

Estudio arqueométrico y evaluación del deterioro de los materiales cerámicos de la fachada de la iglesia de Santa Maria del Carmine (Pavía, Italia)

Archaeometric investigation and evaluation of the decay of ceramic materials from the church of Santa Maria del Carmine (Pavia, Italy)

M. Setti^(*), A. Lanfranchi^(*), G. Cultrone^(**), L. Marinoni^(*)

Recepción/Received: 23-IX-10
Aceptación/Accepted: 10-I-11
Publicado online/Online publishing: 14-VII-11

RESUMEN

Se ha llevado a cabo un estudio arqueométrico de los materiales cerámicos de la fachada de la iglesia de Santa Maria del Carmine en Pavía (Italia). Se han obtenido valiosas informaciones sobre las temperaturas de cocción, la procedencia de las materias primas arcillosas y el tipo de hornos utilizados. Mineralógicamente, las cerámicas utilizadas en la iglesia son ricas en cuarzo, feldespato y filosilicatos y en algunas muestras se han detectado silicatos de calcio de neoformación. Las observaciones microtexturales han revelado la presencia de incipientes bordes de reacción, la sinterización de los filosilicatos y la parcial vitrificación de la matriz. Las cerámicas poseen una porosidad elevada (del 32 al 45%) y radio de poros comprendido entre 0,4 y 1,3 mm. El estudio de los diferentes tipos de deterioro muestreados en la fachada de la iglesia (pátinas verdes y negras y eflorescencias) ha revelado la presencia de yeso, whewellita, thenardita e moolooita.

Palabras clave: cerámica, petrografía, distribución de tamaño de poro, deterioro.

SUMMARY

We performed an archaeometric study of the ceramic materials from the façade of the church of Santa Maria del Carmine in Pavia (Italy). We obtained useful information about the firing temperatures, the provenance of raw materials and the type of oven used. The ceramics used in the façade are mineralogically rich in quartz, feldspar and phyllosilicates, and newly formed calcium silicate phases were detected in some samples. Microtextural observations revealed the presence of incipient reaction rims, phyllosilicate sintering and partial vitrification of the matrix. Ceramics show high porosity (32 to 45%) and pore sizes of between 0.4 and 1.3 µm. Our study of the different types of decay collected on the façade of the church (green and black patinas and efflorescences) revealed the presence of gypsum, whewellite, thenardite and moolooite.

Keywords: ceramic, petrography, pore size distribution, decay.

^(*) Università degli Studi di Pavia (Pavia, Italia).

^(**) Universidad de Granada (Granada, España).

1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se describe el estudio analítico de los materiales cerámicos de la fachada de la iglesia de Santa Maria del Carmine, famoso monumento medieval de Pavía (Italia) (Figura 1). Con finalidad arqueométrica se han investigado las características composicionales y propiedades físicas de las cerámicas, con el objetivo de averiguar la procedencia de las materias primas arcillosas y establecer las temperaturas de cocción a las que se sometieron las piezas crudas así como el tipo de horno utilizado. Este tipo de investigación es de suma importancia en los procesos de conservación porque los edificios históricos deberían ser restaurados utilizando materiales con propiedades similares a los originales. Si se utilizaran materiales diferentes de los originales se podría comprometer la durabilidad del monumento (1-5).

Los análisis mineralógicos y texturales de las cerámicas son fundamentales para estudiar los procesos de cocción y determinar la procedencia de las materias primas, que en muchos casos están relacionadas con las litologías aflorantes en las proximidades del edificio (5-11).

La porosidad y distribución del tamaño de poros son otros parámetros importantes en predecir la durabilidad de los materiales de construcción sometidos a ataques agresivos como los causados por la lluvia ácida, la cristalización de sales y las heladas (1, 4, 12, 13). En efecto, el volumen de los poros y la distribución de los mismos en el seno de un material determinan la capacidad de acumular fluidos y la posibilidad de que estos puedan circular, favoreciendo su deterioro. Además, variaciones en los valores de porosidad de un manufacto cerámico (debido a la composición, temperatura de cocción y posible deterioro) condicionan marcadamente su resistencia mecánica.

Otro propósito de este trabajo ha sido el de llevar a cabo una comparación entre los resultados petrofísicos de las cerámicas de la iglesia y los datos bibliográficos de monumentos construidos con materiales similares y procedentes de áreas cercanas a Pavía.

1. INTRODUCTION

In this work we describe the analytical investigation of ceramic materials from the façade of the Church of Santa Maria del Carmine, a famous mediaeval monument in Pavia (Italy) (Figure 1). To the archaeometric purpose we studied the compositional characteristics and physical properties of the ceramics in order to discover the provenance of the clayey raw materials and establish the temperatures at which the green ceramic bodies were fired and the type of oven used. This type of research is of paramount importance for conservation purposes, because historical buildings should be restored using materials with similar properties to the original materials. If materials of different properties are used, this could compromise the durability of the monument (1-5).

Mineralogical and textural analyses of the ceramics provide an insight into the firing processes and enable us to determine the provenance of the raw materials, which in many cases came from the outcrops in the vicinity of the building (5-11).

Porosity and pore-size distribution are other important parameters for predicting the durability of building materials subject to aggressive attacks by acid rain, salt crystallization and freeze-thaw cycles (1, 4, 12, 13). In fact, the pore volume and the pore size distribution of a material determine its fluid storage capacity and the rate at which fluids flow through it, both factors that enhance its decay. In addition, variations in the porosity values of a ceramic product (due to its composition, firing and possible deterioration) have marked effects on its mechanical resistance.

Another purpose of this study was to compare the petrophysical results for the ceramics from the church and the bibliographic data for monuments built with similar materials from areas around Pavia.



Figura 1. Fachada de la iglesia. Los círculos blancos indican las áreas donde se han recogido las muestras.
Figure 1. Façade of the church. White circles indicate the areas where samples were collected.

1.1. Historia de la iglesia de Santa Maria del Carmine

La iglesia de Santa Maria del Carmine está ubicada en el centro histórico de Pavía, en el norte de Italia, y está considerada como uno de los mejores ejemplos de arquitectura gótico-lombarda. Este monumento fue comisionado por el Orden de los Carmelitas (14) y comenzó a construirse en el año 1374 por Gian Galeazzo Visconti, duque de Milán, sobre la base de un proyecto atribuido a Bernardo da Venezia. La construcción sufrió varias interrupciones pero se mantuvo su planta original en forma de cruz egipcia (o cruz en forma de Tau), de acuerdo con la icnografía del siglo XIV, y finalmente fue acabada con la realización de la fachada y el pavimento interno en 1490 (15).

Al igual que la mayoría de las iglesias de Pavía, la de Santa Maria del Carmine muestra el ábside orientado hacia el este y la fachada hacia el oeste, de manera que esta última queda totalmente iluminada durante el atardecer.

La fachada es de ladrillos macizos unidos entre sí por delgadas capas de morteros de cal. La fachada es románica y la parte central, que corresponde a la nave central, es considerablemente más alta respecto a las dos naves laterales.

La fachada está dividida en cinco sectores verticales por seis imponentes contrafuertes que van reduciendo su tamaño hasta convertirse en pináculos al alcanzar la techumbre. Un séptimo pináculo está colocado en medio a la máxima altura de la fachada, contribuyendo al aparente ímpetu ascendiente de la misma.

La iglesia posee una entrada por cada una de las tres naves. Por encima de las portadas hay cuatro grandes bóforas. La fachada está dominada por un gran rosetón embellecido por un marco de terracota minuciosamente labrado. En este marco se disponen veintiún rostros de pequeños ángeles, colocados en medio de sus alas.

Cuando miramos la iglesia quedamos impresionados por el intenso y brillante color rojo de los ladrillos. De hecho, los ladrillos representaban el único material de construcción disponible en aquel tiempo en los alrededores de Pavía. En los años, y después de diversos intentos fallidos, se había alcanzado una técnica de elaboración y cocción que era capaz de conferir un aspecto homogéneo, compacto y lúcido. Esta técnica, que puede observarse en la fachada de la iglesia, era conocida con el nombre "di parata", porque se asemejaba a la elegancia de la gente "en el desfile".

Según Gianani (15), la Orden de los Carmelitas fabricó los ladrillos y terracotas de la iglesia en hornos locales, probablemente en uno antiguo y renovado, del siglo V d.C. y localizado a pocos kilómetros al sur de Pavía.

1.1. History of the church of Santa Maria del Carmine

The church of Santa Maria del Carmine is located in the historic center of Pavia, in northern Italy, and is considered as one of the best examples of Lombard-Gothic architecture. This monument was commissioned by the Carmelite Order (14) and was commenced in 1374 by Gian Galeazzo Visconti, the Duke of Milan, based on a project attributed to Bernardo da Venezia. Although construction was interrupted on several occasions, the original Egyptian-cross plan (or Tau cross) was maintained, according to the 14th century ichnography, and was finally finished with the completion of the façade and the internal paving in 1490 (15).

Like most churches in Pavia, in Santa Maria del Carmine the apse faces east and the facade west, which means that the latter is lit up by the sunset.

The façade is made of bricks that are joined together by thin layers of lime mortar. The façade is typical Romanesque with the central part, corresponding to the nave, considerably higher than the two aisles.

The façade is divided into five vertical parts by six large buttresses, which become more slender as they get higher and are topped by pinnacles on the roof. A seventh pinnacle is located in the middle at the highest point on the façade, so contributing to its apparent upward impetus.

The church has one entrance for each of the three naves. Over the doorways there are four large mullioned windows. The façade is dominated by a great rose-window embellished by a meticulously carved terracotta frame. Inside the frame there are twenty-one faces of angels, which are framed by their wings.

Those who observe the church are impressed by the intense, bright red colour of the bricks. Bricks were in fact the only building materials available in the Pavia area at that time. Over the years, and after several failed attempts, a manufacturing and firing technique was developed which resulted in a homogeneous, compact and bright appearance. This technique, which can be observed on the façade of the church, was known as "di parata", because it echoed the smart appearance of people "on parade".

According to Gianani (15), the Carmelite Order manufactured the bricks and the terracotta for the church in local kilns, most likely in an old, renowned kiln that dated back to the 5th Century A.D. and was located a few kilometres south of Pavia.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales cerámicos han sido muestreados en la fachada durante un reciente trabajo de restauración de la iglesia. El muestreo se ha llevado a cabo teniendo en cuenta los siguientes tipos de materiales y su grado de deterioro (Figura 1):

- ladrillos;
- ángeles alrededor del rosetón;
- marco por debajo de los ángeles;
- molduras cerca de los pináculos;
- terracotas sobre las portadas;
- productos de deterioro en la fachada.

Teniendo en cuenta la importancia del monumento y para ocasionar el menor daño posible, ha sido posible muestrear solo un reducido número de muestras (diecinueve) y de pequeño tamaño.

Las muestras, excepto los productos de deterioro, han sido divididas en tres grupos en base a la tipología y su ubicación en la fachada:

Grupo A: muestras E1, E2, E4, E5, E6, E7, E8, E9, E10, E11, E13, E20 y E23. Han sido recogidas de los elementos decorativos del rosetón (ángeles y marco).

Grupo B: muestras E16, E17 y E18. Proviene de los ladrillos.

Grupo C: muestras E14, E22 y E24. Proviene de otros elementos decorativos de la fachada (sobre la portada de la derecha y cerca del pináculo de la izquierda).

El color de la mayoría de las muestras, determinado por comparación con las fichas del Sistema Munsell de Color (16), era marrón claro YR 5/6.

El estudio mineralógico de las diecinueve muestras se ha llevado a cabo utilizando un difractómetro de rayos X (DRX) Philips PW 1800 con radiación de emisión $\text{CuK}\alpha$ (50 kV, 30 mA) y una velocidad de goniómetro de $1^\circ 2\theta/\text{min}$. El análisis semicuantitativo de las fases minerales se ha efectuado utilizando los poderes reflectantes de cada fase determinados experimentalmente, de acuerdo con los métodos propuestos por Culliti (17) y Rodríguez Gallego *et al.* (18).

Para la determinación de los elementos mayoritarios, se ha efectuado un análisis por fluorescencia de rayos X (FRX, S4 Pioneer, Bruker AXS). Únicamente dos muestras (E4 y E23) fueron utilizadas para este análisis ya que eran las únicas con una cantidad de material suficiente (aproximadamente 5 g).

2. MATERIALS AND METHODS

Ceramic samples were collected from the façade during a recent restoration of the church. Sampling was performed considering the following types of materials and their degree of decay (Figure 1):

- bricks;
- angels from around the rose-window;
- frame below the angels;
- moulding near the pinnacles;
- terracotta above the doorways;
- decay products on the façade.

In view of the importance of the monument and in order to cause as little damage as possible, only a very limited number (nineteen) of small samples were collected.

Samples, except the decay products, were divided into three groups on the basis of their typology and their location on the façade:

Group A: samples E1, E2, E4, E5, E6, E7, E8, E9, E10, E11, E13, E20 and E23. Collected from decorative elements from the great rose-window (angels and frame).

Group B: samples E16, E17 and E18. From bricks.

Group C: samples E14, E22 and E24. Taken from other decorative elements on the façade (above the right doorway and near the left pinnacle).

The colour of most of the samples, determined by comparison with Munsell Colour System charts (16), was Light Brown YR 5/6.

*Mineralogical study of nineteen samples were carried out using a Philips PW 1800 X ray diffractometer (XRD) with $\text{CuK}\alpha$ emission radiation (50 kV, 30 mA) and a goniometer rate of $1^\circ 2\theta/\text{min}$. Semiquantitative analysis of mineral phases was performed using experimentally determined reflectance power of each phase, according to the methods proposed by Culliti (17) and Rodríguez Gallego *et al.* (18).*

X ray fluorescence (XRF, S4 Pioneer, Bruker AXS) analysis was carried out to determine the major constituent elements. Only two samples (E4 and E23) were used for this analysis, because they were the only ones with sufficient amounts of material (about 5 g).

La textura y microtextura de las muestras ha sido determinada por medio de las microscopías óptica y electrónica. En el primer caso, se ha utilizado un microscopio óptico polarizado (MOP) Olympus BX-60 equipado con una unidad de microfotografía digital (Olympus DP-10). En el segundo caso, se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (FESEM) Leo Gemini 1530 equipado con microanálisis Oxford INCA 200. Se han utilizado láminas delgado-pulidas metalizadas con C.

La distribución de tamaño de los poros y el volumen poroso han sido determinados por porosimetría de intrusión de mercurio (PIM). Fragmentos de cerámicas de aproximadamente 2 cm³ fueron secados en estufas durante 24 h a 100 °C y luego analizados mediante un equipo Micromeritics AutoPore III 9410.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Mineralogía y textura de las cerámicas

La Tabla 1 muestra la composición mineralógica de las cerámicas obtenida por DRX. Las cerámicas están compuestas por cantidades variables de cuarzo, feldspatos alcalinos, plagioclasa, mica y menores cantidades de anfíbol, clorita, yeso, diópsido, gehlenita, hematites y calcita. Cabe indicar que el yeso dificulta la correcta identificación de la gehlenita porque el pico principal de la gehlenita (a 2,85 Å) queda enmascarado por la reflexión (200) del yeso. En todas las muestras se han detectado cantidades significativas, pero variables, de fases amorfas.

La MOP ha permitido investigar la textura y composición de la matriz así como la naturaleza del degreasante (19). Las cerámicas presentan generalmente una matriz de grano fino en la que destacan los fragmentos de degreasante por su mayor tamaño. Estos fragmentos están compuesto por cuarzo, mica (biotita y moscovita), feldspatos alcalinos, y en menor medida por plagioclasa y anfíbol (hornblenda). Como degreasante se han utilizado también fragmentos de chamota. Las micas mantienen, en algunos casos, su hábito y propiedades ópticas mientras que en otros están exfoliadas según los planos basales debido a la dedioxilación (20) y disminuyen su birrefringencia. La calcita aparece únicamente como cristales esparíticos y se localizan en los poros de las cerámicas lo que revela su origen secundario. La matriz se compone de pequeñas láminas de mica, otros silicatos y la componente amorfa que se ha formado durante la cocción. El predominante color rojo de la matriz se debe a parte del hierro presente en la materia prima que se ha transformado en hematites durante la cocción. No ha sido posible verificar la presencia de diópsido o gehlenita (previamente detectados por DRX), debido a sus

The texture and the microtexture of the samples were determined by means of optical and electron microscopy. In the first case, an Olympus BX-60 polarized optical microscope (POM) equipped with a digital microphotography unit (Olympus DP-10) was used. In the second case, a Leo Gemini 1530 field emission scanning electron microscope (FESEM) equipped with Oxford INCA 200 microanalysis was used. Polished thin sections coated with C were used.

The distribution of pore sizes and the pore volume were determined by mercury intrusion porosimetry (MIP). Ceramic chips of about 2 cm³ were oven-dried for 24 h at 100 °C and subsequently analyzed using a Micromeritics AutoPore III 9410 apparatus.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Mineralogy and texture of ceramics

Table 1 shows the mineralogical composition of the ceramics obtained by means of XRD. The ceramics are composed of variable amounts of quartz, alkali feldspars, plagioclase, mica and lesser amounts of amphibole, chlorite, gypsum, diopside, gehlenite, hematite and calcite. It is important to point out that gypsum hinders the correct identification of gehlenite, because the main peak for gehlenite (at 2.85 Å) is masked by the (200) reflection of gypsum. Significant, albeit varying, amounts of amorphous phases were detected in all the samples.

POM enabled us to investigate the texture and composition of the matrix as well as the nature of the temper (19). Ceramics generally show a fine-grain matrix in which grains of temper stand out because they are larger. These grains are made up of quartz, mica (biotite and muscovite), alkali feldspar and, at a subordinate level, plagioclase and amphibole (hornblende). Chamotte fragments were also used as temper. In some cases micas maintain their shape and their optical properties, while in others they appear exfoliated along basal planes due to dehydroxylation (20) and their birefringence falls. Calcite only appears in the form of sparitic crystals located in the pores of the ceramics, so revealing its secondary origin. The matrix is composed of small mica laminae, other silicates and the amorphous component formed during firing. The predominant red colour of the matrix is due to the fact that part of the iron in the raw material is transformed into hematite during firing. It was impossible to verify the presence of diopside or gehlenite (previously detected by XRD), because the particles were too small. Reaction rims have developed on some of the silicate grains. These help us to

dimensiones muy pequeñas. Algunos de los granos de silicatos muestran el desarrollo de bordes de reacción que ayudan a determinar el grado de cocción de las muestras. Las cerámicas son composicional y texturalmente bastante homogéneas aunque pueden observarse algunas diferencias en la distribución del tamaño de partículas, porosidad y proporción matriz/degrasante entre ladrillos y terracotas. En general, la porosidad, evaluada mediante MOP, está comprendida entre 10 y 30%, el degreasante entre 20 y 30% y que la matriz representa el 40-60% de las muestras. Los granos del degreasante suelen mostrar una clasificación de moderada a buena.

En cuanto a los análisis de FRX, las dos muestras (E4 y E23) representadas en el diagrama ACS (Al_2O_3 -CaO-SiO₂, Figura 2) se encuentran en el campo pobre en calcio (20), siendo la muestra E23 un poco más rica en CaO

determine the degree of firing of the samples. Ceramics are compositionally and texturally rather homogeneous, even if some differences can be observed between bricks and terracotta in terms of particle size distributions, porosity and matrix/temper ratio. In general, the porosity, measured using POM, accounts for between 10 and 30%, the temper between 20 and 30%, and the matrix makes up 40-60% of the samples. The grains of the temper usually show moderate-to-good sorting.

As regards XRF analyses, the two samples (E4 and E23) plotted in the ACS diagram (Al_2O_3 -CaO-SiO₂, Figure 2) fall within the calcium-poor field (20) with sample E23 being slightly richer in CaO than E4. CaO content is less

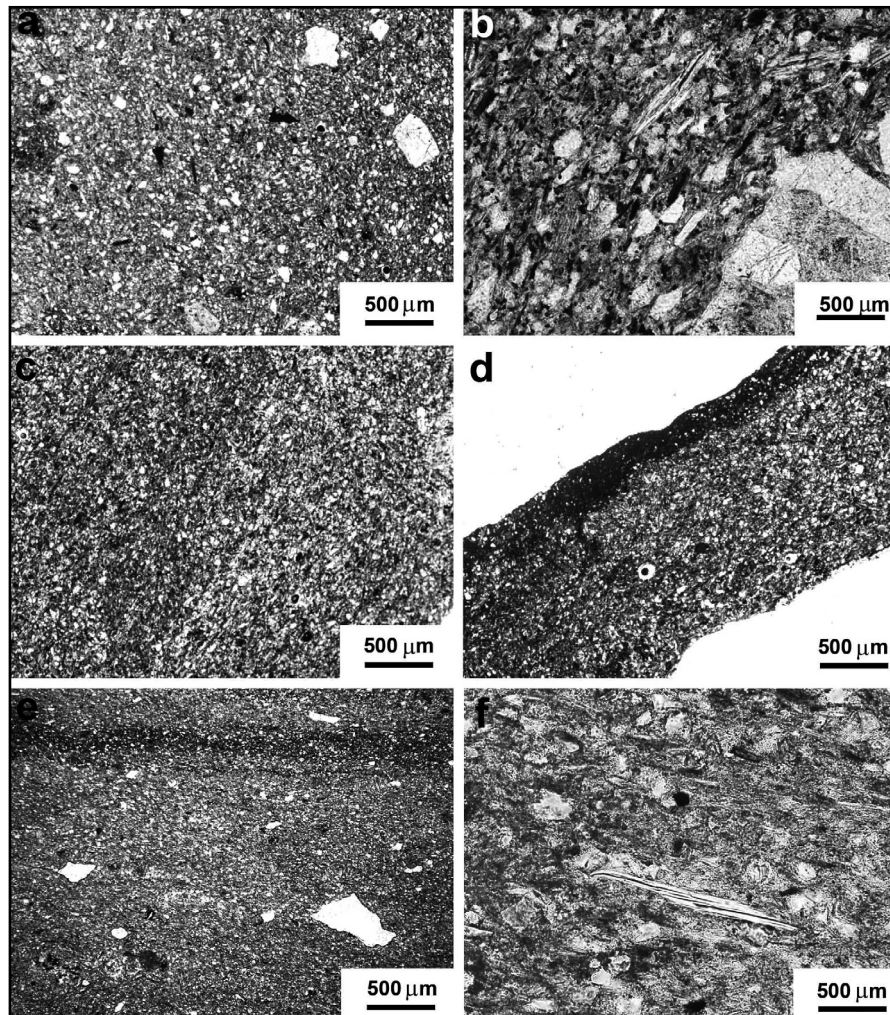


Figura 2. Imágenes al microscopio óptico (Nícoles paralelos) de las muestras cerámicas que pertenecen a los Grupos A (imágenes a y b), B (imágenes c y d) y C (imágenes e y f). a) muestra E6 con una matriz rojiza homogénea; b) relictos de cristales de mica en la muestra E8; c) granos de pequeño tamaño en la matriz de la muestra E16; d) presencia de una capa superficial oscura (barniz) en la muestra E17; e) textura homogénea en la muestra E24; f) cristales de mica orientados en la muestra E24.

Figure 2. Optical microscopy images (parallel Nicols) of ceramic samples from Groups A (images a and b), B (images c and d) and C (images e and f). a) sample E6 with homogeneous reddish matrix; b) relicts of mica crystals in sample E8; c) small grains of the matrix in sample E16; d) presence of a superficial dark layer (varnish) on sample E17; e) homogeneous texture in sample E24; f) oriented mica crystals in sample E24.

que E4. El contenido en CaO es menor del 9% y una parte es de origen secundaria. Los análisis por DRX y MOP han puesto de manifiesto que estas dos muestras contienen yeso, y en la muestra E23 se aprecian también trazas de calcita. Si extrapolamos los resultados de FRX a todas las muestras estudiadas, se puede sugerir que las materias primas utilizadas en la producción de las cerámicas contenían bajas cantidades de carbonatos. En efecto, la relativa escasez de estos minerales en las materias primas explica porque se ha desarrollado una cantidad muy baja de silicatos de calcio (diópsido y gehlenita) durante la cocción.

3.2. Descripción de las temperaturas de cocción y diferencias entre los grupos de cerámicas

En cuanto al origen de los minerales identificados por DRX (Tabla 1), cuarzo, feldespato alcalino, clorita, anfíbol y mica son constituyentes primarios de la materia prima arcillosa (21-23), mientras que diópsido, gehlenita, hematites y fases amorfas proceden de las transformaciones que tuvieron lugar durante la cocción de las cerámicas (9, 11, 21, 24-27). La mineralogía ha proporcionado informaciones útiles sobre las temperaturas de cocción. Los minerales arcillosos que estaban presentes en la masa original se transformaron durante la cocción,

than 9% and part of it is of secondary origin. XRD and POM analyses highlighted that these two samples contain gypsum, and in sample E23 traces of calcite were also detected. If we extrapolate the XRF results to all the samples, it appears that the raw materials used to produce ceramics had a low carbonate content. In fact, the relative scarcity of these minerals in the raw materials explains why only very small amounts of calcium silicates (diopside and gehlenite) were produced during firing.

3.2. Description of firing temperatures and differences between the groups of ceramics

As regards the origin of the minerals identified by XRD (Table 1), quartz, alkali-feldspar, chlorite, amphibole and mica are primary constituents of the clayey raw material (21-23), while diopside, gehlenite, hematite and amorphous phases were produced by the transformations which took place during firing (9, 11, 21, 24-27). The mineralogy has provided useful information on the firing temperatures. Clay minerals present in the original paste were completely transformed by the firing, because they are unstable at temperatures of over 500-550 °C (28).

Tabla 1 / Table 1

Análisis semicuantitativo por DRX de las muestras cerámicas que están divididas en los Grupos A, B y C definidos en el texto.
 XRD semiquantitative analysis of ceramic samples which are divided into Groups A, B and C as defined in the text.

		Chl clorita / chlorite	Gp yeso / gypsum	M mica / mica	Qz cuarzo / quartz	Afs feldespato alcalino / alkali- feldspar	Pl plagioclasa / plagioclase	Cal calcita / calcite	Di diópsido / diopside	Gh gehlenita / gehlenite	Amp anfíbol / amphibole	Hem hematites / hematite	Am amorfo / amorphous
A	E1	(*)	**	***	**	*	**	---	---	---	(*)	*	**
	E2	---	---	(*)	***	**	(*)	---	---	*	---	*	***
	E4	*	(*)	**	**	*	*	---	(*)	*	(*)	(*)	***
	E5	---	*	**	**	***	*	---	---	---	(*)	(*)	**
	E6	---	(*)	**	**	*	*	---	---	*	(*)	*	***
	E7	*	---	**	**	**	**	---	---	---	*	(*)	**
	E8	---	---	**	**	**	*	---	*	---	*	(*)	**
	E9	---	---	**	***	**	*	---	*	---	*	*	***
	E10	---	---	**	**	*	*	---	---	---	(*)	*	***
	E11	---	---	**	**	*	***	---	*	---	*	(*)	**
	E13	---	(*)	***	***	**	*	(*)	---	---	(*)	(*)	*
E20	*	(*)	**	**	**	**	---	---	---	(*)	(*)	**	
E23	**	*	**	**	(*)	(*)	**	---	(*)	(*)	(*)	**	
B	E16	---	---	**	**	**	*	---	*	---	*	*	***
	E17	---	(*)	*	**	*	*	---	---	---	(*)	*	***
	E18	---	*	*	**	**	(*)	---	*	---	(*)	*	***
C	E14	---	**	**	**	(*)	(*)	(*)	---	---	---	**	***
	E22	---	*	*	**	*	(*)	(*)	**	*	---	*	***
	E24	---	(*)	**	**	*	*	(*)	*	---	---	(*)	***

(*) trazas / traces, * escaso / scarce, ** abundante / abundant, *** muy abundante / very abundant.

porque son inestables a temperaturas por encima de 500-550 °C (28). La mica empieza a reducir su birrefringencia y desaparece a temperaturas superiores a los 900 °C (29). Dado que este mineral está siempre presente en las diecinueve muestras estudiadas, ninguna de las piezas fue cocida por encima de esta temperatura. La presencia de gehlenita sugiere que las cerámicas fueron cocidas a temperaturas mayores de 800 °C porque este silicato de aluminio empieza a aparecer por encima de los 900 °C de acuerdo con la reacción: metakaolín + calcita → gehlenita. El diópsido aparece alrededor de los 850 °C y es estable a temperaturas por encima de 1000 °C (24). La asociación de diópsido y gehlenita más mica indica que el intervalo de temperaturas de cocción de nuestras cerámicas estaba comprendido entre 800 y 900 °C y que nunca se alcanzaron los 1000 °C. Finalmente, dado que la calcita, dependiendo de su tamaño de grano y del área específica superficial, generalmente desaparece en torno a los 800 °C (30), y teniendo en cuenta la morfología encontrada en nuestras muestras por MOP, este mineral es un producto de precipitación de los morteros adyacentes.

Los estudios por DRX y MOP han permitido diferenciar los tres grupos de cerámicas (A, B y C) en base a las siguientes observaciones:

Grupo A: este grupo incluye los ángeles y el marco alrededor del rosetón. Se caracteriza por una textura bastante homogénea con abundante matriz de color rojizo y tamaño medio-fino. La porosidad alcanza el 20%. El degreasante está moderadamente clasificado y compuesto por cuarzo, feldespato alcalino, mica y menores cantidades de plagioclasa y hornblenda. Granos de grandes dimensiones son bastantes raros. Los bordes de grano varían de angular a subangular (Figura 3a). Las láminas de micas están uniformemente distribuidas en la matriz (Figura 3b) donde se observan pequeños cristales de otros silicatos, así como pequeñas manchas rojizas homogéneamente distribuidas que indican la presencia de óxidos-hidróxidos de Fe.

Grupo B: el grupo B incluye los ladrillos de la fachada. Difieren de las cerámicas del grupo anterior por un mayor contenido en degreasante que está bien clasificado con bordes subangulares y compuesto principalmente por cuarzo, feldespato alcalino, mica y poca hornblenda (Figura 3c). Los granos de silicatos muestran bordes de reacción y las láminas de mica aparecen uniformemente distribuidas. La matriz es fuertemente rojiza y compuesta por pequeños cristales de mica, silicatos y hematites. La porosidad varía entre el 15 y el 30%. El alto contenido en degreasante indica una diferente producción, dado que estos tipos de materiales no fueron elaborados con propósitos decorativos. El mayor contenido en diópsido y fases amorfas y menor contenido en mica respecto a las

The birefringence of mica begins to fall and the mica disappears completely at temperatures of over 900 °C (29). As this mineral is present in all nineteen samples, this means that none of the pieces were fired at temperatures above this mark. The presence of gehlenite suggests that the ceramics were fired at temperatures higher than 800 °C, because this aluminium silicate begins to appear above 900 °C following the reaction: metakaolin + calcite → gehlenite. Diopside appears around 850 °C and it is stable at temperatures of over 1000 °C (24). The combined presence of diopside, gehlenite and micas indicates that the range of firing temperatures of our ceramics was between 800° and 900 °C and never reached 1000 °C. Finally, as calcite, depending on its grain size and specific surface area, usually disappears at around 800 °C (30), and taking into account the morphology observed in our samples by POM, this mineral is a product of precipitation from adjacent lime mortars.

XRD and POM investigations allowed us to differentiate between the three groups of ceramic (A, B and C) on the basis of the following observations:

Group A: This group includes the angels and the frame around the big rose-window. It is characterized by a rather homogeneous texture with abundant, reddish, medium-fine matrix. Porosity reaches 20%. The temper is moderately sorted and made up of quartz, alkali feldspar, mica and lesser amounts of plagioclase and hornblende. Large grains are very rare. The edges of the grains vary from angular to sub-angular (Figure 3a). Mica laminas are randomly distributed in the matrix (Figure 3b) where small crystals of other silicates are present, as well as small, homogeneously dispersed, reddish spots which indicate the presence of Fe oxide-hydroxides.

Group B: Group B includes the bricks from the façade. They differ from the ceramics in the previous group because they have a higher temper content, which is well sorted with sub-angular edges and mostly made up of quartz, alkali-feldspar, mica and a little hornblende (Figure 3c). The silicate grains show reaction rims and mica laminas appear randomly distributed. The matrix has a strong red colour and is made up of small crystals of mica, silicates and hematite. Porosity varies between 15 and 30%. The higher temper content indicates a different manufacturing process, as these types of materials were not moulded for decoration purposes. The higher diopside and amorphous-phase content and the lower mica content compared to samples from Group

muestras del Grupo A, sugiere que la materia prima del Grupo B fue cocida a temperaturas más altas. La muestra E17 es particularmente interesante porque contiene una capa superficial de barniz rojo. Esta capa, rica en óxidos de hierro, penetró de manera discontinua en el ladrillo y fue probablemente aplicada para conferir una coloración roja más intensa a la pieza (Figura 3d).

Grupo C: este grupo incluye elementos decorativos parecidos a los del Grupo A. Se caracterizan por tener una textura muy homogénea y fina en la cual la matriz (65-80%) es mucho más abundante que el degreasante (Figura 3e). A diferencia del Grupo A, la matriz es más fina y los granos

A, suggests that the raw material used in Group B samples was fired at higher temperatures. Sample E17 is particularly interesting as it contains a superficial layer of red varnish. This layer, rich in iron oxides, penetrated inside the brick discontinuously and was probably applied to give the piece a more intense, red colour (Figure 3d).

Group C: This group includes decorative elements similar to those in Group A. They are characterized by a very homogeneous and fine texture in which the amount of matrix (65-80%) is much higher than that of temper (Figure 3e). Unlike Group A, the matrix is finer and the

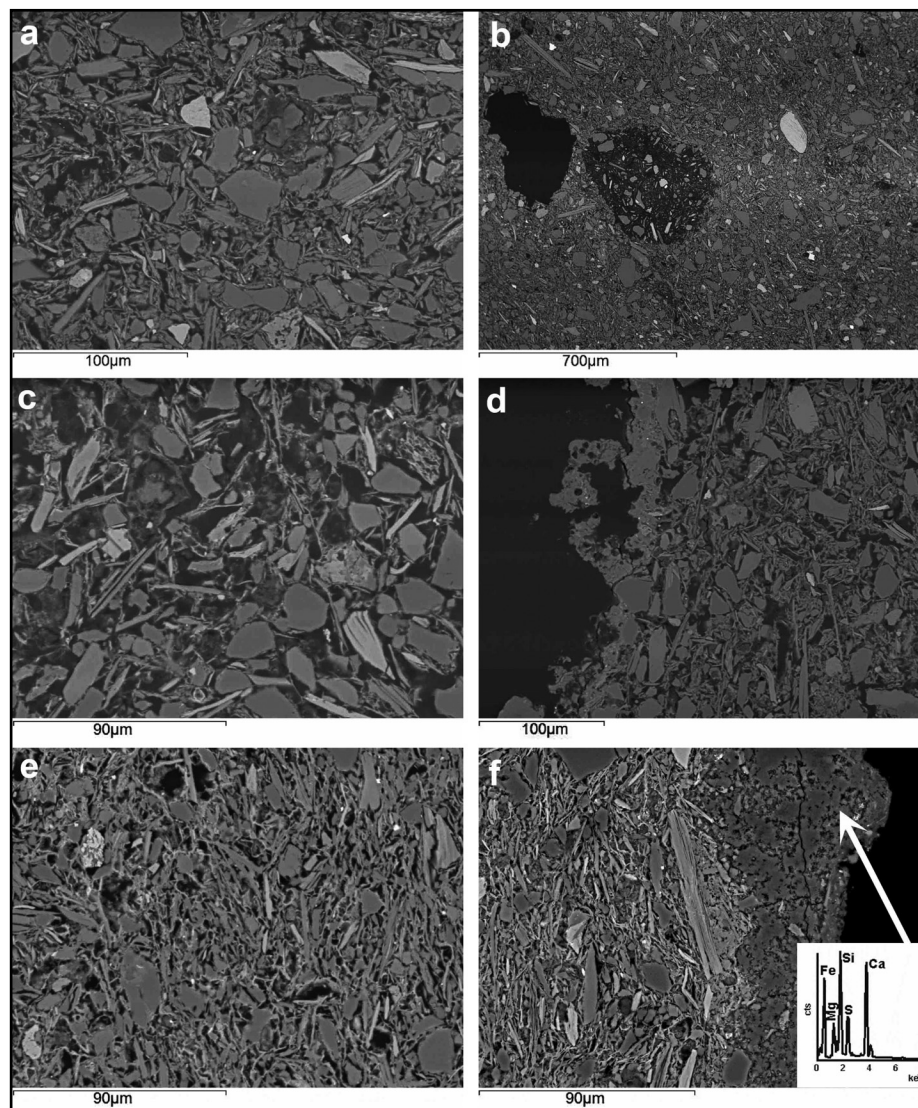


Figura 3. Imágenes al FESEM de las muestras cerámicas que pertenecen a los Grupos A (imágenes a y b), B (imágenes c y d) y C (imágenes e y f). a) muestra E9 con baja sinterización de la matriz; b) fragmento de chamota en la muestra E7; c) incipiente sinterización en la muestra E18; d) imagen detallada de la muestra anterior con un relicto de pintura sobre la superficie; e) fragmento de terracota bien preservada (muestra E22) con alto un grado de sinterización; f) sales sobre la superficie de la muestra E22 y espectro EDS.
Figure 3. FESEM images of ceramic samples from Groups A (images a and b), B (images c and d) and C (images e and f). a) sample E9 with low sintering of the matrix; b) fragment of chamotte in sample E7; c) incipient sintering in sample E18; d) detailed image of the previous sample with a relict of paint on the surface; e) fragment of well preserved terracotta (sample E22) with high degree of sintering; f) salts on the surface of sample E22 and EDS spectrum.

de degreasante son generalmente de tamaño más pequeño. En la matriz se pueden también observar pequeños cristales de mica orientados (Figura 3f). La porosidad varía entre el 10 y el 30%. Teniendo en cuenta la mineralogía, la temperatura de cocción parece ser un poco más baja de las muestras del Grupo B y similar a las del Grupo A.

Debido a su homogeneidad, parece que las materias primas utilizadas para fabricar las cerámicas fueron preparadas con esmero. Se ha observado también que las cerámicas utilizadas para los elementos decorativos (Grupos A y C) fueron preparadas con materias primas más seleccionadas que las utilizadas para los ladrillos del Grupo B.

Dos muestras, E2 y E23, parecen algo diferentes de las demás. La muestra E2, que es un fragmento de ángel, se caracteriza por una textura heterogénea, con una matriz parcialmente amorfa, de color rojo y degreasante mal clasificado compuesto por granos de dimensiones mayores que los de todos los otros elementos decorativos. Suponemos que este ángel sea una sustitución de una pieza original. La muestra E23, que es un fragmento de terracota, destaca por su elevado grado de deterioro y presenta el más alto contenido en calcita de origen secundario.

3.3. Estudio microtextural de las cerámicas

Las observaciones al FESEM han permitido investigar diferentes aspectos microtexturales de las cerámicas como el tamaño y forma de los poros, el grado de sinterización, la presencia de bordes de reacción y de puentes intergranulares (31).

Grupo A: Las cerámicas de este grupo muestran una textura bastante homogénea. Los cristales tienen morfologías angulares o subangulares y no se observan bordes de reacción (Figura 4a). La porosidad intergranular es elevada y el grado de sinterización es bajo. Estos datos indican una temperatura de cocción relativamente baja. Las observaciones al FESEM han permitido identificar además fragmentos de chamota añadidos a la materia prima como degreasante (Figura 4b).

Grupo B: Los materiales cerámicos de este grupo muestran una textura bastante homogénea. Ocasionalmente se han observado puentes intergranulares que indican una incipiente sinterización (Figura 4c). Los bordes de granos son generalmente subangulares o redondeados.

En la superficie de la muestra E18 se ha reconocido un relicto, de 20-30 μm de grosor, de un originario nivel de barniz parecido al de la muestra E17 (Figura 4d). Suponemos que esta pintura fue aplicada sobre la superficie de los ladrillos antes de su cocción, para obtener una superficie lisa y para resaltar la intensidad del color rojo.

grains of temper are generally lower in size. Small, oriented mica crystals can be seen in the matrix (Figure 3f). Porosity varies between 10 and 30%. On the basis of the mineralogy, the firing temperature would seem to have been a little lower than the samples in Group B and similar to those in Group A.

The homogeneous nature of the raw materials used to mould the ceramics suggests that they were prepared with care. We also noted that the ceramics used for decorative elements (Groups A and C) were prepared with more selected raw materials than those used for the bricks in Group B.

Two samples, E2 and E23, have a strikingly different appearance from the others. Sample E2, which is a fragment of an angel, has a heterogeneous texture, with an amorphous, red matrix and a scarcely sorted temper made up of grains that are larger than those found in all the other decorative elements. We therefore suppose that this angel is a replacement of the original piece. Sample E23, which is a fragment of terracotta, stands out for its strong degree of decay and has the highest amount of calcite of secondary origin.

3.3. Microtextural study of ceramics

We used FESEM observation to investigate various microstructural aspects of the ceramics, such as the size and shape of the pores, the degree of sintering, the presence of reaction rims and intergranular bridges (31).

Group A: The ceramics in this group had a rather homogeneous texture. The crystals are angular or subangular in shape and no reaction rims are observed (Figure 4a). Intergranular porosity is high and there is a low degree of sintering. These features indicate a relatively low firing temperature. FESEM observation also allowed us to identify chamotte fragments added to the raw materials as temper (Figure 4b).

Group B: Ceramic materials from this group show a rather homogeneous texture. Intergranular bridges, indicating incipient sintering, are sometimes observed (Figure 4c). The grain rims are generally subangular or rounded.

The remains of an original layer of varnish, 20-30 μm thick, can be seen on the surface of sample E18 which is similar to that of sample E17 (Figure 4d). We imagine that the paint was applied to the surface of the bricks before they were fired, in order to obtain a smooth surface and enhance the intense, red colour.

Grupo C: Las muestras de este grupo presentan una textura muy homogénea. Los bordes de granos tienen forma subangular y están frecuentemente conectados por puentes intergranulares. El grado de sinterización es generalmente bastante alto (Figura 4e). En particular, en la muestra E22 no ha sido posible obtener fórmulas estequiométricas exactas de las fases minerales porque han sufrido, parcial o totalmente, sinterización.

En el borde de la muestra E22 se observa una capa de yeso así como sugiere el microanálisis (Figura 4f y espectro EDS).

Group C: Samples from this group have a very homogeneous texture. The edges of the grains are subangular and frequently connected by intergranular bridges. There is a generally high degree of sintering (Figure 4e). In particular, in sample E22 it was impossible to obtain precise stoichiometric formulas for mineral phases because they had been either totally or partially sintered.

A layer of gypsum is observed on the edge of sample E22, as suggested by microanalysis (Figure 4f and EDX spectrum).

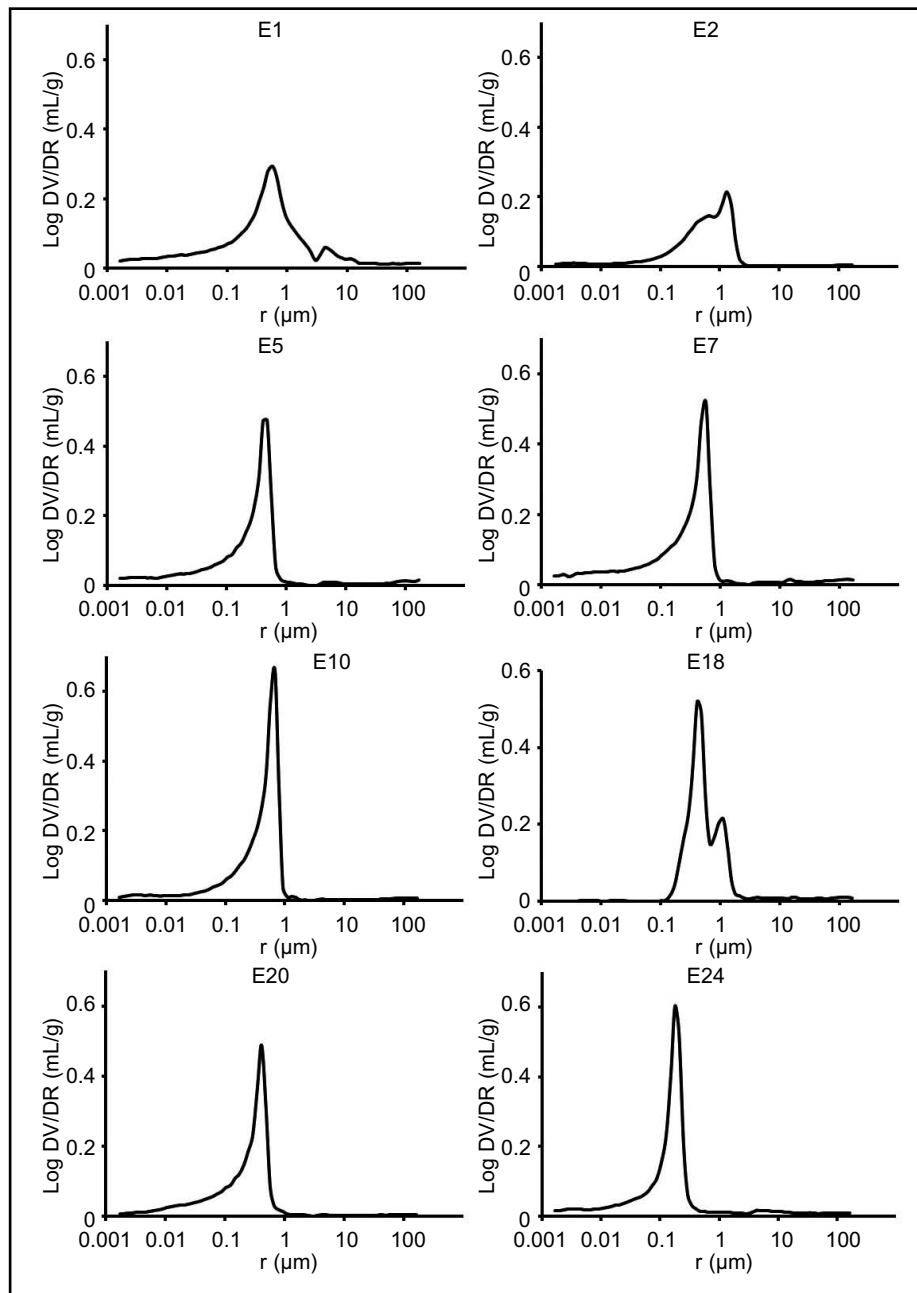


Figura 4. Curvas de distribución de tamaño de poro por PIM de las muestras cerámicas. Volumen intruido (en mL/g) versus radio de poro (en mm).
Figure 4. MIP Pore size distribution curves for ceramic samples. Intruded volume (in mL/g) versus pore radius (in mm).

3.4. Caracterización del sistema poroso

Los análisis de PIM se han llevado a cabo sobre ocho muestras seleccionadas en base a las diferentes tipologías de cerámica, el grado de deterioro y la composición petrográfica. Los resultados se presentan en la Tabla 2. Se trata de materiales bastante porosos ya que se llega a alcanzar el 45% de porosidad como en el caso de la muestra E1. Los valores de densidad real son característicos de estos tipos de materiales ricos en silicatos. La diferencia entre densidad real y aparente es generalmente más alta cuanto más porosas son las cerámicas. Las curvas de distribución de tamaño de poro de las muestras son mayoritariamente unimodales con un pico principal en torno a 1 mm (Figura 5). Las cerámicas con elevada porosidad (E1, E5, E7 y E10) muestran los valores más altos de superficie específica (SSA, Tabla 2), mientras las de baja porosidad (E2 y E18), tienen valores relativamente más bajos. Los valores de superficie específica aumentan con el incremento de los poros más pequeños que son los más responsables en los procesos de alteración (1, 2). En efecto, los materiales cerámicos con alta porosidad y alto porcentaje de poros con radios por debajo de 2,5 μm son más susceptibles de deteriorarse, especialmente cuando están sometidos a procesos de hielo-deshielo y cristalización de sales (2, 4, 12). Algunas de las cerámicas más alteradas (E1, E5 y E7) muestran altos valores de área específica y bajos valores de radio de poro, mientras que la muestra en mejor estado de conservación, E2, presenta el valor más bajo de porosidad y el pico de la curva porométrica más desplazado hacia tamaños de poros más altos.

Se suele asumir que la porosidad de un material cerámico disminuye al incrementar la temperatura de cocción debido al aumento de la sinterización (1, 2, 4, 24, 32). Sin embargo, no se trata de una regla general, ya que también la composición mineralógica condiciona fuertemente

3.4. Pore system characterization

MIP analysis was carried out on eight samples selected on the basis of different ceramic typologies, the degree of decay and petrographic composition. The results are listed in Table 2. These materials are quite porous as shown by Sample E1, which reaches porosity levels of 45%. The real density values are characteristic of these types of material rich in silicates. The difference between real and apparent densities generally increases, the more porous the ceramics are. Pore size distribution curves for the samples are mostly unimodal with a maximum peak at around 1 mm (Figure 5). Ceramics with higher porosity (E1, E5, E7 and E10) show higher specific surface area (SSA, Table 2) values, while those with low porosity (E2 and E18) have relatively lower values. Specific surface area values increase in line with the number of smallest pores, which are the most important in decay processes (1, 2). In fact, ceramic materials with a high porosity and a high percentage of pores with radii of less than 2.5 μm are more prone to decay, especially when they are subjected to freeze-thaw and salt crystallization processes (2, 4, 12). Some of the most damaged ceramics (E1, E5 and E7) show high specific surface area and low pore radius values, while the best preserved sample, E2, is characterized by the lowest porosity value and a porometric curve peak that tends toward higher pore radii.

It is generally assumed that the porosity of a ceramic material decreases as the firing temperature rises, due to increased sintering (1, 2, 4, 24, 32). However, this is not a general rule, as the mineralogical composition also has a strong influence on porosity (1, 2, 24). Calcite, in

Tabla 2 / Table 2
Parámetros porométricos de los materiales cerámicos que están divididos en Grupos A, B y C definidos en el texto.
Se ha efectuado un análisis porométrico por muestra.
Porosimetric parameters of the ceramic materials divided into Groups A, B and C, as defined in the text.
One porometric analysis per sample has been carried out.

		SSA área específica superficial / specific surface area (m^2/g)	ρ_A densidad aparente / apparent density (g/cm^3)	ρ_R densidad real / real density (g/cm^3)	P porosidad abierta / open porosity (%)
A	E1	16.44	1.45	2.64	45.16
	E2	6.08	1.82	2.69	32.10
	E5	15.37	1.55	2.63	41.07
	E7	18.15	1.49	2.62	43.14
	E10	9.97	1.54	2.71	43.37
	E20	9.85	1.62	2.58	37.30
B	E18	2.36	1.47	2.29	35.68
C	E24	14.50	1.49	2.44	38.91

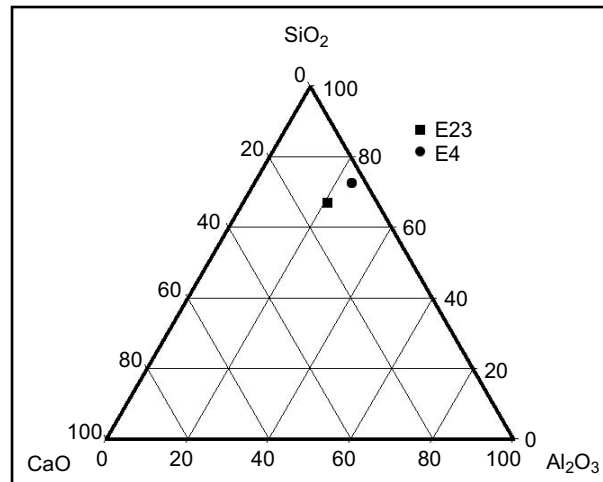


Figura 5. Diagrama ACS ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$) que muestra la composición química de las muestras E4 y E23.
Figure 5. ACS ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$) diagram showing the chemical composition of samples E4 and E23.

la porosidad (1, 2, 24). En particular, la calcita favorece un aumento de porosidad ya que a elevadas temperaturas se descompone liberando CO_2 , reacciona con los silicatos y suele dejar espacios vacíos donde estaban presentes los granos de calcita. Además, cuando los ladrillos están cocidos a temperaturas comprendidas entre 800 y 1000 °C, los carbonatos pueden facilitar el desarrollo de fisuras debido al fenómeno conocido como "rotura por caliche" (33). Por otra parte, la ausencia de carbonatos en las materias primas causa una progresiva reducción de la porosidad de la cerámica, por la coalescencia de los poros pequeños y disminución de la conexión entre los poros. Dado que las materias primas arcillosas utilizadas para fabricar las cerámicas de la iglesia poseen un bajo contenido en carbonatos, la porosidad debe estar directamente relacionada con la temperatura de cocción. De hecho, las muestras cocidas a una temperatura relativamente más baja (E1 y E10) muestran valores de porosidad más altos mientras las cocidas a temperatura más alta (E2, E5, E18 y E20) presentan valores más bajos (Tabla 2). Finalmente, la porosidad está relacionada, al menos en parte, con el grado de alteración de las muestras de la iglesia (evaluadas mediante observaciones al microscopio). La cerámica más alterada, E1, muestra los valores más altos de porosidad mientras la de mejor estado, E2, posee el valor más bajo.

Es interesante la buena comparación entre los valores de porosidad, distribución de tamaño de poro y temperaturas de cocción de las muestras estudiadas, y los de ladrillos de épocas romana y medieval procedentes de otros monumentos (1, 34) y también de ladrillos cocidos en laboratorio a temperaturas comprendidas entre 800 y 900 °C (2); esta similitud podría confirmar la temperatura de cocción de las cerámicas de la iglesia previamente sugerida. La porosimetría de mercurio, así como los estudios mineralógicos y texturales, ha revelado la presencia de muestras anómalas. En particular, E18 es la única cerámica con una clara distribución bimodal del

particular, leads to an increase in porosity because at high temperatures it decomposes by releasing CO_2 , it reacts with silicates and usually leaves empty spaces where calcite grains were present. Moreover, when the bricks are fired at temperatures of between 800 and 1000 °C, carbonates can cause fissures to develop due to a phenomenon known as "lime blowing" (33). Conversely, the absence of carbonates in the raw materials causes a progressive reduction of ceramic porosity, because of the coalescence of small pores and a decrease in pore interconnection. Given that the clayey raw materials used to produce the ceramics used in the church have only low amounts of carbonates, the porosity must be directly related to the firing temperature. As a matter of fact, the samples fired at relatively lower temperature (E1 and E10) show high porosity values, while those fired at higher temperature (E2, E5, E18 and E20) show lower values (Table 2). Finally, porosity is related, at least partly, to the degree of decay of the samples from the church (measured using microscopic observations). The most damaged ceramic, E1, shows the highest porosity values, while the best preserved sample, E2, shows the lowest.

It is interesting that the samples we studied show similar results for porosity, pore size distribution and firing temperatures as the bricks from Roman and Mediaeval monuments (1, 34) as well as bricks fired in the laboratory at temperatures of between 800 and 900 °C (2); this similarity is an additional confirmation of the firing temperature for the samples from the church, proposed above. Mercury porosimetry, like mineralogical and textural studies, revealed the presence of anomalous samples. In particular, E18 is the only ceramic with clear bimodal distribution of the pore access size. The layer of paint detected on its surface

tamaño de acceso de poro. La capa de pintura detectada en su superficie puede haber modificado la curva porométrica sellando parte de los poros y disminuido su área superficial (Tabla 2). La muestra E2, que hemos considerado una sustitución de un ángel sobre la base del análisis mineralógico, difiere de las otras muestras por su valor más bajo de porosidad y la posición del pico hacia radios de acceso más altos (1,5 μm). Estos aspectos indican que esta muestra fue cocida a elevada temperatura, dado que la porosidad suele disminuir mientras que el tamaño de los poros aumenta por la coalescencia de los poros pequeños.

3.5. Procedencia de las materias primas y procesos de manufactura

No es siempre fácil averiguar la procedencia de las materias primas utilizadas en la industria cerámica. Los ladrillos en la antigüedad han sido producidos utilizando generalmente materias primas que se encontraban cerca de las obras a construir, por obvias razones de transporte y costes (5, 8, 9, 35, 36). No obstante, en algunos casos los ladrillos procedían de áreas muy lejanas de la ubicación del edificio. Por ejemplo en Irlanda los ladrillos eran frecuentemente importados de Gran Bretaña y Holanda y viajaban como lastre de barco (9). Podía también ocurrir que la geología del área alrededor del edificio mostrara notables variaciones y las materias primas eran, por tanto, diferentes (35). Finalmente, debemos tener en cuenta también que los artesanos modificaban con frecuencia la textura originaria y la composición mineralógica de las materias primas añadiendo aditivos para mejorar la calidad de las cerámicas.

En este trabajo se ha intentado evaluar la procedencia de las materias primas y el proceso de manufactura comparando la composición de los materiales cerámicos con las litologías aflorantes alrededor de Pavía y con ladrillos de otros monumentos de la ciudad. Entre estos últimos cabe citar las antiguas murallas de defensa de la ciudad de edad Romana y del periodo en el cual la ciudad estuvo gobernada por los españoles (5), los ladrillos de edad Romana procedente de la Torre Cívica de Pavía (10) y otros materiales cerámicos romanos cerca de Pavía (21). La región en los alrededores de Pavía puede ser dividida en dos áreas, Lomellina en el Norte y Oltrepo Pavese en el Sur. En Lomellina y los campos próximos a Pavía se encuentran suelos arenosos o arenosos-limosos de origen fluvial o fluvio-glacial, caracterizados por altos contenidos en cuarzo, plagioclasa y clorita mientras que calcita, dolomita y minerales arcillosos hinchables están casi ausentes (21, 23). Los suelos del Oltrepo Pavese son más arcillosos y la composición mineralógica difiere de la de Lomellina por la notable presencia de esmectita, calcita y, en algunos casos, de serpentinita (21, 22). El Oltrepo Pavese ha sido siempre un área importante para la producción cerámica.

may have modified the porometric curve by filling part of the pores and reduced its surface area (Table 2). Sample E2, which textural analysis suggests is a replacement of an angel, stands out from the other samples because it has the lowest porosity value and the peak tends to higher access radii (1.5 μm). These features indicate that this sample was fired at a high temperature, as porosity usually decreases as pore size increases, due to the coalescence of small pores.

3.5. Provenance of raw materials and manufacturing process

It is not always easy to discover the provenance of the raw materials used in the ceramics industry. Since ancient times, bricks have generally been produced using raw materials found close to the building site, for obvious transport and cost reasons (5, 8, 9, 35, 36). In some cases, however, they were brought from areas a long way away from the building. In Ireland for instance bricks were frequently imported from Great Britain and the Netherlands and travelled as ship's ballast (9). It was also possible that the geology of the area around the site of building varied a great deal and the raw materials were therefore different (35). Lastly, we must also take into account that the craftsmen frequently altered the original texture and mineralogical composition of the raw materials by using additives to improve the quality of the ceramics.

In this work we have tried to ascertain the provenance of the raw materials and the manufacturing process used by comparing the composition of the ceramic materials with the lithologies appearing around Pavia and with bricks used in other monuments in the city. The latter includes the bricks from the city's ancient defensive walls, which date from both the Roman era and the period in which the city was ruled by Spain (5), the Roman bricks from the Torre Civica (i.e., Civic Tower) of Pavia (10) and other Roman ceramic materials from the surrounding area (21). The region around Pavia can be divided into two areas, the Lomellina in the North and the Oltrepo Pavese in the South. In the Lomellina area and in the fields close to Pavia sandy or sandy-silt soils of fluvial or glaciofluvial origin predominate. These are characterized by a high content of quartz, plagioclase and chlorite, while calcite, dolomite and swelling clay minerals are almost absent (21, 23). The Oltrepo Pavese soils are more clayey and their mineralogical composition differs from those of Lomellina, due to the significant presence of smectite, calcite and, in some cases, serpentinite (21, 22). Oltrepo Pavese has always been an important area for ceramic production.

Los análisis mineralógicos y químicos han indicado que el material original utilizado en la producción de las cerámicas de la iglesia estudiada contenía pocos carbonatos lo que sugiere que la materia prima arcillosa no procede del Oltrepo Pavese sino que fue muestreada en las proximidades de Pavía.

La composición mineralógica y textural de las cerámicas de la iglesia presenta fuertes similitudes con la de los ladrillos de edad romana procedentes de la muralla y de la Torre Cívica de Pavía (5, 10) y de artefactos romanos de los alrededores de Pavía (21). Por otra parte, difieren de los ladrillos de la muralla española de Pavía (5), porque estos últimos tienen alto contenido en calcita primaria y están ausentes las fases de neoformación, indicando que fueron cocidos a temperaturas más bajas (no más de 750 °C). Probablemente, durante la "Edad Española", los artesanos añadieron calcita o margas a las materias primas, para conferir colores más claros a las cerámicas y alcanzar la sinterización a temperaturas más bajas (24). Carbonatos de origen primaria no han sido detectados en las cerámicas de la iglesia de Santa Maria del Carmine debido a las temperaturas de cocción más altas. Es, por tanto, interesante observar cómo los artesanos que prepararon los ladrillos de la iglesia utilizaron una manufactura típica de los romanos y no de los españoles, que gobernaron esta parte de Italia poco después de la construcción de la iglesia, en los siglos XVI y XVII. Dado que los materiales estudiados están generalmente bien clasificados, y composicional y texturalmente bastante homogéneos, las materias primas utilizadas en la producción de los ladrillos fueron preparadas con esmero. La terracota fue preparada con materias primas aún más seleccionadas que las utilizadas para los ladrillos.

En cuanto a las técnicas de cocción, los ladrillos en la antigüedad venían generalmente cocidos en hornos abiertos, que es el método más antiguo, o en hornos cerrados. El tipo de atmosfera de los hornos, oxidante o reductora, depende del método de cocción y puede ser averiguado estudiando algunas características de la cerámica, como, por ejemplo, su color. De acuerdo con Tite (26), Pavía (9) y Pavía y Roundtree (36), en el caso de cocción en un horno cerrado las variaciones de temperatura son limitadas, la cocción es lenta, los valores máximos de cocción están generalmente comprendidos entre 750 y 950 °C y la atmosfera es oxidante. Por otra parte, las condiciones reductoras son típicas de los hornos abiertos donde las cerámicas están en contacto con el combustible y la atmosfera puede variar, siendo expuesta a las variaciones meteorológicas. Nuestro material cerámico está caracterizado por colores rojo y naranja y la constante presencia de hematites. Estos aspectos indican una permanente condición oxidante, típica de una cocción en horno cerrado. Además, la cocción en horno abierto puede inducir la aparición de defectos típicos como el corazón negro o marcas de reducción (36). Su ausencia en nuestras

Mineralogical and chemical analyses highlighted that the original raw material used to produce the ceramics of the investigated church contained low amount of carbonates, which suggests that the clayey raw material did not come from Oltrepo Pavese, and was in fact quarried near Pavia.

The mineralogical and textural composition of the ceramics of the church shows strong similarities with that of the Roman bricks from the city walls and the Torre Civica (5, 10), and Roman artefacts discovered near Pavia (21). They are however different from the bricks in the Spanish walls of Pavia (5), because the latter have a high primary calcite content and no newly formed phases, which indicates that they were fired at lower temperatures (up to 750 °C). During the "Spanish Era", the craftsmen probably added calcite or marl to the raw materials, in order to lighten the colour of the ceramics and to reach sinterization at lower temperatures (24). Primary carbonates were not detected in the ceramics of the church of Santa Maria del Carmine because of the high firing temperatures used. It is, therefore, interesting to note that the craftsmen that prepared the bricks for the church used a manufacturing process that followed Roman lines and was quite different from that used by the Spanish, who ruled this part of Italy, in the 16th and 17th centuries, shortly after the construction of the church. The fact that the materials we studied are generally well sorted and compositionally and texturally quite homogeneous indicates that the raw materials used in brick production were prepared with considerable care. The raw materials used to make terracotta were even more carefully selected.

As regards firing techniques, bricks in ancient times were generally fired in clamps (open fires), the oldest method, or in kilns (closed fires). The particular atmosphere of the kiln, either oxidizing or reducing, depended on the method of firing and can be established by studying certain characteristics of the ceramic, such as its colour. According to Tite (26), Pavía (9) and Pavía & Roundtree (36), in the case of kiln firing variations in temperature are limited, firing is slow, the maximum firing values are generally between 750 and 950 °C and the atmosphere is oxidizing. Conversely, reducing conditions are typical of clamps, where the ceramics are in contact with fuel and the atmosphere can be variable, as a result of meteorological changes. Our ceramic material is characterized by red and orange colours and the constant presence of hematite. These features indicate a permanent oxidizing condition, typical of kiln firing. In addition, clamp firing may lead to the appearance of typical defects like black core or reducing marks (36). The fact that our samples have

muestras sugiere una vez más que las cerámicas fueron cocidas en hornos cerrados.

3.6. Productos de deterioro

Los productos de deterioro identificados en la fachada de la iglesia pertenecen a tres tipologías: pátina verde, pátina negra (es decir, costra negra) y eflorescencia blanca. La Figura 6 muestra las imágenes al FESEM y los análisis EDS y por DRX de estos productos (muestras E15, E19 y E21).

none of these defects suggests once again that the ceramics were fired in a kiln.

3.6. Decay products

Three types of decay product were identified on the façade of the church: green patina, black patina (i.e. black crust) and white efflorescence. Figure 6 shows FESEM images and the EDS and XRD analyses of these products (samples E15, E19 and E21).

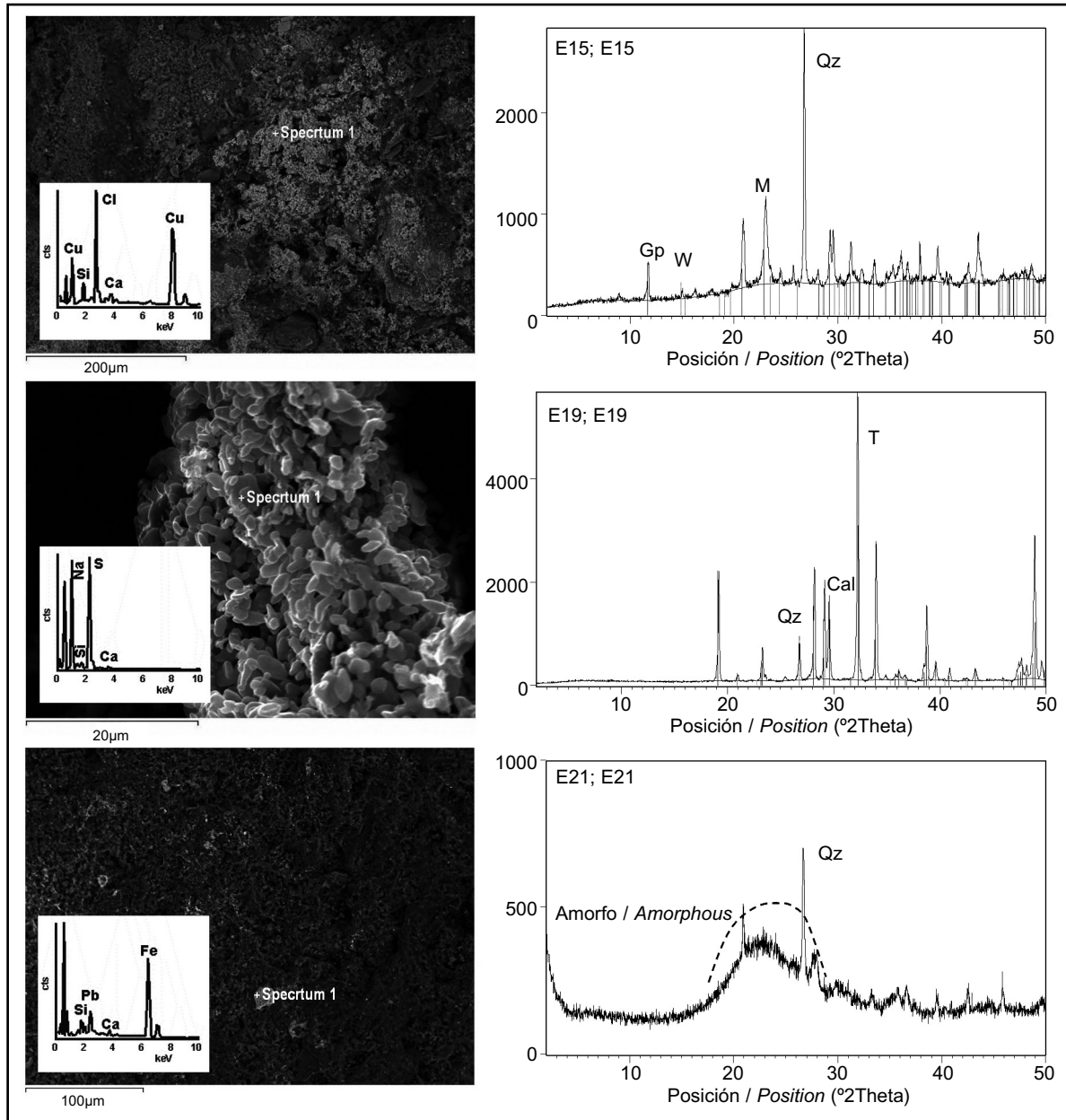


Figura 6. Imágenes al FESEM de productos de deterioro sobre la fachada de la iglesia. Se muestran los espectros EDS y difractogramas de DRX. a) pátina verde sobre la muestra E15; b) eflorescencia blanca sobre la muestra E19; c) costra negra sobre la muestra E21.

Leyenda: Qz = cuarzo; M = moolooita; Cal = calcita; Gp = yeso; T = thenardita; W = whewellita.

Figure 6. FESEM images of decay products on the façade of the church. EDS spectra and XRD diffractograms are shown. a) green patina on sample E15; b) white efflorescence on sample E19; c) black crust on sample E21. Legend: Qz = quartz; M = moolooite; Cal = calcite; Gp = gypsum; T = thenardite; W = whewellite.

Las pátinas verdes están mayoritariamente compuestas por moolooita ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), whewellita [$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$], cuarzo y mica (Figura 6a). El origen de la moolooita, un oxalato de cobre, puede ser atribuida a la degradación de un original pigmento de cobre. En particular los microanálisis EDS han evidenciado la presencia de Cu y Cl; esto podría sugerir que el pigmento aplicado fuera el "verde Brunswick", un pigmento verde compuesto de cloruro de cobre, que fue utilizado, también como antivegetativo, desde 1800 (37). Otra hipótesis es suponer que los elementos decorativos sobre los cuales se han encontrado las pátinas verdes fueron pintados con malaquita. Se sabe que este mineral puede alterarse en sulfatos y cloruro de cobre que, a su vez, pueden transformarse en moolooita (38). Por tanto, la identificación de la moolooita no puede ser interpretada como un nuevo producto de deterioro sino la transformación de un original elemento de protección (verde Brunswick) o decoración (malaquita). La formación de whewellita (un oxalato de calcio) está generalmente relacionada con los procesos de deposición y transformación de materia orgánica disuelta en agua. La materia orgánica puede derivar de los excrementos de animales como ratas o palomas, o de antiguos tratamientos utilizados para proteger o embellecer las superficies (39). El yeso se ha formado tras la precipitación de fluidos ricos en sulfatos en la superficie de la cerámica. Finalmente, el cuarzo y la mica pueden ser componentes de la cerámica o proceder del polvo acumulado en la superficie.

La eflorescencia blanca está compuesta por thenardita (Na_2SO_4) más cuarzo y ortoclasa (Figura 6b). La thenardita, un mineral muy común en las eflorescencias, se forma generalmente tras la circulación de fluidos sobresaturados en la pared de ladrillos y morteros (40). Las imágenes al FESEM muestran el desarrollo de cristales euhédricos de esta sal. La thenardita causa frecuentemente daños significativos en las piezas cerámicas porque se transforma tras el proceso de hidratación en mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) con un incremento de volumen de aproximadamente el 300%, generando así fuertes presiones en las piezas en las cuales cristaliza (40, 41).

Finalmente, los análisis de DRX sobre la costra negra no han revelado la presencia de fases cristalinas, pero el estudio por FESEM/EDS ha mostrado cantidades importantes de Fe y Pb, elementos relacionados con productos de combustión o con la contaminación producida por la oxidación de canaletas de hierro en la fachada (Figura 6c). Debe recordarse que la fachada de la iglesia se encuentra frente a una plaza en la cual hasta hace pocos años los vehículos podían circular y aparcar mientras que la ausencia de canaletas excluye otros posibles enriquecimientos en Fe y Pb. Parece por tanto ser que los contaminantes procedentes de los tubos de escape de los vehículos han sido los responsables del desarrollo de las costras negras.

Green patinas are mostly made up of moolooite ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), whewellite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), quartz and mica (Figure 6a). Moolooite, a copper oxalate, probably results from the decay of an original green copper pigment. In particular, EDS microanalyses highlighted the presence of Cu and Cl; this would suggest that the pigment applied was "Brunswick green", a green pigment made of copper chloride, that has also been used as an antifouling agent, since 1800 (37). Another hypothesis is that the decorative elements on which the green patinas were found had been painted with malachite. It is known that this mineral can convert into sulphates and copper chloride, which, in turn, can transform into moolooite (38). Moolooite is therefore the product of the transformation of an original protective (Brunswick green) or decorative element (malachite) and cannot be interpreted as a new decay product. The formation of whewellite (a calcium oxalate) is usually related to the processes of deposition and transformation of organic matter dissolved in water. This organic matter may come from the excrements of animals like rats or pigeons, or from products used in the past to protect or embellish surfaces (39). Gypsum was formed by the precipitation of fluids rich in sulphates on the surface of the ceramic. Lastly, quartz and mica may be components of the ceramic or may be contained in dust accumulated on the surface.

The white efflorescence is made up of thenardite (Na_2SO_4), plus quartz and orthoclase (Figure 6b). Thenardite, a very common mineral in efflorescences, usually forms through the circulation of oversaturated fluids in brick-and-mortar walls (40). FESEM images show the development of euhedral crystals of this salt. Thenardite frequently causes significant damage to ceramic pieces because it is transformed by hydration into mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) causing its volume to increase by about 300%, which exerts strong pressure on the pieces in which it crystallizes (40, 41).

Lastly, XRD analyses on black crust did not reveal the presence of crystalline phases, but FESEM/EDS investigation showed considerable amounts of Fe and Pb, elements that are often related to combustion products or to the contamination produced by the oxidation of iron drainpipes in the façade (Figure 6c). It must be remembered that the façade of the church is in a square in which until a few years ago cars could drive and park while the absence of drainpipes exclude other possible Fe and Pb enrichments. It seems likely therefore those pollutants from vehicle exhausts were responsible for the development of black crust.

4. CONCLUSIONES

La manera más adecuada de estudiar las cerámicas antiguas es efectuando un estudio integrado, usando diferentes técnicas analíticas que permitan evitar discrepancias en la interpretación de los resultados (6-8).

El estudio de las características composicionales y físicas de los materiales cerámicos procedentes de la fachada de la iglesia de Santa Maria del Carmine han sido muy útiles para obtener datos sobre su producción. En particular, esta investigación sugiere que la temperatura de cocción estuvo comprendida entre 800 y 900 °C y que las materias primas procedían de áreas locales (Lomellina) que eran pobres en carbonatos. Las materias primas utilizadas para moldear las cerámicas fueron preparadas con esmero, tamizándolas y añadiendo chamota para incrementar el porcentaje de degreasante. La cocción tuvo lugar en un horno cerrado y atmósfera oxidante. Los elementos decorativos (Grupos A y C) fueron preparados con materias primas más seleccionadas que las utilizadas para los ladrillos comunes (Grupo B). Debido a su correcta preparación, los materiales cerámicos han resultado ser homogéneos y caracterizados por un intenso y brillante color rojo, a veces acentuado por la aplicación de barniz rojo. Por primera vez se observa la aplicación de barnices ricos en óxidos de Fe en la superficie de algunos ladrillos (por ejemplo los que por algún defecto o por un alto contenido en carbonatos eran de color rojo más claro) para aumentar su tono rojo. Esta técnica, desconocida hasta el momento en otros monumentos, ha sido identificada gracias a los análisis llevados a cabo en este estudio y revela el posible secreto de los ladrillos "di parata" de Pavía. Es interesante observar que, en general, la producción de la cerámica fue similar a la utilizada por los romanos en los alrededores de Pavía. Las cerámicas muestran unos valores de porosidad variables, aunque generalmente altos, que dependen de la temperatura de cocción y del grado de deterioro que han sufrido. Los análisis han permitido, además, reconocer muestras anómalas que representan sustituciones o que han sufrido una fuerte alteración.

Las características de las materias primas y de las condiciones de cocción de las cerámicas antiguas, así como los valores de porosidad deben ser tenidos en cuenta en obras de reparación, sustitución o reconstrucción de los edificios antiguos. En efecto, los materiales cerámicos con elevada porosidad y alto porcentaje de poros con diámetros por debajo de 2 µm están más sujetos a los procesos de deterioro. Al contrario, una matriz vítrea mejora la resistencia del material al deterioro (3).

Las principales formas de deterioro encontradas en las cerámicas de la iglesia de Santa Maria del Carmine han sido las pátinas verdes, las eflorescencias blancas y las

4. CONCLUSIONS

The best way to investigate ancient ceramics is to adopt an integrated approach using different analytical techniques, as this helps to avoid discrepancies in the interpretation of results (6-8).

The study of the compositional and physical characteristics of the ceramic materials from the façade of the church of Santa Maria del Carmine enabled us to find out more about the way in which they were produced. In particular, our research suggests that the firing temperature ranged between 800 and 900 °C and that the raw materials were quarried from local areas (Lomellina) that were poor in carbonates. The raw materials used to mould the ceramics were prepared with care and sieved, and chamotte was added to increase the percentage of temper. The firing took place in a kiln and in an oxidizing atmosphere. The raw materials used to make the decorative elements (Groups A and C) were more carefully selected than those used for normal bricks (Group B). Because of this careful preparation, the resulting ceramics were homogeneous and characterized by an intense, bright red colour, which sometimes was enhanced with red varnish. For the first time, we observed that varnishes rich in Fe oxides had been applied to the surface of certain bricks (for example those which due to some defect or to a high carbonate content were a lighter shade of red) to enhance their red tone. This technique, hitherto unknown in other monuments, has been identified due to the analyses carried out in this study and may be the secret behind the "di parata" bricks of Pavia. It is interesting to observe that, in general, the ceramic production process was similar to that used by the Romans in the Pavia area. The ceramics show variable, but generally high, values of porosity that depend on the firing temperature and the degree of decay they have suffered. The analyses also allowed us to identify anomalous samples that were probably either replacement pieces or pieces that had suffered serious damage.

The characteristics of the raw materials, the firing conditions of old ceramics and the porosity values must all be taken into account in the repair, replacement or reconstruction of ancient buildings. In fact, ceramic materials with high porosity and a high percentage of pores with a diameter of less than 2 µm are worse affected by weathering processes. Conversely, a vitreous matrix enhances the resistance of the material to decay (3).

The main forms of decay affecting the ceramics of the church of Santa Maria del Carmine were green patinas, white efflorescences and black crusts, all of which have

costras negras, que tienen diferentes orígenes. Las pátinas verdes pueden interpretarse como un producto de transformación de un original tratamiento de protección (o antivegetativo) o decorativo (pintura). Las eflorescencias blancas están relacionadas con la interacción de las cerámicas y los morteros con las aguas circulantes. Por último, la presencia de costras negras se debe a la deposición de productos de combustión de los vehículos.

Otro factor muy importante en el deterioro del material cerámico de la iglesia, así como de otros monumentos de Pavía, es el clima de la región (5). Este es predominantemente pseudo-monzónico y caracterizado por fuerte lluvia en primavera y otoño y alta humedad especialmente en verano (hasta el 85-90%), niebla persistente durante el otoño y el invierno, mientras que la temperatura es baja durante el invierno y muy alta en verano. Tal clima ejerce un impacto importante en los materiales de construcción porosos como las cerámicas de la iglesia de Santa Maria del Carmine. En general, la buena calidad técnica de la cerámica ha permitido un mantenimiento y conservación del monumento satisfactorio. Durante los años 2008 y 2009 se ha realizado un trabajo de restauración de la fachada, incluyendo la limpieza de los ladrillos y la consolidación de todos los elementos decorativos; después de esta intervención la fachada ha vuelto a su antiguo esplendor.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a D. Baldi, párroco de la iglesia de Santa Maria del Carmine, al profesor G. Calvi y a la investigadora V. Palenzona por su colaboración en esta investigación y a Nigel Walkington por su asistencia en la traducción del texto. Este estudio ha sido financiado por el Grupo de Investigación RNM179 de la Junta de Andalucía y el Proyecto de Investigación MAT2008-06799-C03-03.

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Cardiano, P.; Ioppolo, S.; De Stefano, C.; Pettignano, A.; Sergi, S.; Piraino, P.: "Study and characterization of the ancient bricks of Monastery of San Filippo di Fragalà in Frazzanò (Sicily)", *Anal. Chim. Acta*, 519 (2004), pp. 103-111. doi:10.1016/j.aca.2004.05.042.
- (2) Cultrone, G.; Sebastián, E.; Elert, K.; De La Torre, M. J.; Cazalla, O.; Rodríguez-Navarro, C.: "Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24 (2004), pp. 547-564. doi:10.1016/S0955-2219(03)00249-8.
- (3) Elert, K.; Cultrone, G.; Rodríguez Navarro, C.; Sebastián Pardo, E.: "Durability of bricks used in the conservation of historic buildings-influence of composition and microstructure", *J. Cult. Heritage*, vol. 4 (2003), pp. 91-99. doi:10.1016/S1296-2074(03)00020-7.
- (4) Benavente, D.; Cultrone, G.; Gómez-Heras, M.: "The combined influence of mineralogical, hygric and thermal properties on the durability of porous building stones", *Eur. J. Miner.*, vol. 20 (2008), pp. 673-685. doi: 10.1127/0935-1221/2008/0020-1850.
- (5) Setti, M.; Nicola, C.; López-Galindo, A.; Lodola, S.; Maccabruni, C.; Veniale, F.: "Investigación arqueométrica de los ladrillos de las antiguas murallas defensivas de la ciudad de Pavía (norte de Italia)", *Mater. Construc.*, vol. 283 (2006), pp. 5-23. doi:10.3989/mc.2006.v56.i283.5.
- (6) Veniale, F.: "Modern techniques of analysis applied to ancient ceramics", Proc. Advanced Workshop ICOMOS-CE, "Analytical methodologies for the investigation of damaged stones", Pavia. [F. Veniale and U. Zezza (eds.)] (1990), pp. 1-45.
- (7) Veniale, F.: Raw materials and manufacturing processes in ancient ceramic artifacts, First European Workshop on Archaeological Ceramics, Rome (1994).
- (8) Velde, B.; Druc, I. C.: "Archaeological ceramic materials: origin and utilization", Springer (1999).

different origins. Green patinas can be interpreted as the product of the transformation of original protective (antifouling agents) or decorative treatments (paint). White efflorescences are related to the interaction of ceramics and mortars with permeating waters. Lastly, black crusts are created by the deposit of vehicle exhaust products.

Another important factor in the decay of the ceramic material in this church, and indeed in other monuments in Pavia, is the climate of the region (5). It is mainly pseudo-monsoonal and is characterized by heavy rainfall in the spring and autumn, high humidity, especially during the summer (up to 85-90%), and persistent fog during the autumn and winter. In addition, temperatures are low during the winter and very high in summer. This climate has a definite impact on porous building materials like the ceramics used in the church of Santa Maria del Carmine. In general, the good technical quality of the ceramic has enabled the monument to be maintained in a satisfactory state of conservation. Restoration work was carried out on the façade in 2008 and 2009. This included cleaning the bricks and consolidating all the decorative elements; after which the façade was returned to its original magnificent state.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to D. Baldi, provost of the Church of Santa Maria del Carmine, to Prof. G. Calvi and to Eng. V. Palenzona for their collaboration in this research and to Nigel Walkington for his assistance in translating the text. Financial support for this study was provided by the Research Group RNM179 of the Junta de Andalucía and the Research Project MAT2008-06799-C03-03.

- (9) Pavía, S.: "The determination of brick provenance and technology using analytical techniques from the physical sciences", *Archaeometry*, vol. 48 (2006), pp. 201-218. doi:10.1111/j.1475-4754.2006.00251.x.
- (10) Pearce, M.; Meloni, S.; Setti, M.; Genova, N.; Oddone, M.; Muggia, A.: "A multidisciplinary investigation of Roman bricks from the Torre Civica of Pavia (NW Italy)", *Sci. Tech. Cultural Heritage*, vol. 5 (1996), pp. 19-27.
- (11) Maggetti, M.: "Mineralogical and petrographical methods for the study of ancient pottery", in: First European Workshop on Archaeological Ceramics, Rome, pp. 23-35 (1994).
- (12) Maage, M.: "Frost resistance and pore size distribution in bricks", *Mater. Struc.*, 1984, pp. 345-350.
- (13) Cultrone, G.; de la Torre, M. J.; Sebastián, E.: "Evaluación de la durabilidad de ladrillos mediante técnicas destructivas (TD) y no-destructivas (TND)", *Mater. Construc.*, vol. 53 (2003), pp. 41-59.
- (14) Erba, L.: *Le Chiese di Pavia – Santa Maria del Carmine*, p.19, Tipografia Commerciale Pavese, 2001.
- (15) Gianani, F.: *Il Carmine di Pavia: storia e guida del monumento*, pp. 9-41 (1962).
- (16) "Munsell's Rock Color Chart" (2nd printing), Geol. Soc. Amer. (1951).
- (17) Culliti, B. D.: *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley, Reading, MA (1956).
- (18) Rodríguez Gallego, M.; Martín-Pozas, J. M.; Martín Vivaldi, J. L.: "Análisis cuantitativo de filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X: influencia de las sustituciones isomórficas y cristalinidad", *Anu. Real Soc. Esp. Fis. Qui.*, vol. 65 (1968), pp. 25-29.
- (19) Kempe, D. R. C.; Harvey, A. P.: "The petrology of archaeological artifact". Claredon (1983).
- (20) Rodríguez Navarro, C.; Cultrone, G.; Sánchez Navas, A.; Sebastián, E.: "TEM study of mullite growth after muscovite breakdown", *American Mineralogist*, vol. 88 (2003), pp. 713-724.
- (21) Cairo, A.; Meloni, S.; Messiga, B.; Oddone, M.; Riccardi, M. P.: "Manufacturing of roman ceramic artefacts in Po River plane: a multianalytical approach", *Revue d'Archeometrie*, vol. 26 (2002), pp. 23-31.
- (22) *Catalogo delle Argille in Italia: Edited by S. Fiore, AIPEA, Incontri Scientifici IV (2002)*, 226 pp.
- (23) Caucia, F.; Marinoni, L.: "Composizione mineralogica e granulometrica dei terreni delle risaie del Pavese e del Novarese (mineralogical and grain size composition of the rice-field soils of Pavia and Novara)", *Micro* (2004), pp. 13-24.
- (24) Cultrone, G.; Rodríguez-Navarro, C.; Sebastián, E.; Cazalla, O.; De La Torre, M. J.: "Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing", *Eur. J. Miner.*, vol. 13 (2001), pp. 621-634. doi:10.1127/0935-1221/2001/0013-0621.
- (25) Duminuco, P.; Messiga, B.; Riccardi, M. P.: "Firing process of natural clays. Some microtextures and related phase compositions", *Thermochimica Acta*, vol. 321 (1998), pp. 185-190. doi:10.1016/S0040-6031(98)00458-4.
- (26) Tite, M. S.: "Firing temperature determinations. How and why?", KVHAA Konf., Stockholm, 34 (1995), pp. 37-42.
- (27) Letsch, J.; Noll, W.: "Phasenbildung in einigen keramischen Teilsystemen bei 600-1000°C in Abhängigkeit von Sauerstoffugazität". *Ceramic Forum Int. Ber. dtsch. keram. Ges.*, 60, Helf 7 (1983).
- (28) Evans, J. L.; White, J.: "Further studies of the thermal decomposition of clays", *Trans. British Ceramic Soc.*, vol. 57 (1958), pp. 298.
- (29) Guggenheim, S.; Chang, Y. H.; Koster Van Groos, A. F.: "Muscovite dehydroxylation: high-temperature studies", *Am. Mineral.*, vol. 72 (1987), pp. 537-550.
- (30) Boynton, R. S.; *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*, 2nd Ed., Wiley, New York, 1980.
- (31) Tite, M. S.: "The impact of electron microscopy on ceramic studies", *Proc. Brit. Acad.*, vol. 77 (1992), pp. 111-131.
- (32) Delbrouck, O.; Janssen, J.; Ottenburgs, R.; Van Oyen, P.; Viaene, W.: "Evolution of porosity in extruded stoneware as a function of firing temperature", *Appl. Clay Sci.*, vol. 8 (1993), pp. 187-192. doi:10.1016/0169-1317(93)90036-Z.
- (33) Laird, R. T.; Worcesterster, M.: "The inhibiting of lime blowing", *Tran. Brit. Ceram. Soc.*, vol. 55 (1956), pp. 545-563.
- (34) Özkaya, Ö.; Böke, H.: "Properties of Roman bricks and mortars used in Serapis Temple in the city of Pergamon", *Materials Characterization*, vol. 60 (2009), pp. 995-1000. doi:10.1016/j.matchar.2009.04.003.
- (35) Miriello, D.; Crisci, G. M.: "Mixing and provenance of raw materials in the bricks from the Svevian castle of Rocca Imperiale (North Calabria, Italy)", *Eur. J. Miner.*, vol. 19 (2007), pp. 137-144. doi: 10.1127/0935-1221/2007/0019-0137.
- (36) Pavía, S.; Roundtree, S.: "An investigation into Irish historical ceramics: the brick of Arch Hall, Wilkinstown, Co. Meath", *Proceedings of the Royal Irish Academy*, 105C (6) (2005), pp. 221-242.
- (37) Montagna, G.: *I pigmenti. Prontuario per l'arte e il restauro*, Nardini Editore, Fiesole (FI) (1993).
- (38) Castro, K.; Sarmiento, A.; Martínez-Arkarazo, I.; Madariaga, J. M.; Fernández, L. A.: "Green copper pigments biodegradation in cultural heritage: from malachite to moolooite, thermodynamic modelling, X-ray fluorescence, and Raman evidence", *Anal. Chem.*, vol. 80 (2008), pp. 4103-4110.
- (39) Maravelaki-Kalaitzaki, P.: "Black crusts and patinas on Pentelic marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): characterization and origin", *Anal. Chim. Acta*, vol. 532 (2005), pp. 187-198. doi:10.1016/j.aca.2004.10.065.
- (40) Rodríguez Navarro, C.; Doehne, E.; Sebastián, E.: "How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials", *Cem. Concr. Res.*, vol. 30 (2000), pp. 1527-1534. doi:10.1016/S0008-8846(00)00381-1.
- (41) Winkler, E. M.; Singer, P. C.: "Crystallization pressure of salt stone and concrete", *Geol. Soc. Amer. Bull.*, vol. 83 (1972), pp. 3509-3514.
- (42) Whitney, D. L.; Evans, B. W.: "Abbreviations for names of rock-forming minerals". *Am. Mineral.*, vol. 95 (2010), pp. 185-187. doi:10.2138/am.20100.3371.

* * *