

# IL DEGRADO DEI MATERIALI LAPIDEI IN AMBIENTE SOMMERSO

di Mauro Francesco La Russa, Michela Ricca

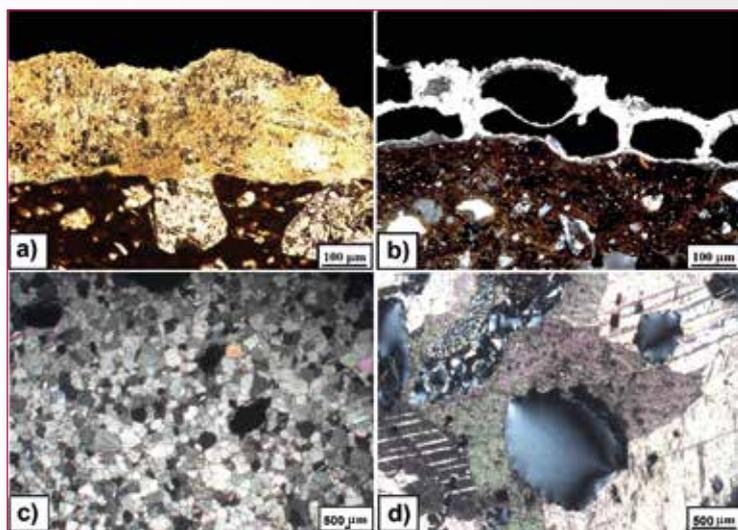


Fig. 1 - Immagini su sezioni sottili e stratigrafiche mediante microscopio ottico polarizzatore. Osservazione a polarizzatori incrociati. Forme di alterazione/degrado su materiali lapidei artificiali (a-b) e naturali (c-d) di rilevanza archeologica, provenienti da ambiente marino; evidenza di patine superficiali di natura carbonatica, ad azione incrostante (a-b) e perforazioni da attività endolitica (c-d).

**D**a sempre la ricerca archeologica subacquea manifesta un'evidente inclinazione allo sviluppo, dovuta principalmente alla scoperta e alla sperimentazione di nuove tecniche e a studi mirati, grazie ai quali è possibile ampliare e confrontare le conoscenze negli anni acquisite. Subentra nel tempo una maggiore cognizione, nella comunità scientifica internazionale, dell'importanza dell'archeologia subacquea volta ad indagare su resti e manufatti sommersi. A fronte di tale circostanza si moltiplicano repentinamente le attività di ricerca e le iniziative di indagine sottomarina, potendo ormai usufruire di strumenti di lavoro pienamente affidabili, di nuove strategie e di consolidate esperienze nell'organizzazione tecnica, nonché di specialisti del settore. Il dibattito sui metodi, sulle procedure e sulle attività di ricerca subacquea arriva a coinvolgere negli anni l'intera comunità scientifica (archeologi, geologi, biologi, fisici, chimici, conservatori, ingegneri, ecc.) che ha manifestato un crescente interesse per il recupero e la valorizzazione del patrimonio storico e archeologico ubicato in ambiente subacqueo, soprattutto in seguito all'istituzione della Convenzione UNESCO 2001 sulla protezione del patrimonio culturale sommerso. In questa prospettiva assume rilevante importanza la conservazione *in situ*, cioè

Nelle campagne di ricerca condotte su manufatti e resti archeologici sommersi, l'attitudine e la propensione di dare dati scientificamente attendibili rappresenta una fase imprescindibile della ricerca, subordinata a metodiche, a strumentazioni e alla pianificazione dell'attività stessa, tenendo sempre in prima linea i limiti fisici e spesso ambientali che un progetto espone, soprattutto operando in un contesto ampio e diversificato rappresentato dal mondo sottomarino (Volpe, 1998; Davidde et al., 2002). Un'area archeologica sommersa rappresenta un bene che, nella definizione di un piano diagnostico e di un futuro intervento di restauro, deve essere indagato, conservato e valorizzato.

nell'attuale collocazione del bene sul fondale, e l'indagine diagnostica volta all'aspetto conoscitivo dei processi e delle forme di degrado in ambiente acquatico. Si definisce negli anni un'attenta, seppur ancor esigua, letteratura scientifica che descrive evidenze di studio sui materiali provenienti da ambiente subacqueo.

In questo capitolo si tratterà dell'influenza notevole dell'approccio diagnostico applicato alle problematiche inerenti all'alterazione e al degrado di materiali lapidei sommersi, illustrando metodi di studio ed aspetti applicativi su beni di provenienza marina che hanno permesso il raggiungimento di risultati notevoli; la ricerca scientifica e le campagne diagnostiche non possono, infatti, essere disgiunte dalla diffusione delle metodiche consolidate nel campo.

## MATERIALI LAPIDEI PROVENIENTI DA AMBIENTE SUBACQUEO E FORME DI BIODETERIORAMENTO

Negli ultimi decenni incentrare la ricerca scientifica nello studio di forme di alterazione e/o degrado di strutture sommerse ha fornito basi e strumenti per la conoscenza, la tutela e la valorizzazione di manufatti e siti archeologici individuati nei fondali marini, che altrimenti avrebbero subito un processo di degrado irreversibile, rischiando di andare

distrutti. Diversi sono i tratti costieri, lungo la nostra penisola, in cui la concentrazione di relitti e aree archeologiche sommerse risulta particolarmente elevata, sia per ragioni geologiche che storico-geografiche: perché crocevia di passaggi e rotte commerciali, perché più esposte alle intemperie, perché densamente popolate in epoca antica o altresì perché continui teatri di battaglie. Indipendentemente dalle zone di rinvenimento e dalle epoche di appartenenza, i reperti (o siti archeologici) manifestano stati conservativi e forme di deterioramento variabili, che si diversificano in relazione alle diverse e mutuabili condizioni di esposizione e che sono spesso correlate alle proprietà costitutive dei materiali. Quest'attenzione ai rapporti bene-ambiente è suffragata dagli esperti di settore, per cui la valutazione dell'ambiente e delle sue interazioni con le proprietà costitutive del bene, è operazione necessaria nella pianificazione di un progetto di diagnosi e conservazione rivolto a manufatti di provenienza subacquea.

Nell'ambito della conservazione di beni culturali subacquei, si possono distinguere due aspetti fondamentali: a) il primo implica lo studio dei processi/meccanismi di degrado e dei biodeteriogeni, valutando l'interazione tra agenti di danno e materiali costitutivi dei beni; b) il secondo è lo studio e la sperimentazione di metodi preventivi e di controllo del degrado, con l'obiettivo di limitare il danno e mettere a punto strategie conservative.

Lo studio dei processi e meccanismi di degrado di materiali lapidei sommersi implica la vasta conoscenza dell'*habitat* marino, che ritrae un vero contesto di vita naturale, in cui i materiali stessi trovano un nuovo e peculiare sito di giacitura. A contatto con l'ambiente acquatico sono anch'essi utilizzati dagli organismi come substrati di crescita e risultano colonizzati da comunità biotiche diversificate in funzione delle caratteristiche del sito e delle loro proprietà strutturali e composizionali. Organismi che svolgono il ruolo di biodeteriogeni di materiali lapidei, appartengono alla categoria delle forme bentoniche che vivono in stretto contatto ad un substrato rigido o all'interno di esso. Rientrano in questa categoria forme vegetali e animali, spesso resistenti ai domini più estremi con una versatilità metabolica estremamente ampia e diversificata. Sono proprio le loro attività vitali tra le principali cause che concorrono al deterioramento di manufatti ubicati sui fondali. La presenza sui materiali di tali forme è considerata del tutto normale e, in proporzioni limitate, il fenomeno non è sempre dannoso. Sussistono casi in cui, laddove le condizioni esterne, siano ampiamente favorevoli alla loro proliferazione, divengono l'elemento chiave per l'insorgere del danno, arrecando talvolta danni estesi ed irreversibili (Caneva & Ceschin, 2009). Il manifestarsi di organismi bentonici può pertanto compromettere, in sinergia con i fattori ambientali, la funzionalità, l'integrità e la leggibilità dei medesimi (Caneva et al., 2005).

La crescita di organismi bentonici determina la formazione di *biofouling*, che si manifesta come incrostazione, più o meno spessa e stratificata, sulla superficie dei materiali. La loro distribuzione è sempre dipendente dalle combinazioni dei fattori ambientali del sito di esposizione; sussiste, sempre, uno stretto sistema d'interrelazioni fra organismo - substrato - ambiente. Tale associazione non essendo definibile dal punto di vista biocenotico come entità univoca e distinta, varia con il mutare delle molteplici situazioni ambientali cui i substrati sono sottoposti (Relini, 1977; Relini, 1987; Relini et al., 1998; Relini, 2003). Di conseguenza saranno numerose le strategie di controllo, tante quante sono le diverse situazioni in cui esso si forma. Sulla base

delle dimensioni degli organismi pionieri, si distingue ulteriormente tra *macrofouling*, ossia l'adesione di organismi marini di grandi dimensioni (es. policheti, briozoi, alghe, ecc.) e *microfouling* o *biofilm*, ovvero un'aggregazione complessa di microrganismi. La formazione di *biofilm* favorisce l'adesione e l'ancoraggio dei primi microrganismi al substrato. Si tratta di un raggruppamento complesso, contraddistinto dalla secrezione di una matrice adesiva, gelatinosa e allo stesso tempo protettiva (Relini, 2003). Le fasi di sviluppo del *biofilm* oscillano temporalmente in funzione dei diversi fattori biologici, fisico-chimici e ambientali; in *habitat* marino la sua formazione racchiude le fasi di adesione, colonizzazione, crescita e maturazione. Solitamente la prima fase, che è quella di adesione, è designata come *sticking efficiency*; essa dipende sostanzialmente dalle proprietà della superficie del materiale colonizzato, dallo stato fisiologico dei microrganismi e dalle condizioni idrodinamiche dell'ambiente in prossimità dell'area sottomessa. Ha inizio con l'ancoraggio, sul substrato, dei microrganismi liberamente fluttuanti, che agiscono inizialmente mediante forze deboli. Questa fase implica la deposizione, nel giro di pochissimo tempo (1-3 giorni), di un *biofilm* macromolecolare costituito in prevalenza da polisaccaridi e proteine. Il processo di formazione di questo primo involucro è seguito dall'attecchimento di batteri e altri organismi unicellulari fotosintetici. La successiva duplicazione cellulare e la produzione di sostanze polimeriche extracellulari (EPS) consentono la successiva colonizzazione del substrato con aumento dell'aderenza cellulare (accumulo), fino al conseguimento di una condizione di stabilità strutturale. L'EPS rappresenta l'insieme delle differenti classi di macromolecole (polisaccaridi, proteine, acidi nucleici e fosfolipidi) rilevate negli spazi intracellulari dei complessi microbici. Queste molecole sono responsabili delle forze coesive che permettono alla matrice del *biofilm* la tipica architettura tridimensionale dentro la quale i microrganismi si sviluppano (Wingender et al., 1999). L'incremento del *biofilm* microbico è comunemente accompagnato da formazioni di vere e proprie appendici filamentose che agevolano la cattura e l'adesione di spore, funghi, protozoi, microalghe e, ovviamente, corpuscoli inorganici. In altre parole, quando la colonizzazione ha avuto inizio, il *biofilm* cresce smisuratamente tramite divisioni cellulari e integrazioni di batteri esterni. A questo stadio (6-7 giorni), inizia la colonizzazione da parte di organismi pluricellulari, sia produttori che degradatori (Davis & Williamson, 1995). L'ultimo stadio di sviluppo denota l'attecchimento e la crescita di organismi più complessi, come macroalghe e invertebrati marini. Un *biofilm* maturo contiene quindi una popolazione variegata di organismi (Keevil & Walker, 1992) che genera, solitamente, le condizioni favorevoli per l'insediamento del *macrofouling* che continua così il processo di colonizzazione della superficie. Lo sviluppo di *biofilm* si rivela per lo più su substrati solidi sommersi o esposti a soluzioni acquose, sebbene possa manifestarsi anche come tappeti o masse galleggianti su superfici liquide.

Gli effetti negativi della sua formazione possono coinvolgere le molteplici strutture sommerse di interesse archeologico, manufatti di varia natura, relitti marini nonché mezzi navali.

Le diverse casistiche hanno sollevato maggiore attenzione da parte dei gruppi di ricerca che, incentrando gli studi sull'evoluzione di un *biofilm*, hanno messo in luce molti dei meccanismi con i quali i microrganismi modificano e alterano le proprietà chimico-fisiche della superficie dei materiali colonizzati immersi nell'ambiente acquatico, proponendo

criteri di prevenzione e sperimentando tecniche e sostanze di rimozione (Costerton et al., 1995).

Lo sviluppo di comunità e popolamenti marini non è solo superficiale; in alcuni casi gli organismi possono insediarsi all'interno dei materiali; è il caso degli organismi endolitici. La colonizzazione, tuttavia, non è universalmente nociva; sussistono casi in cui la presenza di biomassa sui manufatti volge a potenziarne la conservazione (effetto bioprotettivo) (Aloise et al., 2013; La Russa et al., 2015). Il fenomeno del degrado in ambiente acquatico, dove le variabili che concorrono sono plurime e mutevoli (tipologia di substrato, torbidità delle acque, luce, temperatura, disponibilità di ossigeno, ecc.) costituisce un'argomentazione tutt'oggi alquanto complessa, ricca di contenuti che abbracciano le disparate forme di danno cui un materiale è inevitabilmente soggetto durante la sua permanenza in ambiente marino (Caneva et al., 2005; Petriaggi & Mancinelli, 2004; Petriaggi, 2005; Petriaggi & Davidde, 2007).

### SUBSTRATI CARBONATICI IN AMBIENTE SOMMERSO, FORME DI BIOEROSIONE E METODI D'INDAGINE

Nell'accezione più comune il termine bioerosione (Neumann, 1966) si riferisce ad un processo di distruzione e impoverimento parziale o totale di un substrato, attivato da una varietà di organismi mediante meccanismi biologici come lo scavo, la perforazione, l'abrasione, ecc. (Carreiro-Silva et al., 2009; Golubic et al., 1970; Golubic et al., 1975; Golubic et al., 1980; Golubic et al., 1984; Golubic et al., 2003; Golubic et al., 2005; Kleemann, 2001; Davidde et al., 2002; Davidde et al., 2010; Ricci et al., 2004; Ricci et al., 2007; Ricci et al., 2009; Ricci & Davidde, 2012; Ricci et al., 2015; Sacco Perasso et al., 2015). Rientrano in questa categoria sia organismi microperforatori (alghe, batteri e funghi) che macroperforatori (bivalvi e spugne).

Tale fenomeno, che nel caso di beni provenienti da ambiente marino, interessa in prima linea i materiali di natura carbonatica, può manifestarsi superficialmente o spingersi dentro il substrato, producendo cavità interne. Il fenomeno esterno è generato principalmente dall'attività dei *grazers*,

organismi erbivori come echinodermi, molluschi gasteropodi e alcuni pesci che pascolano sul substrato rimuovendone notevoli porzioni. Il substrato può essere demolito anche in profondità grazie all'azione di perforatori endolitici, come poriferi e molluschi. Forti testimonianze in merito, si hanno negli studi del biologo croato Stjepko Golubic - tra i primi a cimentarsi nei fenomeni di bioerosione su superfici carbonatiche - dai cui studi emerge chiaramente che gli organismi, particolarmente quelli che svolgono attività endolitica, penetrano nella roccia scavando cavità e/o tunnel attraverso processi chimico-fisici e biologici e dunque, sono essi stessi gli artefici degli spazi in cui giacciono e si riproducono. Questi processi, che si instaurano analogamente sui substrati biogenici di natura carbonatica (*Posidonia oceanica*, fondi a Maerl, coralligeno, tegrùe, coralli profondi, ecc.) e sui substrati rocciosi calcarei che plasmano i fondali marini naturali (Golubic et al., 1970; Golubic et al., 1984; Tribollet & Golubic, 2005), lasciano desumere che la bioerosione è tra le forme più aggressive e devastanti di deterioramento su materiali lapidei sommersi di suddetta natura (Camara et al., 2017; Calcinai et al., 2003a; Calcinai et al., 2003b; Casoli et al., 2009; Casoli et al., 2013; La Russa et al., 2010; La Russa et al., 2015; Ricca et al., 2014; Ricca et al., 2015; Ricca et al., 2016; Ricci et al., 2008a; Ricci et al., 2008b; Ricci et al., 2009; Aloise et al., 2013; Ricci et al., 2013; Ricci et al., 2015).

La crescita di forme bentoniche su materiali carbonatici può causare tipologie di danno riconducibili a tre classi distinte: danno strutturale, funzionale ed estetico. Il più delle volte queste si sviluppano simultaneamente nonostante possa sussistere la prevalenza dell'uno rispetto agli altri. Tale variabilità deve sempre essere correlata ai fattori ambientali estremamente diversificati (luce, temperatura, profondità e topografia del fondale, acqua, salinità, ecc) che entrano in gioco nel rendere un ambiente conforme a sostenere dei processi di crescita biologica, verso cui le singole specie possono manifestare spettri di tolleranza più o meno ampia. Indagare su tali parametri e condurre quindi uno studio sistematico-ecologico di un dato *habitat*, rappresenta l'approccio metodologico più consono, in grado di fornire indicazioni sulle cause che possono aver favorito l'insorgere di una determinata specie piuttosto che un'altra su un materiale, nonché metodi efficaci per monitorarne crescita e sviluppo (Caneva et al., 2005; Caneva and Ceschin, 2009; Crispim & Gaylarde, 2005; Crisci et al., 2010; Ortega-Calvo et al., 1995; Petriaggi & Davidde, 2007; McNamara & Mitchell, 2005; Naylor et al., 2011; Naylor & Viles, 2002; Pohl and Schneider, 2002; Tomaselli et al., 2000; Viles, 1995; Viles, 2013; Walker & Pace, 2007; Warscheid and Braams, 2000;). Partendo da tali presupposti è evidente che, volendo indagare sui fenomeni di bioerosione in ambiente acquatico, è fondamentale conoscere le relazioni che gli organismi instaurano con un substrato sommerso e valutarne l'intrinseco rapporto.

Come peculiare metodica d'indagine per lo studio delle forme di degrado su materiali di natura carbonatica si ricorre a ricognizioni macroscopiche che consentono preliminarmente di mappare il bene, possibilmente *in situ*, definendo distribuzione e frequenza degli organismi, identificazione dei gruppi sistematici presenti, inquadramento ecologico del sito di giacitura, definizione dei livelli di pericolosità e indici di danno. In tale fase ci si avvale di schede di raccolta dati, appositamente elaborate dall'ISCR (Istituto Centrale per il Restauro, Roma) per la definizione dello stato di conservazione di manufatti sommersi; parliamo del sistema di schedatura SAMAS e SAMAS BIO di I e II livello.

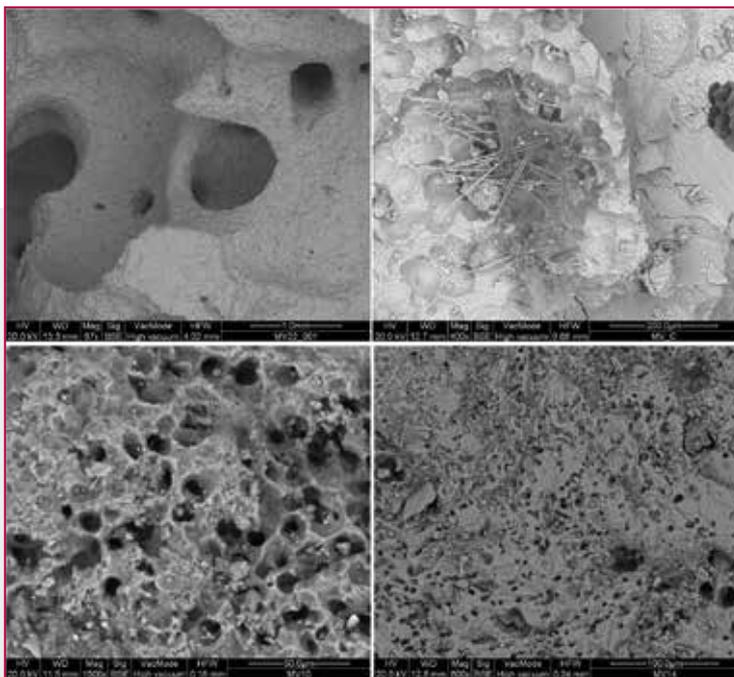


Fig. 2 - Immagini su campioni archeologici mediante microscopio elettronico a scansione. Forme di alterazione/degrado su materiali lapidei di natura carbonatica provenienti da ambiente marino; evidenza di perforazioni da attività endolitica.

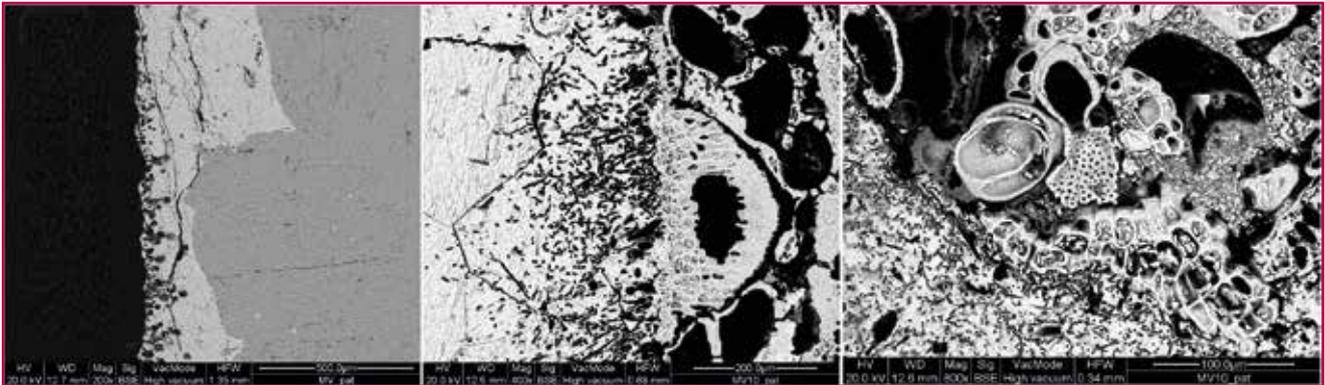


Fig. 3 - Immagini su sezioni sottili e stratigrafiche di campioni archeologici, mediante microscopio elettronico a scansione. Forme di alterazione/degrado su materiali lapidei di natura carbonatica provenienti da ambiente marino con evidenza dell'interazione substrato-alterato/materiale lapideo e concrezioni superficiali.

Questo tipo di indagine implica il riferimento a campioni sia di materiale biologico che di materiale costitutivo, prelevati ai fini di specifiche indagini di laboratorio necessarie per il riconoscimento degli organismi e lo studio dei litotipi colonizzati, con relative forme di danno. Il passo successivo è comunemente l'osservazione dei campioni prelevati mediante tecniche microscopiche.

Lo stereomicroscopio consente di ispezionare gli aspetti morfologici più superficiali, focalizzando maggior interesse sulle incrostazioni presenti (es. layers superficiali, anche plurimi, contraddistinti da concrezioni e patine, riconducibili a resti scheletrici di forme bentoniche) e di quantificare approssimativamente l'entità di danni irreversibili (es. perforazioni, perdita di materiale), spesso visibili - laddove estesi - anche ad occhio nudo. Nel primo caso ci troviamo dinanzi ad un danno che, sulla base di un'indagine preliminare, può essere considerato essenzialmente di tipo estetico, dove il manufatto perde di leggibilità e ne risulta ampiamente deturpato; nel secondo caso riscontriamo un deterioramento a livello fisico-meccanico che, nelle forme più avanzate, implica la totale perdita del bene archeologico. Queste forme di danno, ampiamente indagate, possono essere attribuite a gruppi sistematici vegetali e animali mediante il riconoscimento di elementi diagnostici peculiari, come ad esempio le strutture di organismi incrostanti o la morfologia di alcuni residui di biocenosi molli. Inoltre, l'eventuale presenza di perforazioni lascia presupporre all'azione di forme endolitiche; per una più corretta identificazione si rimanda necessariamente ad uno studio di dettaglio mediante metodi di indagine microscopici ad elevata risoluzione come ad esempio la microscopia elettronica a scansione (SEM) coadiuvata da microanalisi EDS.

Le indagini SEM-EDS incoraggiano un'analisi morfologica di dettaglio, valutando più approfonditamente il danno. La metodica è in alcuni casi utile per l'inquadramento sistematico di forme bentoniche spesso in concomitanza a resti inorganici e tracce caratteristiche di taluni organismi marini. È il caso, ad esempio, dell'osservazione dell'ultrastruttura di spicole, formanti l'endoscheletro delle spugne; in funzione della morfologia e della loro composizione se ne favorisce la corretta identificazione. Altresì si può indagare sulle cavità, micro-gallerie e impronte lasciate sul substrato. Studi dimostrano che l'eterogeneità dimensionale delle perforazioni e la loro varia distribuzione spaziale sono da associare allo stadio di accrescimento di gruppi, sia di fauna che flora marina, nel substrato colonizzato. Un'altra manifestazione di interesse per lo studio dei fenomeni di alterazione sui materiali lapidei è quella operata da organismi incrostanti che portano alla formazione di spesse e dense

concrezioni calcaree, la cui azione non è universalmente nociva. Si sviluppano *layers* superficiali che deturpano il manufatto, inducendone la perdita di leggibilità e funzionalità. Di conseguenza, il risultato è un forte danno di tipo estetico.

Al fine di valutare i fenomeni di degrado da un punto di vista più propriamente legato all'aspetto minero-petrografico, si predispongono sezioni sottili e stratigrafiche con spessori di ~ 30  $\mu\text{m}$  per osservazioni al microscopio ottico a luce polarizzata. Il fine è di valutare come il degrado, di entità biologica, possa variare in relazione ai caratteri strutturali e tessiturali dei litotipi colonizzati. Studi su campioni di marmo hanno evidenziato come il danno possa variare in funzione del *range* granulometrico e del grado di interconnessione tra i cristalli calcitici/dolomitici; marmi a grana molto fine sono meno suscettibili all'attività biologica destata da gruppi con capacità perforanti rispetto a marmi a grana medio-grossa, probabilmente per via del maggiore grado di compattezza del materiale, dovuto all'elevato grado di interconnessione tra i grani e, conseguentemente, alla maggiore difficoltà da parte dei perforatori di penetrare tra i cristalli, in particolar modo a livello dei punti di giunzione e contatto dei grani. Il microscopio ottico polarizzatore avvantaggia anche lo studio dell'alterazione superficiale, esaminando il profilo esterno di patine e concrezioni.

Infine, studi di tipo mineralogico-molecolare mediante spettroscopia in trasformata di Fourier (FT-IR) con modalità di acquisizione in Riflettanza Totale Attenuata (ATR) possono ulteriormente guidare nell'identificazione della natura inorganica delle concrezioni superficiali.

### STRATEGIE CONSERVATIVE

Nell'ultimo decennio, nello scenario della ricerca e dello sviluppo tecnologico mondiale, le nanotecnologie hanno acquisito una posizione di prestigio, tanto da parlare di un nuovo settore del sapere. Si pensa alle nanotecnologie come metodi di manipolazione della materia su cui in futuro fonderanno le basi molte aree settoriali e tecnologiche; una vera ondata rivoluzionaria indirizzata non unicamente al mondo della ricerca e dell'industria ma anche alla vita umana (Boeing, 2006). Uno dei settori scientifici in cui le nanotecnologie hanno consolidato il loro metodo è quello della Conservazione dei Beni Culturali in cui l'approccio alla dimensione nanometrica è alla base di tecniche e prodotti innovativi che sono testati sui diversi materiali con fini consolidanti e/o protettivi e, allo stesso tempo, atti ad unire elevate prestazioni senza gravare sull'ambiente, favorendo inibizione di prodotti d'alterazione ad es. attraverso azione fotocatalitica (Fujishima & Honda, 1972). Prima di operare

sul bene culturale, il metodo prevede un'iniziale fase di sperimentazione finalizzata ad individuare le potenzialità di miglioramento prestazionale e di affidabilità nel tempo dei nanomateriali; dopodiché si prosegue con l'intervento vero e proprio. Negli ultimi anni, sui substrati culturali di diversa natura, si è rafforzato l'impiego di resine polimeriche e *binders*, addizionati a nanomateriali (es. nanoparticelle di biossido di titanio, argento, ossido zinco ecc.); tali applicazioni rappresentano una tecnica leggera ed eco-sostenibile per la conservazione attiva del patrimonio storico-artistico, giacché consentono di evitare lo smontaggio della struttura esistente (operando *in situ*) e favoriscono evidenti vantaggi di ordine economico ed anche dal punto di vista dei tempi di realizzazione dell'intervento (Gomez-Villaba et al., 2010; Ruffolo et al., 2010; Ruffolo et al., 2013).

Nello specifico, volendo citare le proprietà più eloquenti per le quali i materiali nanostrutturati, trovano riscontro nei Beni Culturali, diremmo che essi sono implicati come agenti disinfettanti, antimicrobici, idrorepellenti e autopulenti delle superfici trattate; inoltre, oltre che nella rimozione di depositi organici e particelle di sporco depositate sui substrati alcuni di questi mostrano un forte potere idrofilo. La loro azione è spesso combinata a quella della radiazione solare. Infatti, l'azione ultravioletta crea una modificazione della struttura superficiale del prodotto "nano" utilizzato, e di conseguenza si assiste alla significativa riduzione dell'angolo di contatto sul materiale; per cui la bagnabilità completa della superficie trattata e la capacità di ossidazione indotta dalla luce producono entrambi un effetto autopulente, inibendo depositi e crescita di organismi o di altro materiale. Rilevante si configura pertanto l'uso di tali prodotti per procedure di pulitura, consolidamento e protezione di materiali lapidei, naturali e artificiali, di interesse archeologico. Ovvio è che, per manifestare efficacia, i prodotti stessi devono essere opportunamente preparati e possedere peculiari caratteristiche, come ad esempio: a) dimensioni delle polveri dell'ordine dei nanometri; b) particolari morfologie; c) specifiche fasi cristalline e proprietà fisico-chimiche. Tali caratteristiche devono essere vagliate in funzione delle proprietà intrinseche del materiale da proteggere, delle problematiche di alterazione e degrado a cui sono soggetti e della compatibilità sia con l'ambiente in cui è prevista l'applicazione sia con il substrato da conservare. Per la protezione di strutture ubicate in ambiente marino, si sta rafforzando l'utilizzo di *binders* e principi attivi nanometrici che limitano lo sviluppo di *biofouling*. Per quanto riguarda i *binders*, si tratta di prodotti che manifestano un potere più o meno consolidante a seconda della compattezza del film che andranno a formare e alla loro penetrazione all'interno del substrato. L'aggiunta ai *binders* (es. SiO<sub>2</sub>) di sostanze attive nell'inibizione del *biofouling* marino (es. nano TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, ecc.), permette di ottenere dei formulati che uniscono proprietà consolidanti a quelle protettive (Ruffolo et al., 2010; Ruffolo et al., 2013). Dovendo operare in ambiente acquatico, la problematica maggiore riscontrata risulta l'applicabilità *in situ* dei prodotti; a tal proposito recenti studi sono stati indirizzati a trovare un mezzo di dispersione dei principi attivi che non si dissolvesse, a contatto con l'acqua, e che rimanesse aderente alle superfici da trattare (Bruno et al., 2016; Ruffolo et al., 2017).

## CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

L'utilizzo di un approccio multidisciplinare permette di ottenere importanti informazioni sulla variabilità delle forme di danno apportate da gruppi di organismi bentonici che operano su resti e manufatti di interesse storico e archeologico, di natura lapidea, in ambiente subacqueo. Tali informazioni sono di basilare importanza qualora si voglia intervenire su un bene e programmare un corretto intervento di conservazione e restauro.

Si dimostra che la variabilità del danno è correlabile oltre che al tipo di colonizzazione biologica, anche ai caratteri intrinseci dei materiali e alle loro condizioni di esposizione nel contesto di giacitura. Questi aspetti rendono palese che la documentazione dello stato di conservazione e una corretta indagine diagnostica sono azioni indispensabili per la pianificazione di qualsiasi intervento conservativo e, più in generale, per una corretta gestione, valorizzazione e fruizione del bene.

Sulla base di questi dati si potrà giungere alla definizione di mirati interventi da effettuare sulle strutture *in situ*.

---

## ABSTRACT

The paper presents an overview of the main causes of decay affecting archaeological stone materials in underwater environments. It is a complex phenomenon so far quite investigated, where a multitude of factors is involved. Degradation forms in seawater imply not only a variation in the physico-mechanical and geochemical properties of materials, but also an aesthetic damage, due to superficial deposits, which can determine to the illegibility of the artefacts. In this context, it is crucial to determine to what extent these decay factors, mainly attributable to biological growth, could affect the durability of materials and what are the effects of new and suitable procedures for their maintenance and protection.

## KEYWORDS

ARCHEOLOGIA SUBACQUEA; BIOFOULING; DEGRADO; MATERIALI LAPIDEI; NANOMATERIALI

## AUTORE

MAURO FRANCESCO LA RUSSA

M.LARUSSA@UNICAL.IT

MICHELA RICCA

MICHELA.RICCA@UNICAL.IT

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

DIPARTIMENTO DI BIOLOGIA, ECOLOGIA E SCIENZE DELLA TERRA (DIBEST)

VIA P. BUCCI, 87036 - RENDE (CS), ITALY

## REFERENCES

- Aloise, P., Ricca M., La Russa M.F., Ruffolo S.A., Belfiore C.M., Padeletti G., Crisci G.M., Diagnostic analysis of stone materials from under water excavations: the case study of the Roman archaeological site of Baia (Naples, Italy). *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 114(3), 2013, pp. 655-662.
- Boeing N., 2006. L'invasione delle nanotecnologie. Cosa sono e come funzionano i nuovi microrobot invisibili che colonizzeranno il mondo, Editore Orme.
- Bruno F., Gallo A., Barbieri L., Muzzupappa M., Ritacco G., Lagudi A., La Russa M.F., Ruffolo S.A., Crisci G.M., Ricca M., Comite V., Davide B., Di Stefano G., Guida R. The CoMAS project: new materials and tools for improving the in-situ documentation, restoration and conservation of underwater archaeological remains. *Marine Technology Society (MTS) Journal*, 2016, 50 (4), pp. 108-118.
- Calcinai B., Arillo A., Cerrano C., Bavestrello G., 2003a. Taxonomy-related differences in the excavating micro-patterns of boring sponges. *Journal of the Marine Biological Association of the UK*, 83: pp 37-39.
- Calcinai B., Bavestrello G., Cerrano C., 2003b. Bioerosion micro-patterns as diagnostic characteristics in boring sponges. *Bollettino dei Musei e degli Istituti Biologici della Università di Genova*, 68: 229-238.
- Cámara B., Álvarez de Buergo M., Bethencourt M., Fernández-Montblanc T., La Russa M.F., Ricca M., Fort R., Biodeterioration of marble in an underwater environment. *Science of the Total Environment*. 609 (2017) 109-122.
- Caneva G. & Ceschin S., 2009. Ecology of biodeterioration. In: Caneva G., Nugari M.P., Salvadori O. (Eds.), *Plant Biology for Cultural Heritage. Biodeterioration and Conservation*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, pp. 35-58.
- Caneva G., Nugari M.P., Salvadori O., 2005. La biologia vegetale per i beni culturali, biodeterioramento e conservazione, Cardini Editore.
- Carreiro-Silva M., McClanahan T. R., Kiene W. E. 2009 Effects of inorganic nutrients and organic matter on microbial euendolithic community composition and microbioerosion rates. *Marine ecology progress series Vol. 392*: 1-15, pp.1-12
- Casoli, E., Ricci, S., Gravina, M.F., Belluscio, A., Ardizzone, G., 2014. Settlement and colonization of epi-endobenthic communities on calcareous substrata in an underwater archaeological site. *Mar. Ecol. Evol. Perspect.* 1-15.
- Casoli E., Ricci S., Antonelli F., Sacco Perasso C., Belluscio A., Ardizzone G., 2016. Impact and colonization dynamics of the bivalve *Roccellaria dubia* on limestone experimental panels in the submerged Roman city of Baiae (Naples, Italy) *International Biodeterioration & Biodegradation*, 108, 9-15.
- Costerton J.W., Lewandowski Z., Caldwell D.E., Korber D.R., Lappin-Scott H.M., 1995. *Microbial Biofilms*. *Ann. Rev. Microbiol.*, 49: 711-745.
- Crisci G.M., La Russa M.F., Macchione M., Malagodi M., Palermo A.M., Ruffolo S.A., Study of archaeological underwater finds: deterioration and conservation, *Applied Physics A*, 100(3), 2010, pp. 855-863.
- Crispim C.A. & Gaylarde C.C., 2005. Cyanobacteria and biodeterioration of Cultural Heritage: a review. *Microbial Ecology*, 49, pp. 1-9.
- Davide B., 2002. Underwater archaeological parks: a new perspective and a challenge for conservation - the Italian panorama. *The International Journal of Nautical Archaeology*, 31.1: 83-88.
- Davide B., Ricci, S., Poggi, D., Bartolini, M., 2010. Marine bioerosion of stone artefacts preserved in the Museo Archeologico dei Campi Flegrei in the Castle of Baia (Naples). *Archaeologia Maritima Mediterranea* 7, 75-115.
- Davis A., Williamson P., 1995. Marine biofouling: a sticky problem. *NERC News*.
- Fujishima A. & Honda K., 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, pp. 37-38
- Golubic S., Radtke G., Le Campion-Alsumard T., 2005. Endolithic fungi in marine ecosystem. *Trends in Microbiology*, 13, (5), pp. 229-235.
- Golubic S. & Schneider J., 2003. Microbial endoliths as internal biofilms. In: Krumbein W.E., Paterson D.M., Zavarzin G.A. (Eds.), *Fossil and Recent Biofilms. A Natural History of Life on Earth*, Kluwer Academic Publishers, pp. 249-263.
- Golubic S., Campbell S.E., Drobne K., Cameron R., Balsman W.L., Cimmerman F. & Dubois L., 1984. Microbial endoliths: a benthic overprint in the sedimentary record, and a paleobathymetric cross-reference with foraminifera. *Journal of Paleontology*, 58, pp. 351-361.
- Golubic S., Knoll A.H. & Ran W., 1980. Morphometry of Late Ordovician microbial borings. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists*, 64, p. 713.
- Golubic S., Perkins R.D., Lukas K.J., 1975. Boring microorganisms and microborings in carbonate substrates, In *Study of Trace Fossils* (Edited by R. Frey), Springer-Verlag, New York, 1975, pp. 229-259.
- Golubic S., Brent G. & Le Campion-Alsumard T., 1970. Scanning electron microscopy of endolithic algae and fungi using multipurpose casting-embedding technique. *Lethaia*, 3, pp. 203-209.
- Gomez-Villaba L.S., Loperz-Arce P., Fort Gonzales R., Alvarez De Buergo M., 2010. La asportazione di la nano scienza a la conservacion de bienes del patrimonio cultural. *Patrimonio cultural de Espana*, 4, pp. 43-56.
- Keovil C.W. & Walker J., 1992. Nomarski DIC Microscopy and image analysis of biofilms. *Binary*, 4, pp. 93-95.
- Kleemann K. (2001) - Marine Bioerosion, VL 807.191, 21st Aug. 2001 (pp. 1-28).
- La Russa M.F., Ruffolo S.A., Ricci S., Davide B., Barca D., Ricca M., Capristo V., A Multidisciplinary approach for the study of underwater artefacts: the case of Tritone Barbatto marble statue (Grotta Azzurra, Island of Capri, Naples). *Periodico di Mineralogia*, 82 (1), 2013, pp. 101-111.
- La Russa M.F., Ricca M., Belfiore C. M., Ruffolo S. A., Álvarez De Buergo Ballester M., Crisci G.M., The Contribution of Earth Sciences to the Preservation of Underwater Archaeological Stone Materials: an Analytical Approach. *International Journal of Conservation Science*, 2015, 6 (3), 335-348.
- La Russa M. F., Ruffolo S. A., Ricca M., Rovetta N., Comite V., Barca D., "Archaeometric approach for the study of mortars from the underwater archaeological site of Baia (Naples) Italy: Preliminary results". *Periodico di Mineralogia*, 2015, 84 (3), 1-16.
- Mcnamara C.J. & Mitchell R., 2005. Microbial deterioration of historic stone. *Frontiers in Ecology and Environment*, 3, pp. 445-451.
- Naylor L.A., Coomber M.A., Viles H.A., 2011. Reconceptualising the role of organisms in the erosion of the rock coasts: A new model. *Geomorphology* 157-158 (2012), 17-30
- Naylor L.A., Viles H.A., 2002. A new technique for evaluating short-term rates of coastal bioerosion and bioprotection. *Geomorphology*, Vol 47, pp 31-44
- Neumann A.C., 1966. Observations on coastal erosion in Bermuda and measurements of the boring rate of the sponge *Cliona lampa*. *Limnology and Oceanography*. 11, 92-108.
- Ortega-Calvo J.J., Ariño X., Hernandez-Marine M. & Saiz-Jimenez C., 1995. Factors affecting the weathering and colonization of monuments by phototrophic microorganisms. *The Science of the Total Environment*, 167, 329-341.
- Petriaggi, R., Mancinelli, R., 2004. An experimental conservation treatment on the mosaic floor and perimeter walls of room n. 1 of the so-called "Villa con ingresso a Proitro" in the Underwater Archaeological Park of Baia, Naples. *Archaeol. Marit. Mediterr.* 1, 109-126.
- Petriaggi R., 2005. Nuove Esperienze di restauro conservativo nel Parco Sommerso di Baia. *Archeologia Maritima Mediterranea, An International Journal on Underwater Archaeology*.
- Petriaggi R., Davide B., 2007. Restaurare sott'acqua: cinque anni di sperimentazione del NIAS-ICR. *Bollettino ICR, Nuova serie N. 14*, 127-141.
- Pohl W. & Schneider J., 2002. Impact of endolithic biofilms on carbonate rock surfaces. In: Siegesmund, S., Weiss, T., Vollbrecht, A. (Eds.), *Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies*. Geological Society, London, pp. 177-194.
- Relini, 1977 Le metodologie per lo studio del fouling nell'indagine di alcuni ecosistemi marini. *Bollettino Zoologia, Atti del XLIV Convegno dell'Unione Zoologica Italiana*, 44, pp. 97-112.
- Relini G., 1987. The State of the Art in the Protection of Marine Structures from Biodeterioration. In: Houghton D.R., R.N. Smith & H.O.W. Eggin (eds.): *Biodeterioration 7*, Elsevier: 292-304.
- Relini G., Tixi F., Relini M., 1998. Settlement on concrete blocks immersed in the Ligurian Sea (N-W Mediterranean). *Int. Biodeter. Biodegr.*, 41: 57-65.
- Relini, 2003 Il Biofouling. *Biologia Marittima Mediterranea*, 10, pp. 285-326.
- Ricca M., La Russa M.F., Ruffolo S.A., Davide B., Barca D., Crisci G.M., Mosaic marble tesserae from the underwater archaeological site of Baia (Naples, Italy): determination of the provenance. *European Journal of Mineralogy*, 26, 2014, pp. 323-331.
- Ricca M., Belfiore C.M., Ruffolo S.A., Barca D., Alvarez De Buergo M., Crisci G.M. and La Russa M.F. Multi-analytical approach applied to the provenance study of marbles used as covering slabs in the archaeological submerged site of Baia (Naples, Italy): the Case of the "Villa con ingresso a proitro". *Applied Surface Science*, 2015, 357 (B), 1369-1379, doi:10.1016/j.apsusc.2015.10.002.
- Ricca M., Comite V., La Russa M. F. & Barca D. Diagnostic analysis of bricks from the underwater archaeological site of Baia (Naples, Italy): preliminary results. *Rend. Online Soc. Geol. It.*, 2016, 38, 85-88, doi: 10.3301/ROL.2016.24.
- Ricci S., Sacco Perasso C., Antonelli F. 2015. La Bioerosione Marina dei manufatti sommersi, tratto da "Area di biologia marina e delle acque interne", www.iscr.beniculturali.it
- Ricci S., 2004. La colonizzazione biologica di strutture archeologiche sommerse: I casi di Torre Astura e Baia. *Archaeologia Maritima Mediterranea, An International Journal on Underwater Archaeology*.
- Ricci, S., Priori, G.F., Bartolini, M., 2007. Il degrado biologico dei manufatti archeologici dell'Area Marina Protetta di Baia. *Boll. ICR Nuova ser.* 14, 116-126.
- Ricci, S., Davide, B., Bartolini, M., Priori, G.F., 2008a. Bioerosion of lapideous objects found in the underwater archaeological site of Baia (Naples). *Archaeol. Marit. Mediterr.* 6, 167e188.
- Ricci, S., Priori, G.F., Bartolini, M., 2008b. Bioerosione di pavimentazioni musive sommerse ad opera della spugna endolitica *Cliona celata*. *Boll. ICR Nuova ser.* 15, 7-8.
- Ricci, S., Davide, B., 2012. Some aspects of the bioerosion of stone artefact found underwater: significant casa studies (1e4). In: Williams, T., Gregory, D., Matthiensen, H. (Eds.), *Conservation and Management of Archaeological Sites, Special Issue: Preserving Archaeological Remains in Situ*, 14. Maney Publishing, Leeds, pp. 28-34.
- Ricci, S., Pietrini, A. M., Bartolini, M., Sacco Perasso, C., 2013. Role of the microboring marine organisms in the deterioration of archaeological submerged lapideous artifacts (Baia, Naples, Italy). *International Biodeterioration & Biodegradation*. 82, 199-206.
- Ricci S., Sacco Perasso C., Antonelli, F., Davide B., 2015. Marine Bivalves colonizing roman artefacts recovered in the Gulf of Puteoli and in the Blue Grotto in Capri (Naples, Italy): boring and nestling species. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 98, 89-100.
- Ruffolo S.A., La Russa M.F., Malagodi M., Oliviero Rossi C., Palermo A.M. & Crisci G.M., 2010. ZnO and ZnTiO<sub>2</sub> nanopowders for antimicrobial stone coating. *Applied Physics A*, 100, pp. 829-834.
- Ruffolo S.A., Macchia A., La Russa M.F., Mazza L., Urzi C., De Leo F., Barberio M., Crisci G.M., Marine antifouling for underwater archaeological sites: TiO<sub>2</sub> and Ag-Doped TiO<sub>2</sub>. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 2013, art. ID. 251647.
- Ruffolo S.A., Ricca M., Macchia A., La Russa M.F., Antifouling coatings for underwater archaeological stone materials. *Progress in Organic Coatings*. 2017, 104, 64-71.
- Sacco Perasso C., Ricci S., Davide Petriaggi B., Calcinai B., 2015. Marine bioerosion of lapideous archaeological artifacts found in the Grotta Azzurra (Capri, Naples, Italy): role of microbiota and boring Porifera. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 99: 146-156.
- Tomaselli L., Lamenti G., Bosco M. & Tiano P., 2000. Biodiversity of photosynthetic micro-organisms dwelling on stone monuments. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 46, pp. 251-258.
- Tribollet A. & Golubic S., 2005. Cross-shelf differences in the pattern and pace of bioerosion of experimental carbonate substrates exposed for 3 years on the northern Great Barrier Reef, Australia. *Coral Reefs*, 24, pp. 422-434.
- Viles H.A. 2013 *Microbioerosion and Bioconstruction*, University of Oxford, Oxford, Elsevier Inc. 12.17. pp.261-268.
- Viles H.A. 1995 Ecological perspectives on rock surface weathering: Towards a conceptual model, *Geomorphology*, 13, pp. 21-35.
- Volpe G., 1998. *Archeologia subacquea. Come opera l'archeologo sott'acqua*. VIII ciclo di lezioni sulla ricerca applicata in archeologia (Certosa di Pontignano, 1996). Ed. All'Insegna del Giglio, pp. 656.
- Walker J.J. & Pace N.R., 2007. Endolithic microbial ecosystems. *Annual Review of Microbiology*, 61, pp. 331-347.
- Warscheid, T. and Braams, J. 2000 Biodeterioration of Stone: A Review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46, 343-368.
- Wingender J., Neu T., Flemming H.C., 1999. What are bacterial extracellular polymer substances? In: Wingender J., Neu T., Flemming, H.C. (eds), *Bacterial extracellular polymer substances*. Springer, Heidelberg, Berlin: 1-19.