ed agisce in particolare sulle fasi argillose a reticolo espandibile, determinandone una dilatazione e quindi una maggiore superficie specifica.

Successivamente l'acqua evaporando può anche far precipitare il CaCO_3 , in prossimità della superficie. Il continuo ripetersi di questo fenomeno provocherebbe concentrazioni anomale di CaCO_3 .

Dopo la caduta della prima "scaglia" superficiale, il processo si velocizza perché il materiale è già predisposto con un'altissima superficie specifica e con superfici di discontinuità già in atto. Si ha così il distacco di "scaglie" con spessore di qualche mm.

A questo processo di alterazione che può essere definito come degrado diretto si somma quello indotto dalla formazione del gesso e del salgemma.

Il primo si ritrova in quasi tutti i campioni prelevati dal Palazzo Ducale e non si rileva, invece, nel materiale in sede. Esso è indice di un meccanismo alterativo in cui può avere avuto un ruolo non trascurabile l'inquinamento atmosferico.

Infatti è stato ampiamente documentato dalla letteratura (AGUZZI *et alii*, 1973; ALESSANDRINI *et alii*, 1978; BOROVEC *et alii*, 1983; BRAGA *et alii*, 1985; BRALIA *et alii*, 1984; BRALIA *et alii*, 1986; CIPRIANI, 1958; MALESANI *et alii*, 1976; MANGANELLI DEL FA', 1986) che tale minerale derivi dalla solfatazione della frazione carbonatica della roccia ad opera dell'anidride solforosa quale inquinante atmosferico secondo la nota reazione:



La presenza del gesso provoca una variazione dei caratteri tessiturali di superficie della roccia determinando anch'esso un notevole aumento della superficie specifica, aumento che favorisce sia il fissarsi del precipitato atmosferico sia un incremento della cinetica di alterazione quando il gesso venga portato in soluzione dal dilavamento lasciando la superficie esposta in condizioni di maggiore reattività.

Il ripetersi ciclico di questo fenomeno con aumento di volume conduce ad un deterioramento sempre più accentuato fino alla completa disaggregazione del materiale.

I processi di degrado anzidetti sono poi accelerati dall'azione corrosiva svolta dalle soluzioni contenenti gli inquinanti stessi presenti nell'atmosfera quali SO_2 , CO_2 , ossidi di azoto ecc..

Infatti bisogna considerare che anche il Palazzo Ducale risente dei problemi di inquinamento cittadino dovuti alla immissione nell'atmosfera dei fumi di combustione di idrocarburi in centri abitati e della sua eventuale ubicazione "alquanto" chiusa senza possibilità di notevoli ricambi atmosferici.

Il salgemma, riscontrato in maggiore quantità nei campioni del muro esterno di Palazzo Ducale che delimita via Favorino, trova la sua giustificazione con la presenza, in tempi trascorsi, per diversi secoli fino agli anni '20, nella adiacente via Salara, del deposito comunale del sale e di una conceria artigianale.

Quest'ultima lavorando le pelli di animale faceva abbondante uso di salgemma, acidi e solventi che con il tempo hanno impregnato e corrosato le murature di arenaria.

Un diretto riscontro a quanto sopra viene dallo scarso contenuto o dalla assenza dello stesso salgemma nei materiali raccolti nella parte nord dello stesso edificio. Per completezza di informazione una del tutto parziale presenza del cloruro lungo la Via Salara può derivare dall'avvenuto uso di sali antigelo proprio lungo tale strada.

CONCLUSIONI

I dati analitici e le osservazioni sin qui esposte hanno confermato che l'arenaria utilizzata per la costruzione del Palazzo Ducale e del porticato della antistante

piazza Cavour è riferibile sostanzialmente ai materiali campionati in sede, di cui era nota l'ubicazione dalle fonti bibliografiche.

L'arenaria usata per la costruzione dei manufatti esaminati ha subito, procedendo dall'esterno verso l'interno, senz'altro fenomeni di alterazione piuttosto articolati e complessi.

Si è avuta una continua fitta interazione fra coefficienti fisici - salto termico elevato con possibile crioclastismo ed un sicuro intervento di risalite dovute alla capillarità - e subentranti reazioni chimiche facilitate da particolari condizioni locali e di presenza anche di fenomenologie di tipo aloclastico, a cui occorre aggiungere le interazioni, non secondarie, fra l'acqua ed il particellato argilloso specialmente di tipo illitico ed a reticolo espandibile quale quello degli strati misti irregolari e della smectite. Quanto sopra esposto dovrà essere poi considerato influenzato dalle condizioni del clima e dalle relative escursioni termiche.

Agli aspetti fisici che hanno determinato, inoltre, nel materiale un aumento significativo della superficie specifica ed anche, eventualmente, una decoesione, sono da segnalare i seguenti processi chimici:

1) - solfatazione dell'arenaria in misura diversa a seconda dell' attacco degli agenti atmosferici. Infatti oltre alla solfatazione dei solfuri presenti nell'originaria litologia, si può avere avuto un contributo anche da parte dell'anidride solforosa dell'atmosfera con l'acidificazione degli stessi fluidi penetranti la roccia.

Si rileva così che la parte ove è maggiormente presente il gesso, risulta essere la facciata del Palazzo stesso lungo via Favorino, all'angolo con via Salara.

2) - ossidazione dei minerali contenenti ferro - soprattutto solfuri - con formazione di patine limonitiche variamente incrostanti in funzione della microporosità della roccia.

3) - carbonatazione delle superfici più esterne osservabile anche macroscopicamente per la formazione di "scaglie" e di superfici di distacco. Questo fenomeno è particolarmente diffuso su tutta la facciata del Palazzo Ducale, ma anche sulle colonne di piazza Cavour e sulle "strutture interne".

4) - presenza di salgemma nei campioni di Palazzo Ducale che diventa quantitativamente interessante soprattutto nel materiale della facciata ad angolo con via Salara e che è da ricollegare, come si è già avuto modo di sottolineare, alla presenza in tempi passati per diversi secoli fino agli anni '20, del deposito comunale del sale e di una conceria.

A testimonianza delle avvenute reazioni chimiche si ha la presenza di chiare forme di dissoluzione che sono state osservate con l'ausilio del SEM e riferibili soprattutto alla dissoluzione della frazione cementante dell'arenaria stessa.

Ringraziamenti

Gli Autori ringraziano per la collaborazione la Dr.ssa E. Paris, il Dr.P. Farabollini, R. Miandro e R. Salvucci.

BIBLIOGRAFIA

- AA.VV.(1977) - *Camerino, città e cultura*. Palazzo comunale, 34 - 36, Camerino.
- AGUZZI F., FIUMARA A., PERONI A., PONCI R., RIGANTI V., ROSSETTI R., SOGGETTI F., VENIALE F., (1973) - *L'arenaria della Basilica di S. Michele in Pavia: ricerche sull'alterazione e sugli effetti dei trattamenti conservativi*. Atti Soc.Ital.Sci.Nat. Museo Civ. Stor. Nat. Milano, **114** (4), 403 - 464, Milano.
- ALESSANDRINI G., MANGANELLI DEL FA' C., TAMPONE G., CECCHI R., PERUZZI R., VANNUCCI S. (1978) - *Investigation of the degradation of stone: working effects and conservation problems*. International Symposium: Deterioration and Protection of Stone Monuments. Report of the Symposium, 5.1, pp. 26, Paris.
- BISCI C., FARABOLLINI P., MIANDRO R., SALVUCCI R., MATTIAS P. (1989) - *Alteration of Gres de Camerino in Relation aux conditions climatique et ambiantes*. Publ.de l'Assoc.Intern.de Climatologie, **2**, 297 - 304.
- BOROVEC Z., SRAMEK J., TOLAR V. (1983) - *Weathering of arkosic sandstone on historical buildings and statues central Bohemia*. Proc. 5th Meeting of European Clay Groups, 225 - 234, Prague.
- BRAGA G., VENIALE F., ZEZZA U. (1985) - *La Pietra del San Michele in Pavia*. Atti del Convegno su "La Pietra del San Michele restauro e conservazione" (Pavia 21 Settembre 1985) a cura della Soc. per la Conservazione dei Monumenti dell'Arte Cristiana in Pavia. 83 - 94.
- BRALIA A., CALITERNA L., FRATINI F., MANGANELLI DEL FA' C., PELLIZER R. (1986) - *Problemi di conservazione dei materiali lapidei nei monumenti*. L'Industria delle Costruzioni, A.N.C.E., **173**, 48 - 55.
- BRALIA A., MALESANI P.G., MANGANELLI DEL FA' C., PELLIZER R., SABATINI G. (1984) - *Processi di alterazione delle arenarie plioceniche utilizzate in monumenti del senese*. Le arenarie del palazzo di San Galgano in Siena. Estratto dal "Bollettino d'Arte" del Ministero per i Beni Culturali ed Ambientali, n° 26.
- BRINDLEY G.U., BROWN G., (1980) - *Cristal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Min. Soc., pp. 544, London.
- CALAMITA F., CENTAMORE E., CHIOCCHINI U., DEIANA G., MICARELLI A., POTETTI M., ROMANO A. (1977) - *Analisi dell'evoluzione tettonico sedimentaria dei bacini minori torbiditici del Miocene medio - superiore nell'Appennino Umbro - Marchigiano e Laziale - Abruzzese*: 4) primi risultati relativi allo studio geologico del bacino di Camerino (Marche centro settentrionali). Studi Geol. Camerti, **3**, 87 - 105, Camerino.
- CALAMITA F., CENTAMORE E., CHIOCCHINI U., DEIANA G., MICARELLI A., POTETTI M., ROMANO A. (1979a) - *Analisi dell'evoluzione tettonico - sedimentaria dei "bacini minori" torbiditici del Miocene medio-superiore nell'Appennino Umbro - Marchigiano e Laziale - Abruzzese*: 7) Il bacino di Camerino. Studi Geol. Camerti, **5**, 67 - 81, Camerino.
- CALAMITA F., CENTAMORE E., CHIOCCHINI U., DEIANA G., MICARELLI A., POTETTI M., ROMANO A. (1979b) - *Ricerche stratigrafiche sui sedimenti miocenici del bacino di Camerino (Marche centro - meridionali)*. Studi Geol. Camerti, **5**, 83 - 110, Camerino.
- CANTALAMESSA G., CENTAMORE E., CHIOCCHINI U., MICARELLI

- A., POTETTI M., con la collaborazione di DI LORITO L. (1986) - *Il Miocene delle Marche*. Studi Geol. Camerti, vol. speciale "La Geologia delle Marche". Dip. Sc. Terra, Univ. degli Studi di Camerino, 35 - 55, Camerino.
- CHIOCCHINI U., CIPRIANI N., GIARDINI G. (1981) - *Petrologia delle arenarie dei bacini minori torbiditici di Camerino e di San Donato - Cantia (Marche)*. Boll. Soc. Geol. It., **100**, 213 - 231, Roma.
- CIPRIANI C. (1958) - *Ricerche sui minerali costituenti le arenarie: 1 sulla composizione mineralogica della frazione argillosa di alcune arenarie macigno*. Atti Soc. Tosc. Scienze Naturali, serie A volume, LXV, 86 - 106, Pisa.
- FATTINNANZI G. (1967) - *Le pietre di Camerino*. Appennino Camerte, 47, n. 39 (30 / 09 / 1967), Camerino.
- FOLK R.L. (1974) - *Petrology of sedimentary rock*. Hemphill Publish. Co. Austin Texas.
- FRANZINI M., LEONI L., SAITTA M. (1975) - *Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza X, basata sulla correzione completa degli effetti di matrice*. Rend. Soc. It. Miner. e Petrol., **31**, 365 - 378, Milano.
- LEONI L., SAITTA M. (1976) - *X-Ray Fluorescence analysis of 29 trace elements in rocks and minerals standard*. Rend. Soc. It. Miner. e Petrol., **32**, 497 - 510, Milano.
- LILI C. (1652) - *Dell'istoria di Camerino*. Vol. II, 213 - 218 / 240, Camerino.
- MALESANI P., MANGANELLI DEL FA' C., VANNUCCI S. (1976) - *Cause della degradazione e metodo per la conservazione delle "pietre" utilizzate nell'architettura fiorentina*. Estratto da "Atti del Convegno sul restauro delle Opere d'Arte", Ed. Polistampa, 2 - 15, Firenze.
- MANGANELLI DEL FA' C., MATTEOLI U., TIANO P., SCALA A. (1986) - *Degrado delle arenarie impiegate nella architettura fiorentina un esempio di restauro: Palazzo Antinori*. Centro di studio sulle cause di deperimento e sui metodi di conservazione delle opere d'arte del C.N.R. di Firenze, 123 - 120, Firenze.
- MATTIAS P., FARABOLLINI P., MONTANARI A. (1989) - *Aspetti minero - petrografici della Scaglia variegata nella serie pelagica della Valle della Contessa, presso Gubbio, Umbria orientale*. Studi Geol. Camerti, **11**, 7 - 14, Camerino.
- MATTIAS P., CROCETTI G., BARRESE E. (1993 a) - *I materiali argillosi messiniani di Formia - Spigno Saturnia, in provincia di Latina - Lazio Meridionale (F° 171)*. Miner. Petrogr. Acta., **36**, 111 - 127, Bologna.
- MATTIAS P., CROCETTI G., BARRESE E. (1993 b) - *Le "argille ceramiche" di Arcevia (Ancona)*. Miner. Petrogr. Acta., **36**, 171 - 191, Bologna.
- RODOLICO F. (1953) - *Le pietre delle città d'Italia. Regione Subappenninica*. Casa Ed. Le Monnier, pp. 331, Firenze.
- SCHULTZ L.G. (1964) - *Quantitative Interpretation of Mineralogical Composition from X-ray and Chemical Data for the Pierre Shale*. U.S. Geol. Survey Profess. Paper, 391 - C, pp. 31, Washington.
- THOREZ J. (1976) - *Practical identification of clay minerals*. Handbook Ed. G. Lelotte, pp. 90, Dison (Belgique).